N°d'ordre NNT : 2016LYSE1106

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 52
(Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique de Lyon)

Spécialité de doctorat : **Physique**

Soutenue publiquement le 11/07/2016, par :
Adrien Girard

Etude du confinement acoustique dans des nano-structures métalliques et semiconductrices par diffusion Raman basse fréquence.

Devant le jury composé de :

Courty, Alexa, Professeur des universités Université Paris VI	Rapporteur
Mattarelli, Maurizio, Maîtres de conférences Université de Perugia (Italie)	Rapporteur
Dubertret, Benoit, Directeur de recherche Université Pierre et Marie Curie	Examinateur
Vanel, Loïc, Professeur des universités Université Lyon 1	Examinateur
Mermet, Alain, Professeur des universités Université Lyon 1	Directeur de thèse
Margueritat, Jérémie, Chercheur CNRS, Institut Lumière Matière	Co-directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur Frédéric FLEURY**
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
Directeur Général des Services	M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Résumé de la thèse :

Les spectroscopies de diffusion inélastique de la lumière (Raman/Brillouin) sont un outil versatile qui permet d'étudier les phonons thermiques de la matière à différentes échelles. En particulier, lorsque le milieu possède une nano-structuration, un phénomène de résonance mécanique nait du confinement des phonons dont la longueur d'onde correspond au critère $\lambda = 2L$, où L est la longueur de confinement. Ces résonances ont été jusque-là majoritairement caractérisées dans le cas de nanoparticules sphériques (aussi appelées modes de Lamb pour un confinement 3D), mais les expériences de diffusion inélastique restent malgré tout peu sensibles aux effets d'interaction entre les résonateurs. Cette thèse est donc dédiée à l'étude de ces effets d'interaction depuis le cas simple d'un dimère de nanoparticules métalliques couplées d'un point de vue plasmonique et mécanique, jusqu'à une assemblée désorganisée de N nanoparticules d'oxydes (dans le cas de TiO_2 et ZrO_2). Dans le cas de dimères métalliques, l'excitation résonante du plasmon longitudinal résulte en une forte exaltation de la diffusion par les modes de vibration dipolaires hybridés, ainsi que par des modes de vibration de plus haut moment angulaire. Le Raman résonant est également mis à profit pour l'étude d'autres géométries de confinement telles que des nanoplaquettes semi-conductrices colloidales de CdS et CdSe. Il est montré que le mode de respiration des nanoplaquettes est sensible à la masse moléculaire du manteau organique recouvrant la surface, ouvrant la voie à des applications en termes de nanobalances basées sur les vibrations acoustiques de nano-objets.

Remerciements

Mes premiers remerciements vont naturellement à mes deux directeurs de recherche, Alain et Jérémie. Leur complémentarité et leur rigueur scientifique ont constitué un cadre de recherche que j'ai particulièrement apprécié, en plus de leurs qualités personnelles qui ont rendu la tâche agréable et conviviale. Merci de votre confiance mais aussi de votre patience. Je remercie également tous les membres de l'équipe soprano pour m'avoir accueilli, et pour la chaleureuse ambiance de travail. Je remercie particulièrement mes deux derniers co-bureaux Antoine et Elodie, pour cette dernière année passée ensemble et pour la bonne humeur au bureau. Merci également aux post docs présents dans l'équipe pendant ma thèse, hélène pour la partie chimie et Manon aussi. Je me souviendrais avec plaisir des moments passés ensemble en dehors du labo, pour beaucoup au King Kong.

Je remercie mes deux rapporteurs, Alexa Courty et Maurizio Mattarelli d'avoir accepté de référer cette thèse mais aussi les autres membres de mon jury Benoit Dubertret et Loic Vanel pour le temps qu'ils ont passé à lire mes travaux de thèse.

Je remercie les autres doctorants du laboratoire pour les bons moments passés ensembles. Je pense aussi à ceux de la génération « d'avant », notamment le trio Antoine, Nora, Julien pour les repas de midi qu'on a partagé et les discussions philosophiques (parfois continuées par mail dans l'après-midi). En particulier je suis très content d'avoir partagé avec julien le bureau au début de la thèse. On a formé un bon duo, merci pour ces moments passés ensembles. Je pense également à Emeric, Guillaume, ceux « d'en face » : Anne-laure, Rémi, Alex. Evidement un grand merci aux deux autres membres de la colloc', Nico et Julien pour les moments passés ensemble tant au labo qu'à la maison, sans oublier mélina et angélique. Les sessions week-end tous les 6 ont permis de bien déconnecter des semaines ardues.

Je remercie vivement tous les membres de l'équipe Ag nano avec qui j'ai passé du temps au cours ces dernières années. En particulier merci à Emmanuel pour les (nombreuses) séances de microscopie, Christophe, Alexis et Marie Ange pour le temps passé en SMS (et à la machine à café), Jean pour nos nombreuses discussions, Mike y Pablo por supuesto.

Je tiens à remercier tous les chercheurs avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer et discuter durant ma thèse. Je pense à Denis, merci pour les discutions et les moments partagés toujours très conviviaux. Un grand merci à Aurélien pour m'avoir initié aux éléments finis (et aussi Paolo pour la bonne ambiance dans le bureau). J'ai pris beaucoup de plaisir dans cette partie du projet, et je me souviendrais agréablement des moments passés chez les FemtoNano. Je remercie également Lucien pour m'avoir accueilli à Dijon, mais aussi pour avoir activement participé à mon projet de thèse, toujours ouvert à la discussion. Merci à Alexa pour les moments passés à l'ESRF mais aussi pour avoir accepté de rapporter cette thèse malgré les délais. Merci à Loic Vanel pour m'avoir aidé à débloquer « in-extremis » la thématique des nanopoudres qui trainait dans les tiroirs depuis bien des années.

Je remercie l'ensemble de l'équipe d'enseignement au sein de laquelle j'ai effectué mon monitorat. La bonne ambiance dans l'équipe et l'excellente organisation de l'UE gérée par Corinne et Jean-Michel ont fait de ces trois années d'enseignement une expérience à laquelle j'ai pris beaucoup de plaisir.

Pour finir, des remerciements tout particuliers vont à ma famille qui m'a soutenu et m'a permis d'en arriver là aujourd'hui. Je pense en particulier à mes parents qui m'ont toujours poussé à continuer les études et ont toujours été là pour moi, mais aussi à ma sœur manon et ma mamie qui nous a quitté. Enfin mes derniers remerciements vont à Rosa, qui a partagé avec moi cette aventure au quotidien. Merci de ton amour et de ta patience, te vull molt.

Table des matières

1 Introduction **1**

2 Propriétés vibrationnelles d'objets nanométriques **5**
2.1 Vibrations d'un cristal 5
2.2 Confinement de la vibration dans un nano-objet 7
2.2.1 Confinement dans une nanoparticule sphérique 7
2.2.2 Confinement dans un objet bidimensionnel 11
2.3 Facteurs environnementaux 12
2.4 Spectroscopies vibrationnelles de nano-objets 14
2.4.1 Principe 14
2.4.2 Diffusions Raman et Brillouin 17
Diffusion Raman 17
Diffusion Brillouin 18
Nuance Raman/Brillouin 20
2.5 Diffusion Raman par des modes de Lamb $\ell > 2$ 21
2.6 Diffusion Raman résonante par une petite nanoparticule métallique . . . 24
2.6.1 Résonance optique d'une nanoparticule métallique 24
La fonction diélectrique d'un métal massif 24
La résonance du plasmon de surface 25
2.6.2 Diffusion Raman résonante 26
2.7 Conclusion 27

3 Outils expérimentaux Raman et Brillouin **29**
3.1 Spectrométrie Raman 29
3.1.1 Quintuple monochromateur : le Dilor Z40 29
3.1.2 Le Labram HR Evolution 30
3.2 Spectrométrie Brillouin 31
3.2.1 Tandem Fabry Pérot 32
3.2.2 Dispositif expérimental complet : micro-Brillouin confocal couplé à la spectrométrie d'absorption 33
3.3 Propriétés optiques de nanoparticules uniques : spectroscopie à modulation spatiale 35
3.4 Conclusion 37

4 Diffusion Raman basse fréquence par des nanoplaquettes semiconductrices 39
4.1 Diffusion Raman résonante par des nanoplaquettes semiconductrices . . 40
4.1.1 Propriétés optiques - Confinement de l'exciton 40
4.1.2 Choix de la longueur d'onde d'excitation Raman 41
4.2 Effet nanobalance sur les résonances acoustiques de nanoplaquettes . . . 43
4.3 Vibrations acoustiques des nanoplaquettes sous pression 43
4.3.1 Résultats expérimentaux 52
4.3.2 Interprétation des résultats 54
Estimation de la dépendance en pression pour une plaquette libre 54
Discussion 55
4.4 Conclusion 58

5 Hybridation acoustique de nanoparticules métalliques 59
5.1 Résonances optiques de nanoparticules métalliques couplées 60
5.2 Hybridation acoustique de dimères d'or 61
5.3 Effets du couplage à l'échelle de nanodimères uniques. 80
5.3.1 Principe de la mesure corrélée Raman - SMS sur objet unique . . 80
5.3.2 Caractéristiques des dimères étudiés 82
5.3.3 Caractérisation optique - spectroscopie SMS 82
5.3.4 Caractérisation vibrationnelle - spectrométrie Raman basse fréquence 84
5.4 Paramètres gouvernant l'hybridation 86
5.5 Exaltation des modes de haut moment angulaire 88
5.6 Conclusion 92

6 Propagation acoustique dans des nanopoudres d'oxyde sous pression 93
6.1 Propriétés élastiques d'un assemblage désordonné 94
6.1.1 Théorie de Hertz-Mindlin 94
6.1.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux de la littérature . 95
6.1.3 Utilisation de la spectrométrie Brillouin 96
6.2 Résultats expérimentaux sur les nanopoudres d'oxyde 97
6.2.1 Présentation des échantillons 97
6.2.2 Mesures Brillouin 98
6.2.3 Confrontation avec la théorie de Hertz-Mindlin 100
Estimation des constantes élastiques des poudres 100
Discussion sur le facteur β des poudres 103
6.2.4 Vers un modèle coeur-coquille 106
6.3 Conclusion 107

7 Conclusion Générale et perspectives 109

A Article sur les vibrations de nanoparticules de TiO_2 sous pression 113

B Fonctionnement du Tandem Fabry-Pérot **121**
B.1 Propriétés d'un interféromètre type Fabry-Pérot 121
B.2 Principe du tandem 123

C Mesures de diffraction sous pression des nanoplaquettes de CdS **127**

Chapitre 1

Introduction

Les propriétés élastiques de la matière sont décrites d'un point de vue macroscopique avec un modèle de milieu continu, pouvant accommoder la propagation d'ondes acoustiques longitudinales et transverses avec une longueur d'onde λ. Ce cas de figure est schématisé dans la figure 1.1.A1 lorsque le milieu est un cristal de grandes dimensions devant λ. En revanche lorsque le milieu devient "discret", c'est à dire que la matière possède une structuration de dimension D = $\lambda/2$, des phénomènes de résonance apparaissent en raison de la localisation de l'énergie vibrationnelle. Ces modes de résonance, parfois aussi appelés modes de Lamb, peuvent être interprétés comme des ondes stationnaires suivant la direction de confinement, et ont attiré beaucoup d'attention ces dernières décennies pour leurs applications en terme de nanorésonateurs acoustiques.

D'un point de vue général, la fréquence de résonance ν_{res} pour la n^{eme} harmonique d'un résonateur acoustique de dimension D est donnée en première approximation par le rapport de la vitesse acoustique du matériau v sur la dimension du confinement D :

$$\nu_{res} \approx n\frac{\mathrm{v}}{D} \tag{1.1}$$

Si l'objet résonant est une corde de longueur L, les modes stationnaires sont obtenus en remplaçant D = 2L dans la relation 1.1, et les fréquences sont typiquement de l'ordre du kHz (v = 1000m.s^{-1}, L= 1 m). En revanche si l'objet résonant possède des dimensions nanométriques, il devient possible d'atteindre des fréquences de résonance de l'ordre du GHz/THz (v = 1000m.s^{-1}, L= 1-100 nm). Les modes acoustiques résonants GHz/THz de nano-structures sont communément étudiés par spectroscopie pompe-sonde [1, 2, 3] ou Raman basse fréquence [4, 5, 6]. En ce qui concerne les expériences Raman, les travaux antécédents ont occulté les effets de couplage parce qu'ils ne se manifestaient pas de manière flagrante sur les modes de Lamb habituellement détectés (sauf dans le cas de la cohérence vibrationnelle dans des assemblées supracristallines [4]). Ces travaux qui concernent principalement les vibrations acoustiques localisées de nano-objets isolés ont contribué à comprendre notamment les effets relatifs à leur cristallinité [6, 7], leur taille [8] leur forme [9, 10] ainsi qu'à leur milieu environnant dans le cas d'un enchâssement en matrice [11, 12]. D'un point de vue général,

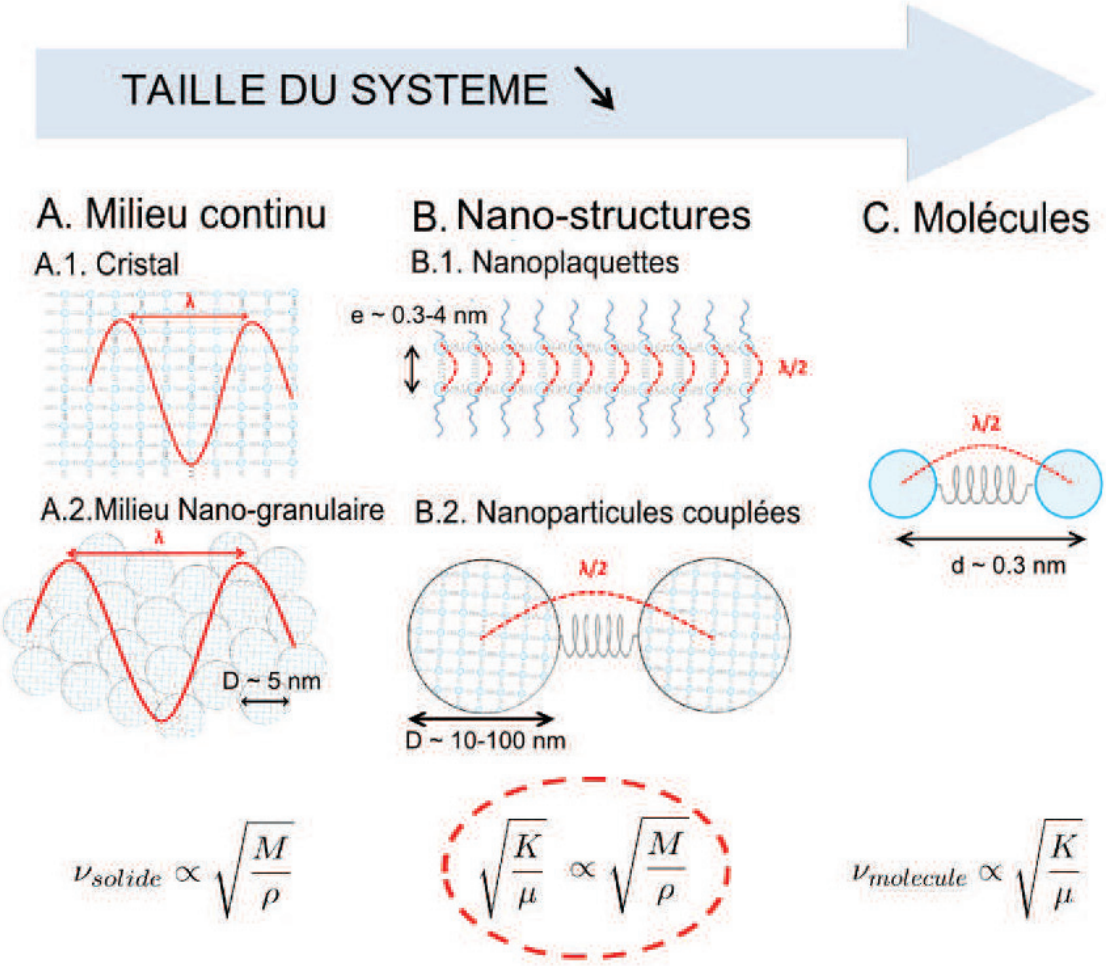


FIGURE 1.1 – Description des différents régimes de vibration depuis le milieu continu (cristal, milieu nano-granulaire) jusqu'au cas de la molécule diatomique en passant par les matériaux nano-structurés (nanoplaquettes, nano-dimers d'or).

ces travaux de thèse explorent plus en détails les nuances des effets d'interaction mécanique entre nano-objets depuis le cas simple de l'interaction entre deux nanoparticules au cas d'interactions plus complexes au sein d'une assemblée de nanoparticules, en passant par l'effet de l'interaction d'une nanostructure avec la masse non négligeable de ses ligands de surface.

Le chapitre 2 introduit les concepts relatifs aux modes de vibration acoustique de nano-objets (modes de Lamb), les spectroscopies Raman et Brillouin utilisées pour leur détection ainsi que les règles de sélection gouvernant la diffusion Raman basse fréquence. Le chapitre 3 introduit les outils utilisés ainsi que le développement expérimental réalisé pour la mesure de nano-objets uniques et la corrélation micro-Brillouin/micro-absorption.

Dans le chapitre 4, les nanostructures sont des nanoplaquettes semiconductrices

colloïdales possédant une épaisseur nanométrique et une planéité contrôlées à l'échelle atomique. Une représentation schématique d'une nanoplaquette bi-couche atomique est proposée dans la figure 1.1.B1. Les remarquables propriétés morphologiques de ces objets en font des objets modèles pour étudier les modes de résonance à 1D dont les fréquences se situent dans la gamme du THz (données par la relation 1.1 moyennant le changement D = 2e, e étant l'épaisseur des plaquettes). L'étude de ces systèmes nanométriques 2D (assez peu répandue dans la littérature) a permis de mettre en évidence des effets de masse typiquement exploités dans les microbalances piézoélectriques, sauf qu'ici il s'agit d'objets nanométriques. Ainsi nous verrons que pour des épaisseurs de quelques nanomètres, la masse du manteau organique (également représenté sur la figure) n'est plus négligeable devant celle du coeur semiconducteur, et la fréquence de résonance du mode fondamental est diminuée significativement.

Dans le chapitre 5, les résonateurs sont des nanoparticules d'or de diamètre D (10 nm < D < 100 nm) dont la fréquence de résonance est donnée par la relation 1.1. Historiquement la diffusion Raman basse fréquence a été beaucoup utilisée pour étudier les modes de Lamb de nanosphères métalliques car ces objets permettent de bénéficier d'une exaltation de la diffusion grâce à la résonance du plasmon de surface [6, 4, 7, 13]. De plus la majorité des études Raman concernent des nanoparticules de petite taille (D < 10 nm). Nous verrons que dans des conditions d'excitation précises (plasmon de couplage) et moyennant des outils expérimentaux adaptés, il est possible de détecter des modes de "super-molécules" (dimères de nanoparticules) issus de l'hybridation de modes de Lamb inactifs pour des nanoparticules individuelles. La clé de ces observations est le couplage plasmonique qui, de manière similaire à l'effet SERS, engendre une exaltation conséquente de la diffusion Raman par les modes de Lamb. Nous verrons comment l'exploitation de ce phénomène d'exaltation dit "intrinsèque" permet la détection du spectre Raman basse fréquence (modes dipolaires de moment angulaire ℓ = 1) et haute fréquence (modes de moment angulaire ℓ > 2) de nanoparticules uniques ou de dimères uniques ouvrant la voie à l'étude des effets d'élargissement homogène et inhomogène dans la vibration de nano-objets.

Après s'être intéressé aux effets d'interaction au sein d'une molécule dimérique, nous envisageons dans le chapitre 6 l'interaction entre un très grand nombre de particules, avec l'étude de poudres d'oxydes nanométriques. Dans ce cas le milieu n'est ni 100 % discret ni 100 % continu, et les résonances acoustiques localisées des nanoparticules coexistent avec la propagation des phonons thermiques de grande longueur d'onde avec $\lambda \gg$ D (figure 1.1.A2). La description des propriétés élastiques macroscopiques et de la propagation des phonons acoustiques "de grain en grain" nécessite alors d'avoir recours à une théorie des milieux effectifs. Ce domaine d'étude fut entre autres exploré par De Gennes pour expliquer le comportement élastique macroscopique anormal de billes métalliques oxydées [14]. La spectroscopie pompe-sonde s'est

également beaucoup intéressée à ces ondes élastiques dans le cas d'assemblées ordonnées de nanocristaux [15, 16, 17, 18, 19] mais aussi avec des assemblées désordonnées [20]. Ceci est en partie dû à la possibilité de générer ces ondes grâce au faisceau de pompe qui met le système hors équilibre. La contribution de la spectroscopie Brillouin reste bien moindre dans ce domaine. Nous verrons qu'avec les nanopoudres d'oxyde, les expériences Brillouin sous haute pression permettent de caractériser la dynamique du contact de Hertz inter-grain qui gouverne la réponse élastique des poudres, très dépendante de l'état de surface des nanoparticules.

Chapitre 2

Propriétés vibrationnelles d'objets nanométriques

Cette thèse est dédiée à l'étude des résonances mécaniques qui émergent à l'échelle nanométrique, en raison d'effets de confinement des ondes acoustiques au sein d'objets d'une taille de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Afin de comprendre les problématiques abordées dans les différents chapitres expérimentaux, ce chapitre d'introduction a pour vocation d'introduire les bases nécessaires à la compréhension des phénomènes à l'origine de ces résonances mécaniques et des principes sous-jacents des méthodes de détection que sont les diffusions Raman et Brillouin. Nous finirons ensuite le chapitre en situant le contexte expérimental et théorique dans lequel s'intègrent les trois chapitres expérimentaux.

2.1 Vibrations d'un cristal

La matière n'est pas inerte. Les atomes d'un cristal sont en mouvement sous l'effet de l'agitation thermique. Ces mouvements correspondent à des oscillations des atomes autour de leur position d'équilibre et peuvent être quantifiés. Dans le cadre de la mécanique quantique, la particule qui transporte l'énergie vibrationnelle s'appelle un phonon, caractérisé par une fréquence Ω, une longueur d'onde Λ et un vecteur d'onde $\mathbf{q}$. Ces oscillations atomiques localisées constituent une première grande famille que sont les phonons optiques. Il existe une seconde grande famille de phonons. En effet, les mouvements des atomes dans un cristal sont couplés entre eux, ce qui va permettre la délocalisation de l'énergie vibrationnelle sur de grandes distances devant la séparation atomique. On parlera alors de phonons acoustiques. La fréquence des phonons acoustiques dépend de la direction du cristal suivant laquelle ils se propagent. A titre d'exemple, cela est illustré dans la figure 2.1, qui représente les relations de dispersion des phonons acoustiques longitudinal (L) et transverse (T) de l'or mesurées par diffusion inélastique de neutrons en fonction du vecteur d'onde réduit $\xi = aq/2\pi$ [21]. Les relations de dispersion calculées avec le "fourth-neighbor general force model" sont également représentées en lignes noires. Ces courbes peuvent également être mesurées par d'autres techniques telles que la diffusion inélastique de rayons X, ou calculées par

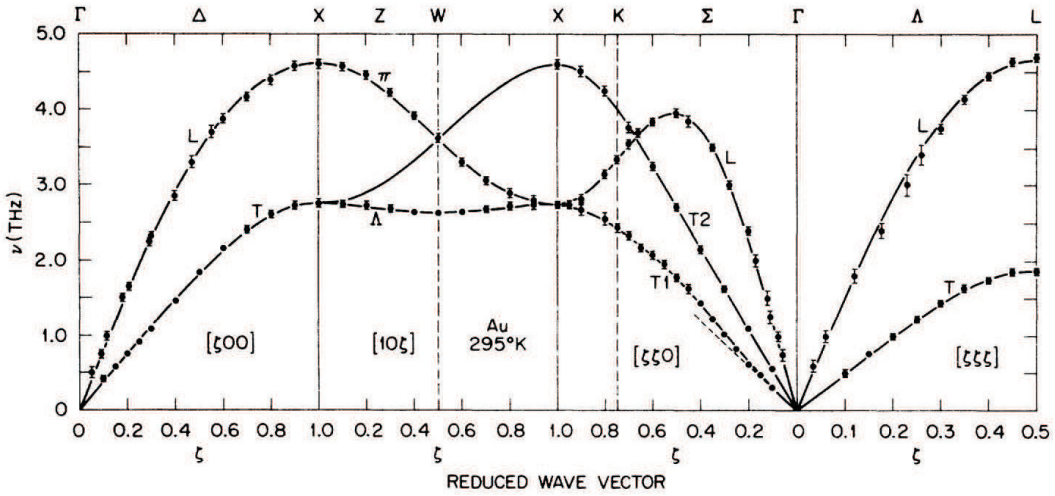


FIGURE 2.1 – Relations de dispersion de l'or à température ambiante pour les principales directions de symétrie [21]. Les courbes noires représentent le calcul avec le "fourth-neighbor general force model" et les points correspondent aux mesures par diffusion inélastique de neutrons. Le vecteur d'onde réduit est $\xi = aq/2\pi$.

d'autres méthodes.

Les phonons acoustiques L et T sont caractérisés par la relation de dispersion

$$\Omega = \frac{2\mathrm{v}}{a} sin\left[\frac{\pi}{2}\frac{q}{q_{max}}\right] \tag{2.1}$$

fonction du paramètre de maille a et de la vitesse acoustique v. Proche du centre de la zone de Brillouin $q \approx 0$ de sorte que l'on peut approximer la relation de dispersion comme :

$$\Omega = \mathrm{v}q \tag{2.2}$$

Les pentes des courbes de dispersions des phonons acoustiques longitudinal et transverse aux petits q (régime linéaire en q) donnent donc respectivement les vitesses acoustiques correspondantes du matériau. Leur fréquence dépendant du vecteur d'onde, ils sont dits dispersifs, ce qui n'est pas le cas des phonons optiques pour lesquels la fréquence est peu dépendante du vecteur d'onde autour du centre de zone. Pour chaque branche, le nombre de modes propres dans la zone de Brillouin est égal au nombre d'atomes du cristal N_c. Pour un cristal massif le nombre d'atomes étant très important les niveaux d'énergie vibrationnels forment un continuum. Le taux de population à la température T d'un niveau d'énergie $\hbar\Omega$ est alors décrit par la distribution de Bose-Einstein :

$$n(\Omega) = \frac{1}{exp(\frac{\hbar\Omega}{k_B T}) - 1} \tag{2.3}$$

2.2 Confinement de la vibration dans un nano-objet

2.2.1 Confinement dans une nanoparticule sphérique

L'effet de la réduction de la taille d'un cristal jusqu'à des dimensions nanométriques va avoir un effet drastique sur le comportement des phonons acoustiques. On parlera de nanoparticules pour des cristaux dont la taille sera comprise entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres. Des effets de confinement apparaissent dus au fait qu'une nanoparticule ne peut supporter la propagation d'une onde vibrationnelle de demi longueur d'onde supérieure à sa propre taille ($\lambda/2 > D$). Cet effet se manifeste par une discrétisation de la densité d'états vibrationnels, en raison de l'émergence de modes propres correspondant aux différentes résonances acoustiques de la nanoparticule, qui se comporte alors comme une "molécule" vibrante.

Les modes de vibration mécanique d'une sphère élastique homogène et isotrope furent étudiés en premier lieu par Horace Lamb à l'aide de la théorie de l'élasticité des milieux continus [22]. Nous allons présenter dans cette section les étapes importantes qui permettent de définir ces modes de vibration et calculer leurs fréquences. Pour les étapes qui concernent la résolution de l'équation de Navier en coordonnées sphériques, se reporter à la référence [23] ou à la thèse de Guillaume Bachelier [24].

Au cours de la propagation d'une onde vibrationnelle dans un milieu, un volume élémentaire dV est déplacé d'une quantité **U** par rapport à sa position d'origine. Cela génère une déformation caractérisée par le tenseur des déformations [25] :

$$\epsilon_{i,j} = \frac{1}{2}(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i}) \tag{2.4}$$

Afin de décrire les propriétés vibrationnelles, il est nécessaire de connaître les forces imposées par le milieu extérieur sur l'élément de volume dV. Ce sont des forces de pression qui sont introduites avec le tenseur des contraintes σ. La somme des forces appliquées à la surface est donnée par :

$$\mathbf{F} = \oint \sigma \mathbf{e}_n . dS \tag{2.5}$$

$\mathbf{e}_n$ étant le vecteur normal à la surface. La relation entre la contrainte et la déformation peut être exprimée à partir des coefficients de Lamé λ et μ dans le cas d'un milieu isotrope :

$$\sigma_{i,j} = \lambda \delta_{i,j} \sum_k \epsilon_{kk} + 2\mu\epsilon_{ij} \tag{2.6}$$

où $\delta_{i,j}$ est le symbole de Kronecker. En négligeant les forces volumiques on obtient l'équation de Navier :

$$\rho\frac{\partial^2\mathbf{U}}{\partial t^2} = (\lambda+2\mu)\nabla(\nabla\cdot\mathbf{U}) - \mu\nabla\times(\nabla\times\mathbf{U}) \tag{2.7}$$

ρ étant la densité. On introduit alors les vitesses du son longitudinale et transverse :

$$v_l = \sqrt{\frac{\lambda+2\mu}{\rho}} \tag{2.8}$$

$$v_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \tag{2.9}$$

Pour une nanoparticule libre (sans milieu environnant) l'équation est résolue en coordonnées sphériques sur la base des harmoniques sphériques $Y_\ell^m(\theta,\phi)$ et des coefficients de Bessel A_ℓ, B_ℓ, C_ℓ et s'écrit à présent :

$$\rho\frac{\partial^2\mathbf{U}}{\partial t^2} = A_\ell\nabla[j_\ell(Q_l r)Y_{\ell m}(\theta,\phi)] + B_\ell\nabla\times[j_\ell(Q_t r)Y_{\ell m}(\theta,\phi)\mathbf{r}] + C_\ell\nabla\times(\nabla\times[j_\ell(Q_t r)Y_{\ell m}(\theta,\phi)\mathbf{r}]) \tag{2.10}$$

avec Q_l et Q_t définis par

$$Q_l = \frac{\Omega}{v_l} \tag{2.11}$$

$$Q_t = \frac{\Omega}{v_t} \tag{2.12}$$

Chaque mode de vibration est indexé par les nombres entiers (ℓ,n), le mode de vibration avec un moment angulaire ℓ étant 2ℓ + 1 fois dégénéré. Le nombre n=0,1,2,3... réfère aux différentes harmoniques n = 0 étant le mode fondamental.

Les forces de surface sont données par

$$\mathbf{F} = [\lambda\nabla\cdot\mathbf{U} + \mu\frac{\mathbf{U}\cdot\mathbf{e}_r}{r}] + \mu\nabla(\mathbf{U}\cdot\mathbf{e}_r) + \mu\frac{\partial\mathbf{U}}{\partial r} - \mu\frac{\mathbf{U}}{r} \tag{2.13}$$

$\mathbf{e}_r$ étant un vecteur unitaire radial. Pour une sphère libre, les forces de surface sont nulles et **F** = 0. Deux familles de modes de vibration sont solution de cette équation :

— les modes torsionnels de nature purement transverse. La densité de la sphère vibrante n'est pas affectée par ce type de vibration, qui se propage dans un mouvement de rotation autour de l'axe de symétrie de la sphère. Ces modes ne sont pas actifs en diffusion Raman et ne seront pas discutés plus en détail.

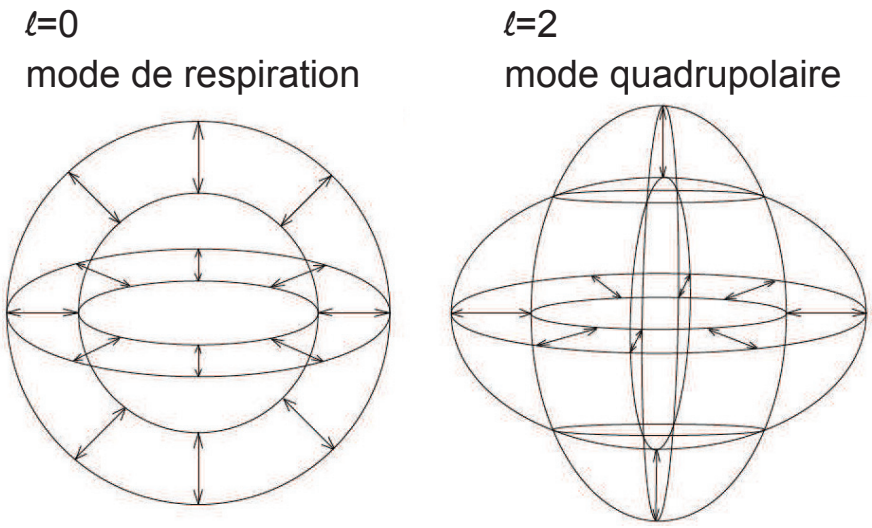


FIGURE 2.2 – Représentation du déplacement pour les modes de vibration $\ell = 0$ (respiration) et $\ell = 2$ (quadrupolaire) d'une nanoparticule sphérique [26].

— les modes sphéroïdaux parmi lesquels nous distinguerons trois sous-groupes :

— (i) les modes dits de respiration, non dégénérés, caractérisés par les nombres ($\ell = 0$, n). Ces modes de vibration sont de nature fortement longitudinale [27] et induisent un changement de volume de la sphère au cours de la vibration.

— (ii) les autres modes de moment angulaire $\ell \geq 2$ qui mettent en jeu au cours de la déformation une composante de cisaillement. Ces modes sont donc souvent classés comme étant à caractère transverse. Le volume de la sphère reste inchangé durant la vibration, qui consiste en une ondulation de la surface, d'où leur dénomination de "modes de surface". Une représentation schématique du déplacement au cours de la vibration est présentée figure 2.2 pour les modes de respiration et quadrupolaire.

Les fréquences associées aux modes de respiration ($\ell = 0$) et quadrupolaire ($\ell = 2$) peuvent s'exprimer simplement et sont proportionnelles respectivement aux vitesses du son longitudinale et transverse du matériau et au diamètre inverse de la nanoparticule :

$$\nu_{\ell,n} = S_{\ell,n}\frac{v_{L/T}}{D} \tag{2.14}$$

où le paramètre $S_{\ell,n}$ est un coefficient qui dépend du rapport v_L/v_T et qui peut être calculé pour différents matériaux. A titre d'exemple les valeurs pour une nanoparticule d'or libre sont résumées dans le tableau 2.1. L'effet de l'enchâssement de la nanoparticule dans une matrice environnante peut conduire à une déviation par rapport au modèle de la sphère libre. Cet effet

$S_{\ell,n}$	n = 0	n = 1	n = 2
ℓ=0	0.94/0.97	1.97/1.98	2.98/2.99
ℓ=2	0.85/1.07	1.69/1.94	2.8/2.94

TABLE 2.1 – Valeurs du paramètres $S_{\ell,n}$ pour une nanoparticule d'or libre/en matrice vitreuse pour les modes de respiration ℓ = 0 et quadrupolaire ℓ = 2 [28].

est pris en compte avec une valeur modifiée du coefficient $S_{\ell,n}$. Les valeurs correspondantes à une sphère d'or en matrice vitreuse [28] sont également représentées dans le tableau 2.1.

— (iii) enfin, nous évoquons les modes sphéroïdaux de moment angulaire ℓ = 1 qui sont très différents des autres, dans la mesure où ils correspondent à des mouvements de translation de la sphère. Si l'on considère une sphère libre (sans matrice environnante), le mode fondamental correspond à une translation simultanée de tous les atomes de la nanoparticule. La fréquence associée à ce mouvement purement translationnel est nulle car il n'y a pas d'oscillation. En revanche lorsque la nanoparticule est emprisonnée dans une matrice, la force de réaction exercée à l'interface entre le milieu environnant et la sphère va permettre l'existence d'une oscillation mécanique de type dipolaire, équivalent mécanique de la résonance dipolaire du plasmon de surface dans les nanoparticules métalliques. Les fréquences et largeurs associées au mode ℓ =1 ne peuvent donc pas être calculées dans l'approximation de la sphère libre et nécessitent un modèle plus complet pour prendre en compte le milieu environnant. Nous aurons recours soit à la simulation par éléments finis soit au Complex Frequency Model [29]. Le critère de non-nullité de la fréquence du mode ℓ = 1 est donc intimement lié à l'interaction de la sphère avec son environnement. De façon générale, ce mode est inactif en Raman pour une sphère seule en matrice. En revanche cette situation change lorsque les sphères sont en interaction. C'est le cas notamment des opales, constituées de sphères diélectriques rangées de façon ordonnée [30]. Il a été montré que par effet d'interaction entre les sphères, un mode de vibration acoustique dispersif du cristal pouvait émerger ayant pour origine une parenté avec le mode ℓ = 1 des particules. Nous verrons au chapitre 5 que l'hybridation acoustique des modes dipolaires de deux nanoparticules métalliques en interaction permet de rendre ce mode actif.

Les objets sphériques ne sont pas les seuls à avoir la capacité de confiner des phonons acoustiques. Une thématique plus récente concerne l'étude des modes de vibrations de nanoplaquettes ou nanofeuillets, pour lesquelles le confinement n'est plus tridimensionnel mais unidirectionnel.

2.2.2 Confinement dans un objet bidimensionnel

Nous avons vu que le confinement des phonons acoustiques dans une nanoparticule est à l'origine de l'apparition de modes propres aussi appelés résonances acoustiques. Ce phénomène de confinement se retrouve également dans les objets non sphériques, notamment dans les objets 2D qui seront d'un intérêt tout particulier au chapitre 4 consacré à l'étude de nanoplaquettes semiconductrices. La différence majeure avec le cas sphérique réside dans le fait que le confinement est directionnel, orienté perpendiculairement au plan de la plaquette. Là encore, la conséquence va être l'apparition de phénomènes de résonance mécanique de la plaquette, et on observe des modes propres d'épaisseur à des fréquences discrètes qui peuvent être perçus comme des modes de respiration de la plaquette, équivalents aux modes stationnaires d'une corde, ou encore équivalent 1D du mode $\ell = 0$ (confinement 3D) pour une sphère (figure 2.3).

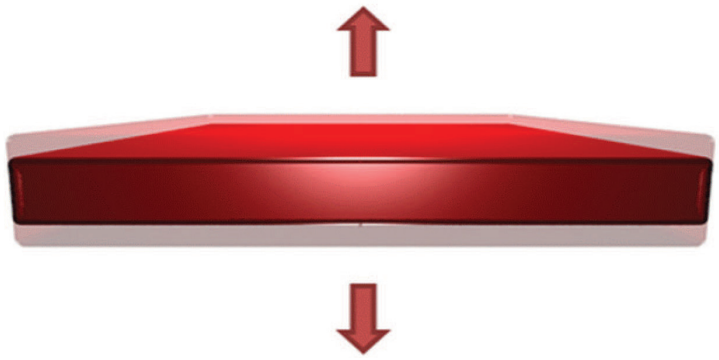


FIGURE 2.3 – Représentation schématique du mode de respiration fondamental d'une nanoplaquette.

Dans l'approximation de la plaquette ou de la sphère libre on peut résumer les fréquences de respiration pour des confinements 1D (plaquette, épaisseur e) et 3D (nanoparticule sphérique, diamètre D) par :

$$\begin{cases} \nu_{1D} = \dfrac{0.5\mathrm{v}_L}{e} = \dfrac{0.5}{e}\sqrt{\dfrac{C_{11}}{\rho}} \\ \nu_{3D} = \dfrac{0.9\mathrm{v}_L}{D} = \dfrac{0.9}{D}\sqrt{\dfrac{C_{11}}{\rho}} \end{cases} \tag{2.15}$$

v_L étant la vitesse du son longitudinal du matériau, e l'épaisseur de la plaquette, et C_{11} la constante élastique du matériau.

Les résonances issues du confinement acoustique suivant l'épaisseur d'objets bidimensionnels ont été étudiées par spectroscopie pompe-sonde dans des nanoprismes d'argent et des supracristaux d'or [31, 15]. La diffusion Raman fût également mise à profit pour l'étude de feuillets de graphène [32], MoS_2 [33, 34, 35, 36, 37], ReS_2 [38], Bi_2Se_3 [39] et WSe_2 [37]. L'épaisseur des plaquettes dans les exemples cités est de

l'ordre de quelques couches atomiques. Il est alors remarquable que la fréquence de respiration soit correctement reproduite par l'expression ν_{1D} dans l'équation 2.15, qui vient d'un modèle basé sur l'hypothèse que le matériau se comporte comme un milieu continu. En effet, à cette échelle les modes de respiration s'apparentent plus à des modes de vibration moléculaire qu'à des modes de vibration acoustiques. On est confronté ici au passage du régime de vibration acoustique au régime moléculaire par effet d'échelle, et le modèle du milieu continu est de façon surprenante encore valide, jusqu'à la bi-couche atomique [37]. Il a également été prouvé par spectroscopie pompe-sonde que l'hypothèse du milieu continu était toujours valide dans la description des vibrations acoustique de petits agrégats métalliques de 75 atomes [40]. Notons que le même modèle est utilisé à des échelles plus macroscopiques pour expliquer les résonances suivant l'épaisseur de supracristaux d'or, la vitesse v_L étant définie par le couplage interparticules [15].

L'utilisation des modèles de la sphère libre et de la plaquette libre constitue en fait une approximation des conditions environnementales réelles auxquelles sont soumis ces objets. En effet, leur surface n'est jamais complètement libre et des contraintes sont souvent imposées par le milieu extérieur (substrat, matrice environnante, ligands de surface, effets d'interaction). Les feuillets étudiés dans les exemples cités ci-avant ont pour la plupart une surface libre, c'est à dire dépourvue de molécules organiques. Nous verrons que lorsque les plaquettes sont issues de synthèses chimiques qui utilisent des molécules organiques pour la stabilisation des solutions colloïdales, le modèle de la plaquette libre n'est plus valide, et il sera nécessaire de prendre en compte les facteurs environnementaux. Aussi allons-nous discuter du rôle de l'environnement sur les résonances acoustiques de nano-objets.

2.3 Facteurs environnementaux

La présence d'une matrice autour d'un nano-objet a principalement trois effets sur les résonances mécaniques. Le premier concerne l'introduction de nouveaux modes [5]. Nous avons déjà parlé du mode sphéroïdal ℓ=1, dont l'existence est liée à la force de rappel exercée par la matrice. Un autre exemple est le mode de vibration torsionnel (ℓ = 1, n = 0) (qui n'est pas actif en Raman) qui correspond à un mouvement de rotation rigide de la sphère. Les deux autres effets sont des décalages des fréquences [41] et un élargissement des modes [42]. L'amplitude de l'amortissement et du décalage fréquentiel induit par la matrice est gouvernée par la qualité du contact à l'interface et le désaccord d'impédance acoustique $\delta Z = Z_2/Z_1$ entre la sphère et l'environnement ($Z_i = \rho_i v_i$ étant l'impédance du matériau i avec une vitesse acoustique v_i et une densité ρ_i). Ceci est illustré dans la figure 2.4 tirée de la référence [3] qui montre la dépendance des parties réelle (fréquence) et imaginaire (amortissement) des fréquences réduites $\xi_n = \omega_n R/v_L$ du mode de respiration d'une nanoparticule sphérique et de ses harmoniques vis-à-vis du désaccord d'impédance δZ. Les vibrations ne sont pas amorties

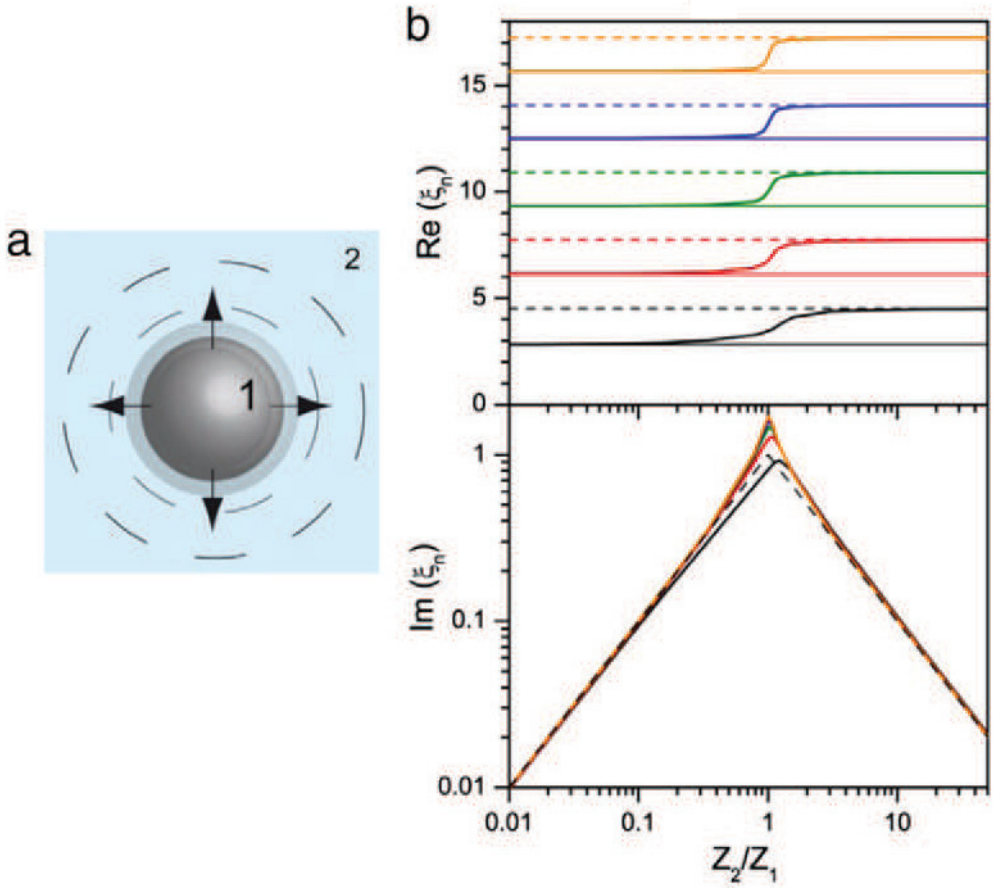


FIGURE 2.4 – Parties réelle (fréquence) et imaginaire (amortissement) de la fréquence réduite de vibration du mode de respiration et ses harmoniques (par ordre croissant du bas vers le haut) d'une nanoparticule d'argent polycristalline (impédance Z_1) emprisonnée dans une matrice élastiquement homogène (impédance Z_2) en fonction du rapport des impédances acoustiques Z_2/Z_1 [3].

pour les limites $Z_2/Z_1 \to 0$ et $Z_2/Z_1 \to \infty$ qui correspondent respectivement aux cas sans contraintes et au cas où la surface de la sphère est complètement bloquée (déplacement nul en surface). Pour de petits ou grands ratios Z_2/Z_1 le couplage mécanique entre la sphère et l'environnement est très faible, et l'énergie est très peu dissipée. La transition entre ces deux régimes a lieu autour de $Z_2/Z_1 = 1$, où l'amortissement est maximal et où l'on observe un changement dans la fréquence des modes. Une augmentation de la fréquence de ≈ 70 % est attendue entre les régimes de sphère libre et sphère bloquée.

De manière générale l'amortissement peut être apprécié quantitativement en diffusion Raman pour des nanoparticules logées en matrice vitreuse en analysant les positions et largeurs de bandes, le facteur limitant étant jusque là lié aux mesures d'ensembles qui empêchent d'accéder à la largeur homogène des modes en raison de

la contribution inhomogène de l'élargissement. Les expériences pompes sonde en revanche permettent la mesure dynamique du temps d'amortissement des assemblées [43] et sur particule unique déposée sur un substrat [44, 45], logée en matrice [46] ou piégée optiquement en milieu liquide [47, 48].

Dans cette thèse, nous allons considérer le milieu environnant certes comme source de dissipation d'énergie, mais également comme vecteur d'interaction entre les nanoparticules. Nous verrons dans le chapitre 5 que la matrice permet le couplage mécanique de nanoparticules et gouverne l'hybridation des modes de Lamb, de façon analogue à l'hybridation des orbitales atomiques pour former des orbitales moléculaires. Nous verrons en particulier comment l'hybridation dépend des paramètres élastiques de la matrice, plus précisément du rapport d'impédance Z_2/Z_1. Nous reconsidéreront également la question du milieu environnant lorsque les nano-objets ne sont pas logés en matrice, mais recouverts en surface d'un "manteau" moléculaire (ligands). Nous aborderons également au chapitre 6 le cas des nanoparticules d'oxyde TiO_2 issues de synthèse hydrothermale, où la surface des nanoparticules est libre. Nous verrons que même à des pressions très élevées, les nanoparticules peuvent être considérées comme isolées d'un point de vue mécanique grâce à l'adsorption d'une fine couche d'eau en surface, de sorte que leurs vibrations peuvent être traitées dans l'approximation de la sphère libre. Malgré la diversité des thématiques et des échantillons abordés dans cette thèse, ce paragraphe a pour but de souligner le caractère central (et commun aux trois axes expérimentaux) joué par le milieu environnant dans l'étude des modes confinés dans les nano-objets.

Nous allons maintenant nous intéresser aux techniques utilisées dans cette thèse pour mesurer ces résonances acoustiques. Les spectroscopies optiques de diffusion inélastique Raman et Brillouin sont des outils classiques pour sonder les vibrations thermiques à l'échelle nanométrique.

2.4 Spectroscopies vibrationnelles de nano-objets

2.4.1 Principe

La diffusion de la lumière peut être perçue comme une redirection de la lumière qui a lieu lorsqu'une onde électromagnétique (EM) rencontre un obstacle. Au cours de l'interaction entre l'onde EM et l'objet diffusant, les électrons au sein de cet objet sont perturbés périodiquement à la fréquence ν_0 du champ électrique de l'onde incidente. L'oscillation du nuage électronique conduit à une séparation périodique des charges au sein de l'objet diffusant, créant un moment dipolaire induit. L'oscillation périodique du dipole induit est perçue du point de vue microscopique comme une fluctuation de polarisabilité et joue le rôle de source de rayonnement électromagnétique, que l'on appelle lumière diffusée. La majorité de la lumière diffusée est rayonnée à la même

fréquence ν_0 que le champ incident et porte le nom de diffusion élastique ou encore diffusion Rayleigh. Cependant une infime partie de la diffusion, appelée diffusion inélastique, peut se faire avec un changement de fréquence dû à l'interaction entre l'onde EM et les phonons. On parle alors de diffusion inélastique.

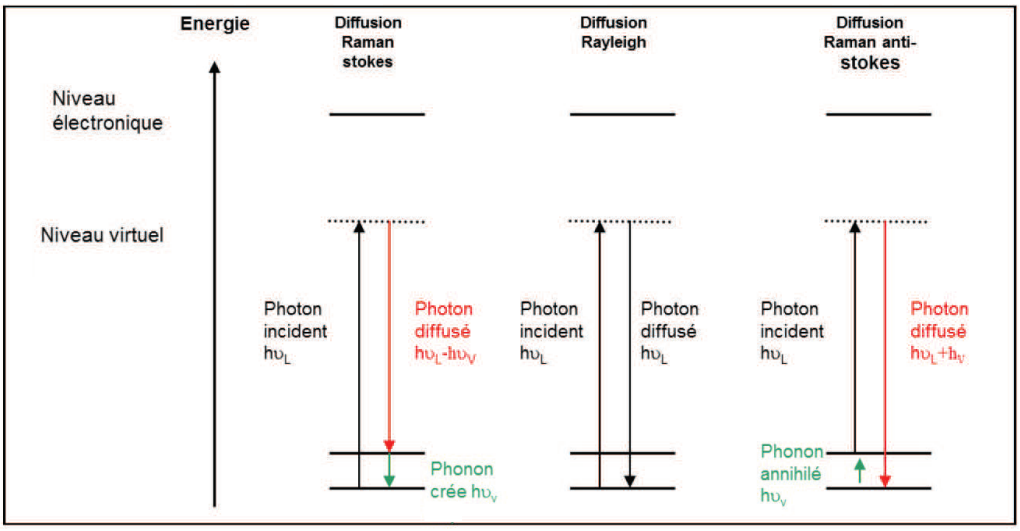


FIGURE 2.5 – Représentation schématique des niveaux d'énergie mis en jeu lors d'un processus de diffusion inélastique Stokes (gauche), anti-Stokes (droite) et lors d'une diffusion élastique (centre).

La diffusion inélastique peut être abordée dans le cadre de la mécanique quantique. La lumière est alors décrite en terme de particules élémentaires que sont les photons et les vibrations en terme de phonons. Au cours du processus de diffusion inélastique, il y a interaction entre les photons et phonons de sorte qu'un photon peut soit céder de l'énergie au matériau en générant un phonon, soit gagner de l'énergie en annihilant un phonon. Ces deux cas de figure qui correspondent respectivement aux diffusions Stokes et anti-Stokes sont représentés schématiquement fig2.5 en terme de niveaux d'énergies.

Au cours de la diffusion l'énergie $\hbar\omega$ et les vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ sont conservés. On peut donc écrire :

$$\omega_0 = \omega \pm \Omega \tag{2.16}$$

$$\mathbf{k_0} = \mathbf{k} \pm \mathbf{q} \tag{2.17}$$

où ω_0 et k_0 caractérisent la radiation incidente, ω et k la radiation diffusée et Ω et $\mathbf{q}$ le phonon généré (signe +) ou annihilé (signe -). Si l'on s'intéresse alors au vecteur

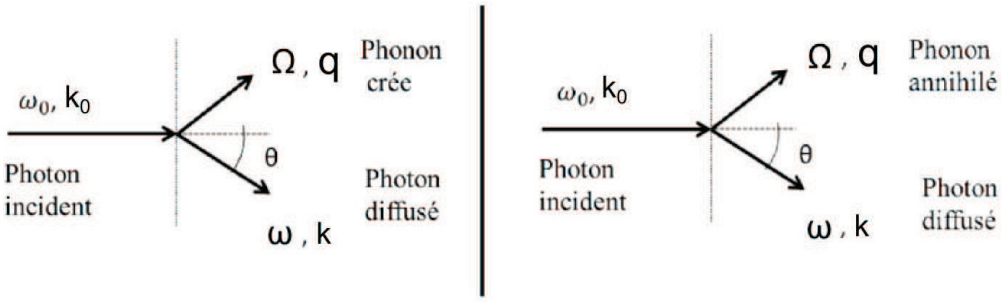


FIGURE 2.6 – Représentation schématique des processus de diffusion Stockes (gauche) et anti Stockes (droite).

d'onde transféré q :

$$q = k_0^2 + k^2 - 2k_0 k cos\theta \tag{2.18}$$

où θ est l'angle entre les vecteurs d'onde des photons incidents et diffusés. En prenant en compte la dépendance du vecteur d'onde vis-à-vis de l'indice de réfraction $k_0 = n\omega_0/c$ et $k = n\omega/c$ on obtient :

$$q^2c^2 = n^2\omega_0^2 + n^2(\omega_0 - \Omega)^2 - 2n^2\omega_0(\omega_0 - \Omega)cos\theta \tag{2.19}$$

que l'on peut réécrire :

$$\frac{q^2c^2}{n^2\omega_0^2} = \frac{\Omega^2}{\omega_0^2} + 4(1 + \frac{\Omega}{\omega_0})sin(\frac{\theta}{2})^2 \tag{2.20}$$

Lors du processus de diffusion inélastique l'énergie échangée est très faible en comparaison de l'énergie incidente de sorte que $\Omega \ll \omega_0$. Dans ces conditions l'equation 2.20 se simplifie en :

$$\frac{qc}{n\omega_0} = 2sin\frac{\theta}{2} \tag{2.21}$$

d'où l'on obtient la dépendance du vecteur d'onde transféré au phonon vis-à-vis de la longueur d'onde de la radiation incidente, de l'indice de réfraction du matériau considéré et de l'angle θ de diffusion :

$$q = 2k_0 sin\frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda_0} sin\frac{\theta}{2} \tag{2.22}$$

Cette expression sera utilisée dans la suite pour définir la fréquence Brillouin de la vibration en fonction de la vitesse acoustique.

2.4.2 Diffusions Raman et Brillouin

Diffusion Raman

La diffusion Raman telle qu'utilisée traditionnellement permet de sonder avant tout les vibrations optiques des matériaux. Il peut s'agir de vibrations atomiques dans un cristal, ou encore de vibrations moléculaires, le point commun étant la localisation de la vibration au niveau de la liaison interatomique. Deux unités sont couramment utilisées pour quantifier les fréquences de ces vibrations : les nombres d'onde (unité : cm^{-1}) et les Hertz (1 cm^{-1} = 30 GHz). Les fréquences mises en jeu par ces vibrations sont typiquement supérieures à 100 cm^{-1} / 3000 GHz et peuvent atteindre plusieurs milliers de cm^{-1} ($\approx$10 THz), ce qui correspond au domaine classique d'investigation de la spectroscopie Raman. Une vibration optique d'un cristal peut être perçue dans une vision classique comme l'oscillation d'une masse liée à d'autres masses environnantes (atomes voisins) par des ressorts de raideur k. La fréquence de vibration s'exprime alors comme une fonction de k et de la masse réduite μ :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{2.23}$$

avec $1/\mu = \sum 1/m_i$, m_i étant la masse des atomes voisins participant à la vibration. La raideur k dérive du potentiel dans lequel baigne l'atome en vibration généré par les forces de liaisons intermoléculaires dans les trois directions de l'espace :

$$k = \frac{\partial^2 E_p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_p}{\partial z^2} \tag{2.24}$$

La "raideur" de ce ressort dépend alors de la nature de la laison : ionique, covalente... A titre illustratif, la figure 2.7 montre le spectre Raman enregistré à la longueur d'onde λ = 532 nm correspondant à un cristal quelconque. Les fréquences sont indiquées en cm^{-1} (échelle du bas) et en GHz (échelle du haut). Un mode optique situé vers σ = 300 cm^{-1} est représenté. Le vecteur d'onde q $\approx 2{\cdot}10^{-2}$ nm^{-1} associé à cette vibration est fixé par l'expérience et est très petit devant le bord de zone situé typiquement vers π/a = 6.3 nm^{-1} (pour un paramètre de maille arbitraire a = 0.5 nm), cette valeur pouvant changer selon la direction cristallographique. C'est la raison pour laquelle on dit que la diffusion Raman est sensible aux phonons de centre de zone (de petit q). Cela est illustré dans la figure 2.7 en juxtaposant une courbe de dispersion schématique (échelles non respectées) au spectre Raman expérimental du cristal. La pente des courbes de dispersion des phonons optiques en centre de zone (représentées par la courbe verte) étant quasi-nulle, la fréquence de ces modes dépend très peu du vecteur d'onde, et donc de l'angle de diffusion θ (cf équation 2.21). C'est pour cela que les phonons optiques sont dits non dispersifs dans la région d'intérêt de la diffusion Raman. Le niveau de population des phonons optiques est décrit par la statistique de Bose Einstein qui devient la loi de Boltzmann pour $\hbar\Omega > k_B$T (k_B étant la constante de

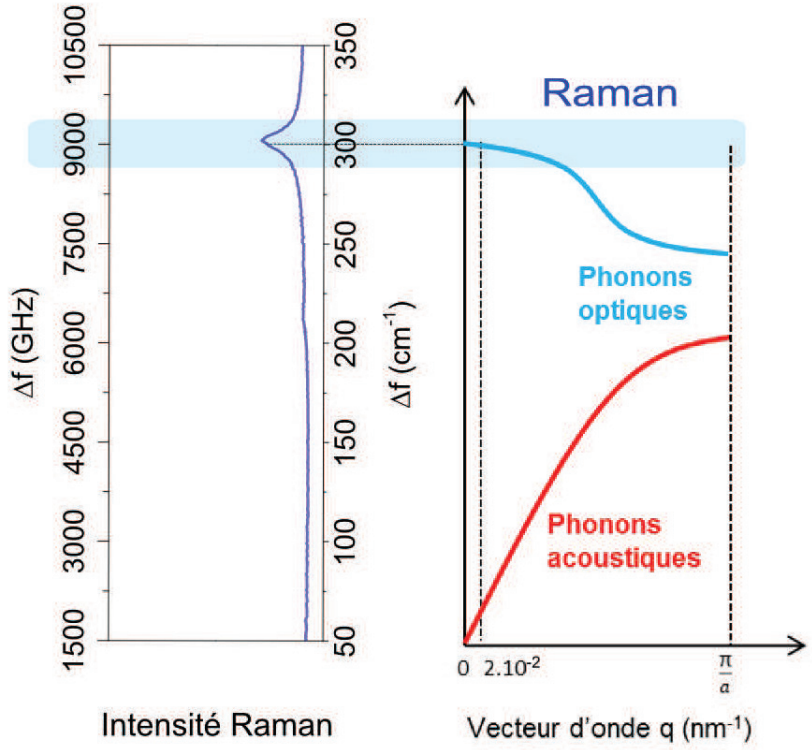


FIGURE 2.7 – Spectre Raman du mode de vibration optique longitudinal d'un cristal de CdS zinc blende comparé avec une courbe de dispersion schématique du cristal. La bande Raman résulte de la diffusion par les phonons de centre de zone (de petit q).

Boltzmann), c'est à dire pour des nombres d'onde $\sigma > 200$ cm^{-1} à T = 300 K. A température ambiante, si N_{E1} et N_{E0} sont les populations des niveaux E_1 et E_0 tel que $\Delta E = E_1\text{-}E_0 = hc\sigma$:

$$\frac{N_{E1}}{N_{E0}} = \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T}) \tag{2.25}$$

A température ambiante le niveau de plus basse énergie E_0 étant plus peuplé, la transition Stokes a plus de probabilité d'être observée que la transition anti-Stokes. Cela se traduit au niveau du spectre Raman par une intensité Stokes supérieure à l'intensité anti-Stokes. Typiquement le spectre anti-Stokes est réduit à néant au-delà de quelques centaines de cm^{-1} autour de la température ambiante.

Diffusion Brillouin

La fréquence des phonons acoustiques sondés par diffusion inélastique de la lumière est beaucoup plus faible et située autour de quelques dizaines de GHz (≈ 1 cm^{-1}) fixée par la longueur d'onde de la lumière utilisée (équation 2.22). Le principe de la diffusion Brillouin est schématisé dans la figure 2.8.A. On retrouve en bleu le spectre Raman du cristal et le pic à 300 cm^{-1} correspondant au phonon optique, auquel s'ajoute en rouge un spectre Brillouin du même cristal, constitué d'un pic qui

correspondrait à la fréquence Brillouin attendue vers 2 cm^{-1} (pour une vitesse acoustique arbitraire v = 5000 $m.s^{-1}$). Ce pic résulterait de la diffusion inélastique par les phonons acoustiques longitudinaux se propageant dans le cristal. La juxtaposition de ces deux spectres Raman/Brillouin nous donne ainsi une vue schématique des deux familles de vibrations optiques/acoustiques que nous rencontrerons tout au long de cette thèse. On remarquera cependant que la pente de la branche acoustique représentée dans la courbe de dispersion n'est pas nulle en centre de zone. Cela vient du fait que les phonons acoustiques sont dispersifs, c'est à dire que leur fréquence varie en fonction du vecteur d'onde q. Ainsi, autant en Raman la fréquence détectée est indépendante de la géométrie de diffusion, autant en Brillouin cette géométrie a un impact sur la fréquence détectée. On notera également qu'un seul pic Brillouin est présent dans le spectre, alors qu'on devrait retrouver un pic correspondant aux branches acoustiques transverses (non représentées dans le schéma des courbes de dispersion qui se veut pédagogique). Cela est dû au fait que la plupart des mesures Brillouin sont faites en rétrodiffusion, configuration dans laquelle l'angle entre les vecteurs d'onde de la lumière incidente et collectée vaut $\theta = (\mathbf{k}_i,\mathbf{k}_d) = 180°$. Les modes acoustiques transverses sont très peu actifs dans cette configuration, et leur détection requiert une géométrie de diffusion différente.

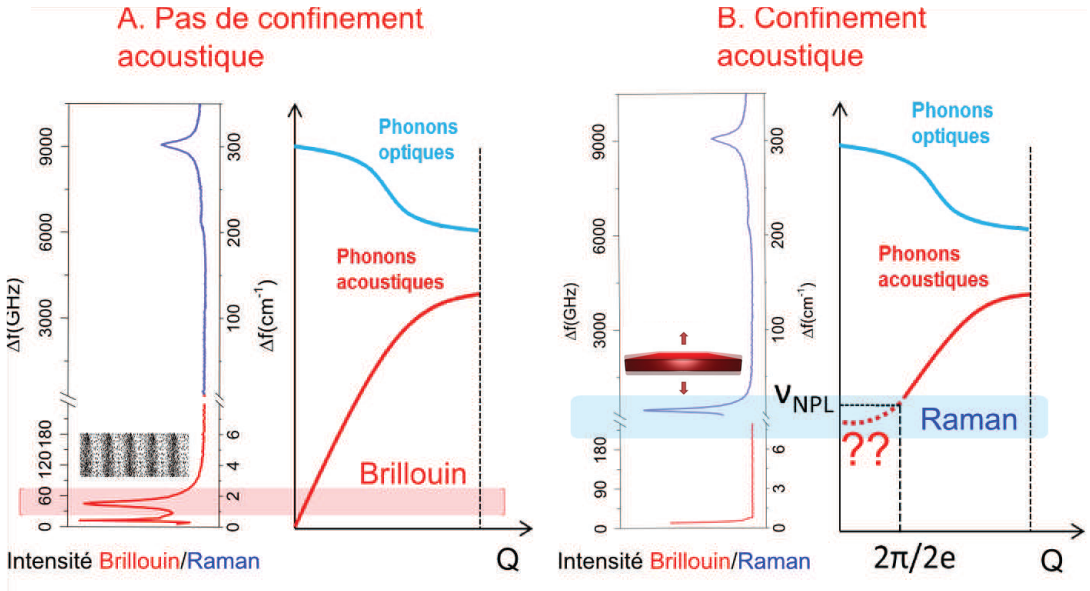


FIGURE 2.8 – A. à gauche : représentation schématique de l'ensemble des deux fenêtres spectrales accessibles au spectromètre Brillouin (rouge) et Raman (bleu) dans le cas d'un cistal quelconque. A droite : courbes de dispersion des phonons optiques et acoustiques correspondant. B. Même représentation dans le cas d'une nanoplaquette du même cristal d'épaisseur 4 nm dans laquelle un effet de confinement acoustique est observé : disparition du pic Brillouin et apparition d'un pic Raman de nature "acoustique localisée".

Ici encore plus qu'avec la diffusion Raman les phonons étudiés par spectroscopie Brillouin sont ceux pour lesquels $\Omega \ll \omega_0$, c'est à dire proches du centre de la zone Brillouin, où la dépendance en q est linéaire. La relation de dispersion donne alors Ω=$v_{L/T}$q où v_L et v_T sont les vitesses du son correspondant aux ondes acoustiques longitudinales et transverses respectivement. Cette relation permet d'exprimer avec l'équation 2.22 la fréquence Brillouin d'une onde acoustique de vitesse v = v_L ou v = v_T en fonction de l'indice de refraction n, de la longueur d'onde de la radiation incidente et de l'angle de diffusion θ :

$$\frac{\Omega}{2\pi} = \nu_B = \frac{2vn}{\lambda_0} sin\frac{\theta}{2} \tag{2.26}$$

Le dispositif fréquemment utilisé pour les mesure Brillouin est en configuration de rétrodiffusion avec θ = 180° auquel cas le q transféré est maximal ainsi que la fréquence Brillouin qui s'exprime comme :

$$\nu_B = \frac{2vn}{\lambda_0} \tag{2.27}$$

La mesure de la fréquence Brillouin permet d'accéder dans le cas d'un matériau isotrope aux vitesses du son longitudinale et transverse définies par les relations :

$$v_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \tag{2.28}$$

$$v_T = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \tag{2.29}$$

Les coefficients C_{11} et C_{44} sont les coefficients élastiques représentant la déformation dans le sens de la contrainte et perpendiculairement à la contrainte respectivement et ρ la densité. Le coefficient C_{44} est parfois appelé module de cisaillement G.

Nuance Raman/Brillouin

Nous avons également abordé la notion de confinement acoustique, qui suit une loi de proportionnalité inverse avec la taille de l'objet confinant. Lorsque cet objet est une sphère de diamètre D, $\nu \approx v_{L/T}/D$ et lorsque cet objet est une plaquette d'épaisseur e, $\nu = v_L/2e$. On comprend alors que les fréquences mises en jeu par les vibrations acoustiques confinées dépendent du régime de taille considéré. L'effet du confinement acoustique dans une nanoplaquette d'épaisseur e = 4 nm est représenté figure 2.8.B conjointement sur les spectres Raman/Brillouin et sur la courbe de dispersion. On remarque tout d'abord la suppression du pic Brillouin vers 2 cm^{-1}. En effet la longueur d'onde associée au phonon longitudinal vaut $\Lambda = v_L/\nu$ = 83 nm (avec v_L = 5000 $m.s^{-1}$). Une vibration de longueur d'onde 83 nm ne peut pas se propager au sein d'un objet de dimension 4 nm. La longueur d'onde la plus grande que peut accommoder l'épaisseur de la nanoplaquette est λ = 2e. Il s'agit alors d'une onde stationnaire à la fréquence

ν = 5000/(2*4) = 652 GHz = 20.9 cm^{-1} que nous appelons mode de respiration. Cette résonance donne lieu à un pic de diffusion inélastique à la fréquence associée, que l'on peut assimiler à une terminaison plate de la courbe de dispersion pour q < $2\pi/2e$ (représentée en pointillés rouges dans la courbe de dispersion figure 2.8.B). Nous avons pris l'exemple des plaquettes, mais le même phénomène est à l'origine des résonances mécaniques dans les nanoparticules sphériques, et plus généralement dans tous les matériaux de dimension finie. La dénomination de ces modes acoustiques confinés en tant que "modes Raman" ou "modes Brillouin" n'est pas triviale. En effet un mode Brillouin réfère à une onde acoustique **délocalisée** alors qu'un mode Raman réfère à un mode moléculaire **localisé**. Les résonances mécaniques de nano-objets ayant pour origine le confinement des ondes acoustiques on aurait tendance à les dénommer en tant que "modes Brillouin" alors que leur nature localisée/non propagative les qualifierait plutôt de modes Raman. Dans la suite nous les appellerons modes Raman basse fréquence, "Raman" en raison de la forte localisation de la vibration, "basse fréquence" faisant référence au régime de fréquence des modes acoustiques rendus stationnaires par le confinement.

Nous avons jusqu'ici introduit les concepts de diffusion Raman, diffusion Brillouin, et la notion de diffusion Raman basse fréquence par des modes acoustiques confinés. Nous avons abordé l'existence de différents modes de vibration caractérisés par leur moment angulaire ℓ. L'intensité de diffusion Raman de ces modes acoustiques confinés dépend très fortement de la taille des nanoparticules et des conditions de résonance qui diffèrent d'un matériau à l'autre en fonction de la réponse optique du matériau à la longueur d'onde d'excitation. Nous allons à présent exposer les règles de sélection qui gouvernent la diffusion par les modes de Lamb, qui dépendent de la taille de la particule diffusante. Nous aborderons ensuite l'effet de la résonance avec le plasmon de surface dans les nanoparticules métalliques.

2.5 Diffusion Raman par des modes de Lamb $\ell > 2$

La diffusion Raman, parmi d'autres techniques (Pompe sonde, spectroscopie infra rouge) est largement utilisée pour étudier les modes de vibration de nano-objets, tout comme le Raman moléculaire. La diffusion par les modes de nanoparticule est soumise à des règles de sélection qui vont dépendre de la taille de l'objet en question. Lorsque le diamètre de la sphère est petit devant la longueur d'onde de la lumière incidente D $\ll \Lambda$ ou encore qR$\ll$1 où q=$2\pi/\Lambda$ est le vecteur d'onde transféré et R le rayon de la particule, il a été montré sur la base d'arguments de symétrie que seuls les modes de respiration ℓ=0 et quadrupolaire ℓ=2 sont actifs dans le processus de diffusion Raman [49]. Ces prédictions sont en accord avec des calculs de la composante de déformation pour chaque mode de moment angulaire ℓ effectués par Montagna [50]. Ces calculs ont conduit par la suite à interpréter les modes observés dans les expériences Raman basse fréquence comme résultant de la diffusion par ces deux familles de modes propres

exclusivement [51, 52, 53, 54, 55, 6]. Dans la plupart de ces expériences, seul le mode fondamental de ces deux modes est observé, ce qui n'exclut pas l'observation d'harmoniques n > 1 [51].

Parallèlement des expériences Brillouin ont été réalisées sur des particules diélectriques (silice, polystyrène ou polymethyl methacrylate) de diamètre de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres [56, 57, 58], également utilisées pour des applications en termes de cristaux phononiques [59, 60, 61]. A la différence des spectres Raman basse fréquence de petites nanoparticules ($\ell = 0$ et $\ell = 2$), les spectres de particules submicrométriques sont plus riches. Un grand nombres de pics sont observés dans le régime des basses fréquences attribués aux modes de Lamb sphéroïdaux ℓ=0,2,3,4,5,6,7... Nous décrivons succinctement les mécanismes de la diffusion par ces modes de Lamb de haut moment angulaire dans les grosses particules tels que mis en lumière par Montagna [62, 63] et Mattarelli [30, 64].

La diffusion inélastique par une sphère de taille proche de la longueur d'onde d'excitation (quelques centaines de nanomètres) est régie par différents mécanismes. Le premier est un mécanisme de type Brillouin qui décrit les fluctuations de polarisation microscopique associées aux atomes et liaisons atomiques induites par la propagation des ondes acoustiques longitudinales. Le second est associé au processus Raman qui représente les fluctuations de polarisabilité générées par deux mécanismes :

— le mécanisme de dipôle induit qui correspond aux variations de champ local dues aux mouvements des atomes voisins.

— le mécanisme de polarisabilité de liaison qui traduit les variations de polarisabilité électronique induites par les changements de longueur de liaisons atomiques au cours de la vibration.

Pour de petites particules diélectriques seuls les modes de respiration et quadrupolaires sont q-indépendant et leur activité en diffusion Raman est dominée par le mécanisme Raman alors que le mécanisme Brillouin est négligeable. Quand la taille de la sphère devient comparable à la longueur d'onde de la lumière, le mécanisme Brillouin devient significatif et est à l'origine de la diffusion par les modes de vibration de moment angulaire $\ell > 2$ et apporte une contribution supplémentaire à la diffusion par les modes $\ell = 0$ et $\ell = 2$. La figure 2.9 issue de la référence [63] illustre cette dépendance en taille en représentant l'intensité calculée de ces modes à partir du mécanisme Brillouin en fonction de qR. L'intensité du mode $\ell = 2$ domine la région des petites tailles (faibles valeurs de qR) et l'intensité associée aux modes ℓ croissants devient de plus en plus importante pour des valeurs de qR croissantes.

Ainsi le passage d'une nanoparticule de petite taille à une nanoparticule de grande

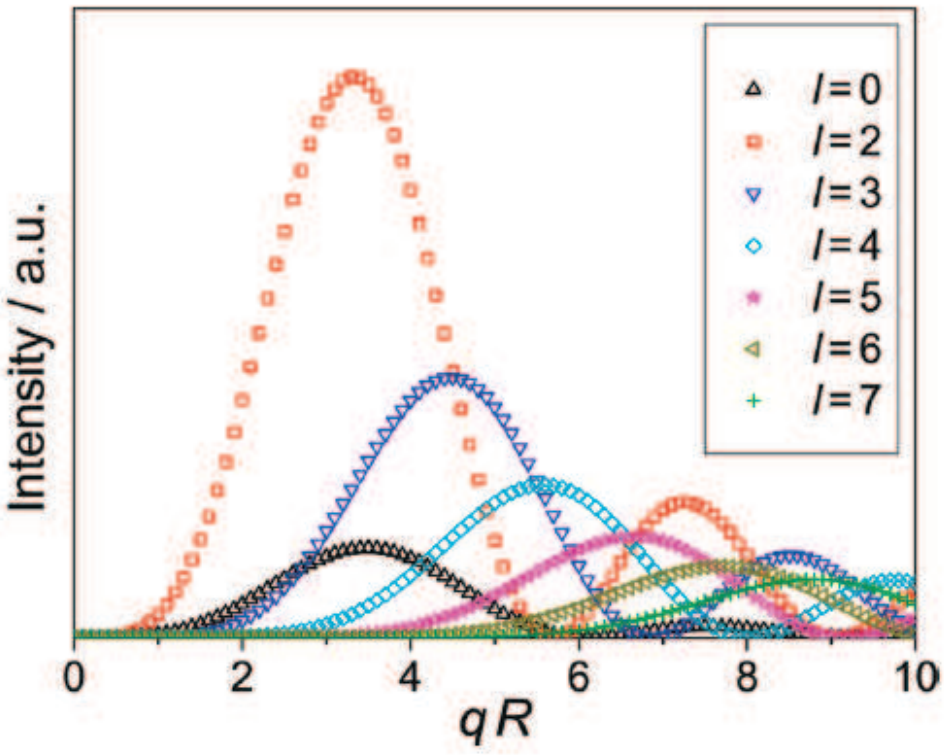


FIGURE 2.9 – Intensité Brillouin des modes propres de vibration fondamentaux (n=1) pour ℓ=0 et 2$\leq \ell \leq$7 calculés pour une sphère libre de polystyrène en fonction du produit qR du vecteur d'onde q par le rayon R de la nanoparticule tiré de la référence [63]

taille se traduit par un enrichissement du spectre basse fréquence dû à l'activité non nulle des modes de Lamb de haut moment angulaire. A ce stade la classification Raman/Brillouin devient discutable car les processus de diffusion habituellement séparés (modes moléculaires pour le Raman et modes acoustiques pour le Brillouin) se "mêlent" pour donner naissance à des signaux inélastiques dans une gamme de fréquence typiquement vierge dans le cas d'un solide dépourvu de nanostructuration. Ces modes de haut moment angulaire ont pu être observés dans des assemblées "concentrées" de billes diélectriques de quelques centaines de nanomètres[56, 57, 58], c'est à dire des opales. Nous verrons dans le chapitre 5 comment ces modes ont pu être observés dans des assemblées plus diluées de nanoparticules métalliques de taille inférieure (D < 100 nm). De telles observations ont été permises grâce à des conditions de résonance très particulières aux nanoparticules de nature métallique, exploitées de longue date dans le Raman basse fréquence de petites nanoparticules au sein d'assemblées diluées. Nous décrivons maintenant le principe du Raman résonant.

2.6 Diffusion Raman résonante par une petite nanoparticule métallique

La diffusion Raman résonante par des nanoparticules métalliques est exaltée grâce au couplage des vibrations avec le plasmon de surface, qui permet de travailler avec des assemblées diluées de nanoparticules dont nous allons ici décrire la réponse optique. Nous verrons le cas d'une petite nanoparticule isolée dans l'approximation quasi-statique. La notion de couplage plasmonique et d'hybridation des plasmons qui a lieu au sein de nanoparticules en interaction sera abordée en introduction du chapitre 5.

2.6.1 Résonance optique d'une nanoparticule métallique

La fonction diélectrique d'un métal massif

La réponse optique d'une nanoparticule métallique est dictée par le comportement de ses électrons de conduction. Dans une première approximation celui-ci peut être décrit par le modèle de Drude qui permet d'obtenir une expression analytique approximative de la fonction diélectrique associée aux électrons de conduction. Dans ce modèle classique, le métal est associé schématiquement à un réseau d'ions baignés par un nuage d'électrons de conduction. La fonction diélectrique s'exprime alors comme :

$$\epsilon^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_0} = \epsilon_1^D + i\epsilon_2^D \tag{2.30}$$

avec $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_{eff}\epsilon_0}}$ qui correspond à la pulsation de plasmon de volume, fréquence seuil en dessous de laquelle les métaux présentent une haute réflectivité, m_{eff} est la masse effective des électrons et Γ_0 est un terme de relaxation dû aux différentes interactions des électrons avec leur environnement (électron-électron, électron-phonon, défauts...). Γ_0 correspond à l'inverse du temps de relaxation τ qui représente le temps moyen entre chaque collision, dépendant du libre parcours moyen l et de la vitesse de Fermi v_F reliés par la relation $\tau = l/v_F$. Par exemple pour l'or à température ambiante $\tau = 3\times10^{-14}$s, $v_F = 1.36\times10^6$m.s^{-1} ce qui donne un libre parcours moyen l=40 nm.

Par identification on obtient les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique :

$$\epsilon_1^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \tag{2.31}$$

$$\epsilon_2^D(\omega) = \frac{\Gamma_0\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma_0^2)} \tag{2.32}$$

que l'on peut approximer dans le domaine UV-visible où $\omega \gg \Gamma_0$:

$$\epsilon_1^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{2.33}$$

$$\epsilon_2^D(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^3}\Gamma_0 \tag{2.34}$$

Dans le cas des métaux nobles une correction est à apporter à la fonction diélectrique issue du modèle de Drude ϵ^D afin de prendre en compte la contribution des électrons de coeur. Cela se traduit par l'introduction d'un terme $\epsilon_{ib}(\omega)$:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^D(\omega) + \epsilon^{ib}(\omega) - 1 \tag{2.35}$$

Dans cette expression $\epsilon^{ib}(\omega)$ représente la composante interbande (transitions électroniques depuis la bande de valence vers la bande de conduction) et $\epsilon^D(\omega)$ représente la composante intrabande (transition électronique au sein de la bande de conduction). Cette dernière expression de la constante diélectrique permet de rendre compte en première approximation de la réponse optique d'un métal massif. En revanche dans le cas d'une nanoparticule le confinement des électrons, aussi appelé confinement diélectrique, va modifier drastiquement la réponse optique par implication de la surface en faisant apparaître notamment un phénomène d'oscillation collective des électrons de conduction, appelée résonance du plasmon de surface.

La résonance du plasmon de surface

Une nanoparticule métallique est approximée par une sphère de diamètre D et de constante diélectrique $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ encapsulée dans un environnement d'indice optique n_m et de fonction diélectrique $\epsilon_m = n_m^2$. La résonance du plasmon de surface est décrite dans le cadre de la théorie de Mie et dans l'approximation dipolaire, c'est à dire quand le diamètre de la nanoparticule est petit devant la longueur d'onde de l'onde électromagnétique $D \ll \lambda$. Dans ces conditions, la section efficace d'absorption de la sphère s'exprime comme :

$$\sigma_{abs}(\omega) = V\frac{9\omega\epsilon_m^{3/2}}{c}\frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \tag{2.36}$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 varie peu avec la fréquence, de sorte qu'un phénomène de résonance apparaît lorsque le dénominateur s'annule dans l'équation 2.36 à la condition :

$$\epsilon_1 + 2\epsilon_m = 0 \tag{2.37}$$

Ce phénomène de résonance qui a lieu lorsque ϵ_1 = -2ϵ_m s'appelle la Résonance du Plasmon de Surface (RPS). Concrètement, l'oscillation collective résonante des électrons au sein de la nanoparticule se traduit par une densité de charge périodique au niveau de la surface. En remplaçant ϵ_1 par son expression dans l'équation 2.37 on arrive

à l'expression de la fréquence de résonance du plasmon de surface :

$$\Omega_{RPS} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_1^{ib}(\omega_{RPS}) + 2\epsilon_m}} \tag{2.38}$$

Cette expression permet de décrire la sensibilité de la résonance optique d'une na-

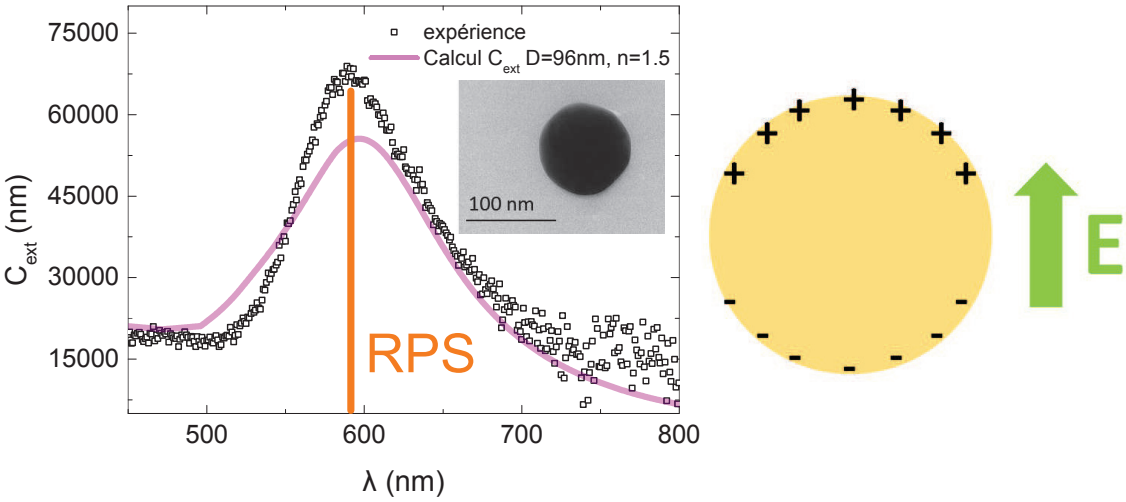


FIGURE 2.10 – Spectre d'extinction d'une nanoparticule d'or unique de diamètre D=96nm (noir) emprisonnée en matrice de PVP (n_{PVP}=1.5). Le spectre théorique (violet) est calculé (diffusion de Mie) pour une sphère d'or de même diamètre avec un indice environant n_{PVP}.

noparticule vis-à-vis du milieu environnant via le terme ϵ_m et vis-à-vis du matériau constituant la sphère résonante via la partie réelle de la fonction diélectrique interbande à la fréquence de résonance $\epsilon_1^{ib}(\omega_{RPS})$. D'un point de vue expérimental, la mesure de la réponse optique d'une nanoparticule unique par spectroscopie à modulation spatiale (SMS) donne accès au spectre d'extinction absolue, c'est à dire la diffusion et l'absorption. Ce point sera développé plus en détail dans la suite du chapitre dédié à l'étude de nano-objets uniques. A titre d'illustration, le spectre d'extinction d'une nanoparticule d'or unique de diamètre D=96 nm emprisonnée en matrice vitreuse est présenté figure 2.10. La RPS est marquée par un maximum de la section efficace d'extinction vers 590 nm et les transitions interbandes sont visibles par le fond décroissant dans la région proche UV. Les expériences Raman dites "résonantes" sur des assemblées de nanoparticules sont généralement conduites en condition de résonance avec le maximum de la RPS.

2.6.2 Diffusion Raman résonante

Les propriétés plasmoniques de nanoparticules métalliques, exploitées à des fins aussi bien artistiques (coloration des verres par exemple) que scientifiques (SERS, capteurs) ont aussi des effets remarquables sur la diffusion Raman basse fréquence. Le champ électrique intense rayonné par une nanoparticule métallique se traduit par une

exaltation de la diffusion par ses modes de vibration (effet "intrinsèque") permettant la détection de modes de Lamb à partir de très faibles quantités de nanoparticules [65, 66]. Nous verrons dans le chapitre 5 comment ces propriétés ont été mises à profit pour détecter des modes de couplage entre deux nanoparticules métalliques. Auparavant, nous décrivons succinctement les processus physiques à l'origine de l'exaltation de la diffusion par les modes de Lamb "traditionnels" de petites nanoparticules métalliques.

Le mode de respiration $\ell = 0$, de nature fortement longitudinale, dilate localement le réseau cristallin. Ainsi, le volume de la particule varie au cours de la vibration, ce qui a pour principal effet de moduler la fréquence de résonance du plasmon à la période du mode de respiration, c'est à dire sur une échelle de temps de quelques picosecondes. Cela se traduit, dans les expériences pompe-sonde, par une modulation temporelle de la transmission optique d'échantillons contenant des nanoparticules métalliques [46, 67]. D'autre part les modes de respiration ont également été étudiés par spectrométrie Raman sur des nanoparticules d'argent[68, 69] et d'or [69]. C'est le même mécanisme qui est à l'origine de la diffusion Raman par les modes de respiration. Ce sont d'ailleurs des expériences Raman qui ont permis de comprendre que la modulation des charges était due à la modulation de la partie réelle de la constante diélectrique interbande par les vibrations [69]. Ce mécanisme, aussi appelé mécanisme du potentiel de déformation, est à l'origine de la diffusion Raman par le mode de respiration de nanoparticules métalliques.

L'activité des modes quadrupolaires est généralement plus importante que celle des modes de respiration en diffusion Raman pour une excitation résonante du plasmon de surface. Pour une excitation hors résonance, en décalant progressivement la longueur d'onde de l'excitation vers les transitions interbande, il a été observé que l'intensité du mode quadrupolaire de nanoparticules d'or diminue jusqu'à disparaître [69]. Plus tard, un autre modèle semi-quantique a été proposé pour expliquer la diffusion Raman par les modes quadrupolaires comme résultant d'un mécanisme de modulation des charges de surface par les vibrations [70], reproduisant correctement les rapports d'intensité expérimentaux entre les différentes harmoniques [51]. Indépendamment des conditions de résonance avec la RPS, les harmoniques 4 et 5 du mode quadrupolaire sont plus intenses en diffusion Raman car elles modulent plus la surface par rapport aux harmoniques 2 et 3 [27].

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons introduit les concepts de diffusion Raman, diffusion Brillouin, et diffusion Raman basse fréquence par des résonances acoustiques qui émergent

lorsque la taille de l'objet confinant devient comparable à la longueur d'onde des phonons. Tout au long des chapitres expérimentaux qui suivent nous allons affiner notre compréhension du confinement acoustique en intégrant les facteurs environnementaux qui ne peuvent plus être négligés lorsque les nanoparticules sont habillées (ou non) d'un "manteau" organique, ou bien en interaction. Avant d'aborder les résultats expérimentaux, le chapitre suivant a pour but d'introduire les outils et dispositifs expérimentaux utilisés tout au long de cette thèse. Un développement expérimental important a été réalisé pour la thématique de la diffusion Raman par des nano-objets uniques, dont la description y est également détaillée. Nous allons voir en particulier les dispositifs Raman basse fréquence et Brillouin, ainsi que la spectroscopie à modulation spatiale utilisée pour l'étude des propriétés optiques de nano-objets uniques.

Chapitre 3

Outils expérimentaux Raman et Brillouin

Dans le chapitre précédent, nous avons introduit les concepts de vibrations optiques et acoustiques d'un cristal. Nous avons également abordé la question du confinement des ondes acoustiques qui donne naissance au phénomène de résonance mécanique lorsque la taille de l'objet confinant est comparable à la longueur d'onde de la vibration. Différentes techniques expérimentales permettent d'étudier cette dynamique vibrationnelle à différentes échelles, telles que les spectroscopie pompe-sonde, infra-rouge, Raman et Brillouin, ces deux dernières ayant été exclusivement utilisées au cours de cette thèse.

Dans ce chapitre, nous allons voir dans de plus amples détails l'outillage expérimental utilisé pour la spectrométrie Raman et Brillouin. Le principe de ces deux spectroscopies est de mesurer des différences d'énergie des photons diffusés par rapport à la raie élastique (diffusion Rayleigh). Les écarts d'énergie mis en jeu dans les diffusions Brillouin et Raman ne sont pas du même ordre de grandeur et nécessitent d'avoir recours à différentes technologies de filtrage de la lumière diffusée.

3.1 Spectrométrie Raman

Les vibrations intramoléculaires sondées par diffusion Raman peuvent être des modes optiques dans un cristal, ou encore de vibrations localisées au sein de molécules. Différentes technologies de spectroscopie optique sont disponibles pour mesurer un spectre Raman, chacune d'entre elles présentant des atouts et des inconvénients.

3.1.1 Quintuple monochromateur : le Dilor Z40

Le Dilor Z40 est un quintuple monochromateur basé sur le principe d'enregistrement d'un spectre pas à pas par rotation simultanée de ses cinq réseaux (1800 traits/mm) montés en série (figure 3.1). Les réseaux dispersent la lumière diffusée par l'échantillon et les fentes, d'ouverture variable, placées sur le chemin optique entre chaque réseau permettent de diminuer l'importante intensité résultant de la diffusion élastique. Cette méthode d'enregistrement monocanale des spectres constitue un inconvénient car elle

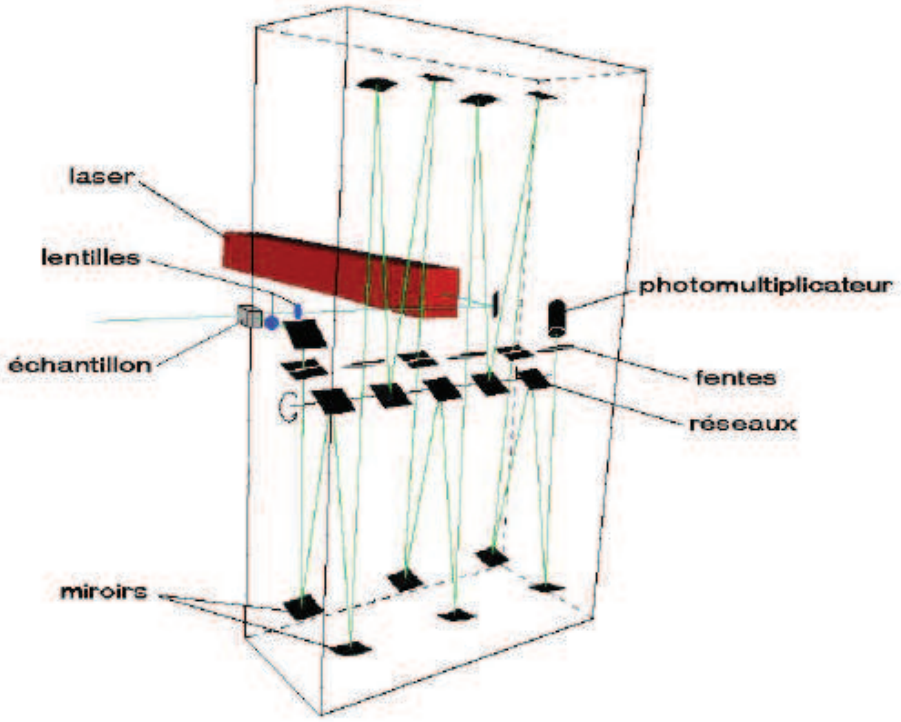


FIGURE 3.1 – Trajet optique dans le quintuple monochromateur Dilor Z40 [26]

peut nécessiter un grand temps d'acquisition des spectres. La lumière diffusée est collectée avec un objectif macro, puis passe par la fente d'entrée d'ouverture variable pour arriver sur le premier réseau. Le faisceau subit des réflexions successives sur chacun des cinq réseaux et traverse les 6 fentes du spectromètre avant d'arriver sur un photomultiplicateur refroidi par effet Peltier. Cela permet, compte tenu de la grande distance parcourue dans le spectromètre, d'éliminer suffisamment de signal issu de la diffusion élastique pour pouvoir résoudre des fréquences de quelques cm^{-1} dans les meilleures conditions. Cette limite de résolution aux basses fréquences est bien inférieure à celle des spectromètres Raman classiques multicanaux (type CCD avec un ou deux réseaux, $\sigma_{min} > 100$ cm^{-1}), d'où sa dénomination de spectromètre "basses fréquences". Un des atouts du Z40, en plus de son excellente résolution due à la grande focale de ses miroirs (800 mm), réside dans la possibilité de travailler à différentes longueurs d'ondes ce qui, comme nous l'avons exploité avec l'étude des nanoplaquettes, peut s'avérer très utile pour accorder la diffusion Raman en résonance avec les résonances optiques des systèmes étudiés.

3.1.2 Le Labram HR Evolution

Le spectromètre Labram HR évolution est un second modèle plus récent qui a été largement utilisé dans cette thèse notamment pour l'étude des plaquettes semiconductrices. Il est conçu spécialement pour l'étude du régime des basses fréquences. C'est

un système Raman intégré équipé d'une CCD refroidie et d'un microscope confocal. Le principe de fonctionnement du Labram repose sur l'utilisation de filtre super Notch (optigrade). Les filtres Notch, aussi appelés filtres coupe-bande, sont optimisés pour disperser la lumière avec très peu de pertes tout en atténuant très fortement la diffusion élastique dans une gamme bien inférieure à la centaine de cm^{-1}. La limite de résolution aux basses fréquences des filtres Notch standards est de 50-100cm^{-1} et l'utilisation des super Notch (Volume Holographic Bragg Gratting VHBG) permet d'abaisser cette limite à 5-10 cm^{-1} autour de la seule longueur d'onde de travail disponible λ_0 = 532 nm. Deux réseaux sont disponibles (1800/600) traits/mm pour les mesures, en fonction de la résolution nécessaire. L'avantage majeur de l'utilisation des filtres super Notch est de pouvoir enregistrer un spectre en très peu de temps (acquisition multicanale), ce qui constitue un gain de temps considérable par rapport à la technique pas à pas du Z40. L'inconvénient est qu'il n'est pas possible de changer la longueur d'onde d'excitation, le filtre super Notch n'étant optimisé que pour une seule longueur d'onde de travail.

3.2 Spectrométrie Brillouin

A la différence des vibrations optiques sondées en Raman, les vibrations acoustiques sondées en Brillouin ont des fréquences beaucoup plus faibles, typiquement de l'ordre de quelques dizaines de GHz ($\approx$ 1 cm^{-1}). Ces fréquences sont inaccessibles avec des spectromètres Raman classiques, même pour le Dilor Z40 et le Labram, et requièrent l'utilisation d'une technologie différente. La spectroscopie Brillouin est basée majoritairement sur l'utilisation de l'interférométrie Fabry-Pérot qui permet de mesurer des signaux inélastiques dans la gamme de fréquences 3 GHz < ν < $\approx$ 500 GHz (0.1 cm^{-1} < ν < $\approx$ 15 cm^{-1}). Ce domaine de fréquences comprend aussi les fréquences de vibrations acoustiques confinées dans les nano-objets. A titre d'exemple considérons deux sphères de diamètre D_1 = 5 nm et D_2 = 100 nm, constituées d'un matériau arbitraire dont la vitesse du son vaut $v_L \approx$ 5000 $m.s^{-1}$. La fréquence de vibration des sphères est donnée par $\nu \approx v_L/D$ (mode de respiration) de sorte que :

$$\begin{cases} \nu_{D_1} \approx 1000\ GHz = 33\ cm^{-1}\ \text{(Dilor Z40 / Labram)} \\ \nu_{D_2} \approx 50\ GHz = 1.6\ cm^{-1}\ \text{(Tandem Fabry Pérot)} \end{cases} \tag{3.1}$$

On comprend alors que les fréquences mises en jeu par les vibrations acoustiques confinées dépendent du régime de taille considéré. La fréquence de vibration des sphères de diamètre 5 nm étant au delà de la limite supérieure du spectromètre Brillouin, nous utiliserons le Z40 ou le Labram. Inversement pour des sphères de 100 nm, nous utiliserons le spectromètre Brillouin (Tandem Fabry Pérot) pour mesurer la gamme des très basses fréquences en-dessous des limites de résolution du Z40 et du Labram. Nous avons pris l'exemple de nanoparticules sphériques, mais le même raisonnement vaut pour des géométries de confinement différentes telles que les nanoplaquettes. Nous

aurons donc recours à l'un ou l'autre des spectromètres Raman BF/Brillouin en fonction du régime de fréquence/taille étudié. Dans la section suivante nous allons décrire le principe de fonctionnement du spectromètre Brillouin basé sur l'utilisation de l'interférométrie Fabry-Pérot, qui a fait l'objet de l'essentiel des mesures de cette thèse mais aussi d'un développement expérimental important pour la mesure sur nano-objet unique.

3.2.1 Tandem Fabry Pérot

Comme nous l'avons illustré plus haut, les fréquences des modes de Lamb de nanoparticules de grande taille (D > 10 nm) se situent dans le domaine traditionnellement associé à la spectroscopie Brillouin, typiquement opérée par interférométrie Fabry-Pérot. L'interféromètre que nous avons employé pour nos études est un tandem commercialisé depuis une trentaine d'années par JRS Scientific. Le principe de fonctionnement de ce spectromètre est décrit en détail dans l'annexe B. Une vue du tandem est proposée dans la figure 3.2, où apparaît un trajet simplifié du faisceau diffusé entre le trou d'entrée et le détecteur. Pour les besoins de l'équipe Soprano, le tandem FP fut modifié afin de permettre des mesures sous microscope confocal (réalisation de J. Margueritat).

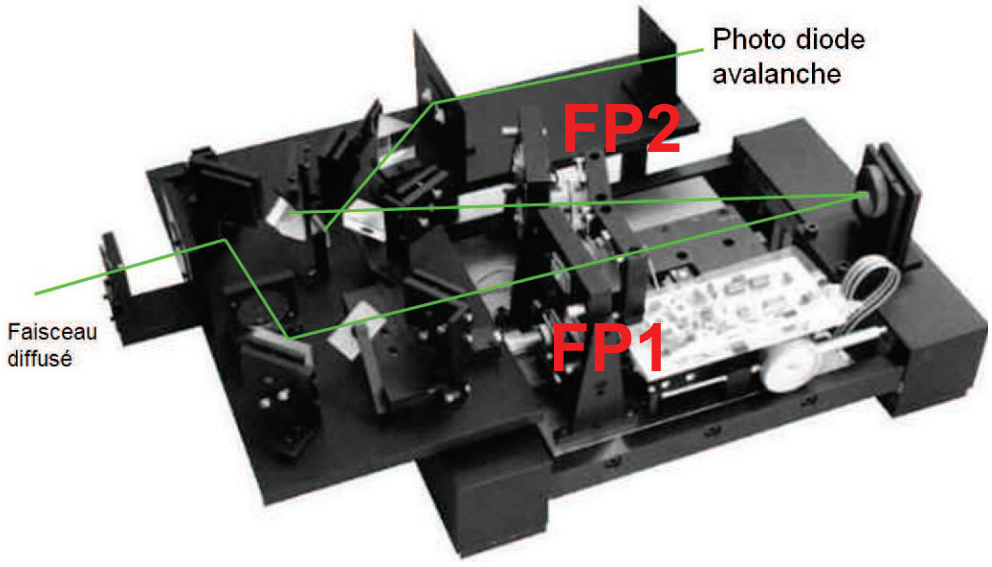


FIGURE 3.2 – Vue d'ensemble du tandem Fabry-Pérot. Les deux cavités FP1 et FP2 sont indiquées ainsi que le trajet du faisceau diffusé depuis le trou d'entrée du spectromètre jusqu'au détecteur. Un seul des trois passages dans chaque cavité est représenté.

3.2.2 Dispositif expérimental complet : micro-Brillouin confocal couplé à la spectrométrie d'absorption

Au cours de ma thèse, afin de permettre la corrélation entre les mesures vibrationnelles et les propriétés optiques des échantillons étudiés, le dispositif micro-Brillouin a été implémenté d'un monochromateur additionnel pour les mesures de micro-absorption (figure 3.3). L'échantillon est placé au niveau d'un microscope inversé qui possède deux sorties : l'une est connectée au tandem et l'autre au monochromateur. Il est ainsi possible de réaliser à la même localisation d'un l'échantillon une mesure simultanée du spectre Raman basse fréquencce et du spectre d'absorption.

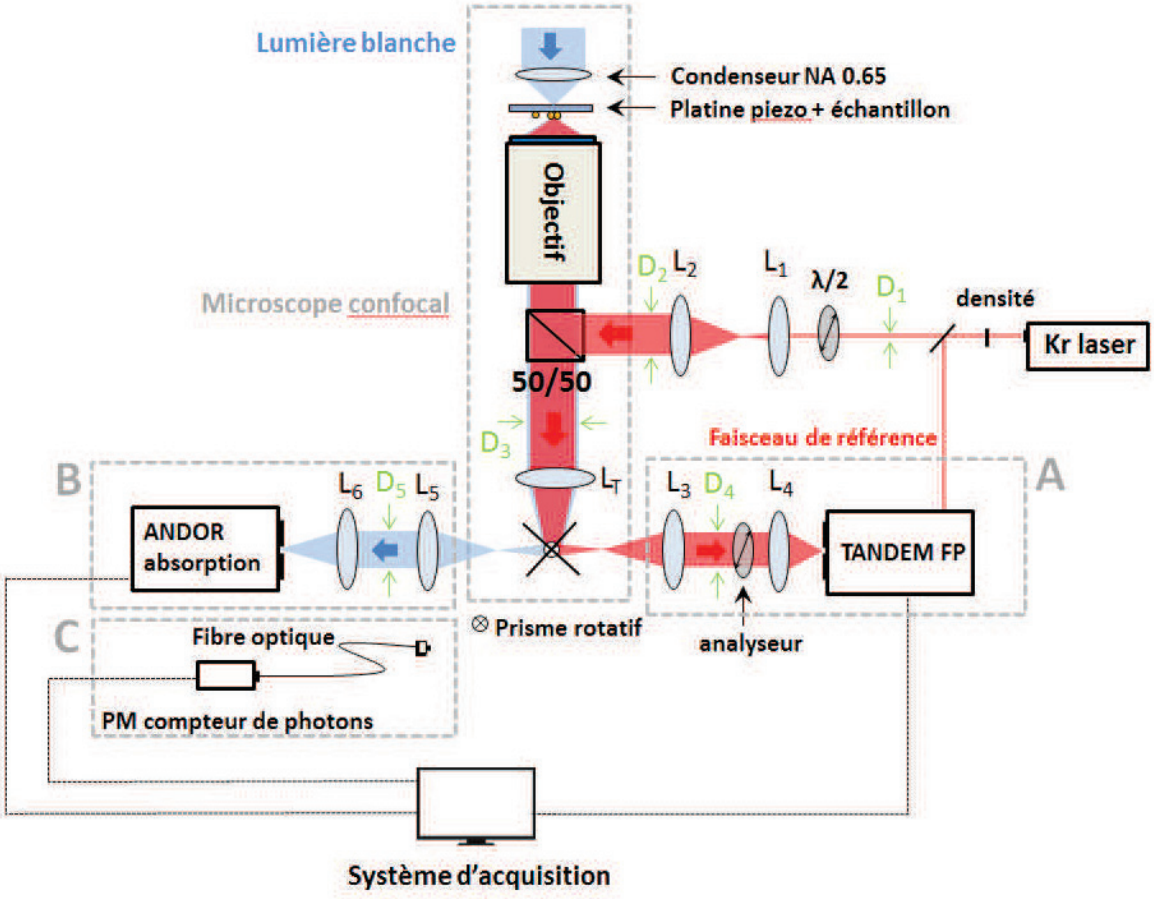


FIGURE 3.3 – Schéma du dispositif expérimental comprenant la source laser, le microscope confocal, l'échantillon et la platine piezo-électrique et les systèmes de détection : PM compteur de photon, Tandem Fabry-Pérot et spectromètre Andor Shamrock pour les mesures de micro-absorption.

Le schéma du dispositif expérimental micro-Brillouin est présenté dans la figure 3.3. Le spectromètre Brillouin est couplé à un microscope confocal inversé et de fait, les mesures micro-Brillouin sont faites en configuration de rétrodiffusion. Tout d'abord, le faisceau laser est recollimaté et expandu à l'aide d'un télescope pour (i) compenser

la divergence du faisceau laser et (ii) optimiser le diamètre du faisceau vis-à-vis de la taille de la pupille d'entrée des objectifs ($\approx$ 5 mm). Le télescope est constitué des deux lentilles convergentes L_1 (f_1 = 50 mm) et L_2 (f_2= 80 mm). Le rapport f_2/f_1 = 1.6 est choisi pour avoir un diamètre de faisceau $D_1 = D_0 \cdot f_2/f_1$ = 4.8 mm à l'entrée du microscope. La lumière est focalisée sur l'échantillon à l'aide d'un objectif. La limite de résolution a (rayon à mi-hauteur du pic d'Airy) au point focal dépend de l'ouverture numérique ON de l'objectif utilisé et est donnée par le critère de Rayleigh :

$$a = 1.22\frac{\lambda}{ON} \tag{3.2}$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière. L'ouverture numérique de l'objectif dépend de l'indice du milieu environnant et de l'angle d'ouverture du cône de lumière α :

$$ON = n.sin\alpha \tag{3.3}$$

Nous utilisons des objectifs à air, l'indice de réfraction vaut donc n = 1. Dans le cas de notre objectif ($\times$100, ON=0.95) la limite de résolution spatiale théorique au point focal vaut donc a = 830 nm pour une longueur d'onde de 647 nm d'après l'équation 3.2. Pour un objectif à longue distance de travail ($\times 20, ON = 0.35$), la taille du spot au point focal est bien plus grande avec a = 2.2 μm. C'est pourquoi pour obtenir une meilleure résolution spatiale nous utiliserons des objectifs de grande ouverture numérique. Ceci contraste avec les expériences Brillouin pour lesquelles on préfèrera travailler avec des faibles ouvertures numériques pour une meilleure définition du vecteur d'onde incident. En pratique pour les expériences sur nano-objet unique, nous travaillerons avec l'objectif ($\times$100, ON=0.95) et nous choisirons des objets séparés de plusieurs microns pour être sûrs de ne pas mesurer de signal issu d'objets voisins. Un moyen d'augmenter la résolution serait d'utiliser des objectifs à huile de plus grande ouverture numérique, mais en raison de la pollution par le signal Brillouin de l'huile, nous avons opté pour un objectif à air.

L'échantillon est posé sur une platine piezo électrique qui permet de déplacer l'échantillon avec une précision inférieure au nanomètre. Le faisceau rétrodiffusé par l'échantillon est collecté par toute l'ouverture numérique de l'objectif et collimaté avec un diamètre D_3 = 5 mm égal à celui de la pupille d'entrée de l'objectif jusqu'à son arrivée sur la lentille tube L_T de focale f_T = 200 mm qui focalise le faisceau en sortie de microscope. Un prisme rotatif permet alors de renvoyer la lumière sur l'une des trois sorties disponibles. La sortie A est dédiée au tandem Fabry-Pérot. La lumière est collimatée en sortie de microscope avec la lentille L3 (f_3 = 150 mm, diamètre du faisceau : D_4) puis transportée jusqu'au spectromètre où elle est refocalisée sur le trou d'entrée confocal du tandem avec la lentille L4 (f_4 = 100 mm). Pour un fonctionnement optimal du spectromètre Brillouin, il est nécessaire d'ajuster le diamètre D_4 du faisceau diffusé entre le microscope et le spectromètre avec la distance focale f_4 de focalisation dans

le trou confocal. Ce réglage doit être réalisé en tenant compte du nombre f caractéristique pour chaque spectromètre qui relie le diamètre du faisceau incident à la focale de la lentille de focalisation. Pour le tandem :

$$D_4 = \frac{f_4}{18} \tag{3.4}$$

Le diamètre D_4 du faisceau diffusé recollimaté par la lentille L3 est donné par la relation $D_4 = f_3/f_T \cdot D_3 = 3.75$ mm. Pour respecter le critère donné par la relation 3.4, L4 doit être choisie de sorte que $f_4 = D_4 \cdot 18 = 67$ mm (En pratique $f_4 = 50$ mm). Une seconde sortie du microscope est également couplée avec un monochromateur ANDOR Schamrock 303i équipé d'une CCD refroidie à -80°C permettant les mesures d'absorption in-situ (dispositif B). Ce dispositif est utilisé pour la corrélation entre les mesures de micro absorption et les mesures micro-Brillouin.

Pour les mesures sur nano-objet unique, le dispositif B est remplacé par le dispositf C, composé d'une fibre optique et d'un photomultiplicateur compteur de photons pour l'enregistrement des cartographies Rayleigh, permettant le repérage des objets. La tête de la fibre optique est montée sur un déplacement micrométrique avec trois degrés de liberté pour pouvoir ajuster le couplage au point focal en sortie de microscope. Le contrôle de la platine se fait par l'intermédiaire d'un logiciel Labview qui permet de paramétrer le déplacement et l'enregistrement des cartographies. Chaque cartographie est enregistrée en aller-retour, afin de s'assurer que le signal provient bien de l'échantillon.

Nous avons passé en revue jusqu'ici les outils expérimentaux utilisés pour les expériences Raman et Brillouin ainsi que le dispositif expérimental utilisé pour la corrélation micro-absorption / micro-Raman. Nous avons abordé la question de la mesure Raman sur nano-objet unique, qui va être corrélée à la réponse optique du même nano-objet grâce à la mesure du spectre d'extinction par spectroscopie à modulation spatiale (SMS). La section suivante a donc pour but d'introduire les principes de base de la SMS.

3.3 Propriétés optiques de nanoparticules uniques : spectroscopie à modulation spatiale

Le dispositif expérimental de mesure de micro-absorption mis en place permet de réaliser la corrélation plasmon-vibration dans les mesures sur assemblées. Ce dispositif ne permet pas la caractérisation du plasmon à l'échelle d'un objet unique en raison de l'élargissement de la réponse optique induit par la dispersion en taille inhérente aux assemblées de nanoparticules. La spectroscopie à modulation spatiale (SMS), technique développée par l'équipe AG Nano à l'institut Lumière Matière, permet de s'affranchir

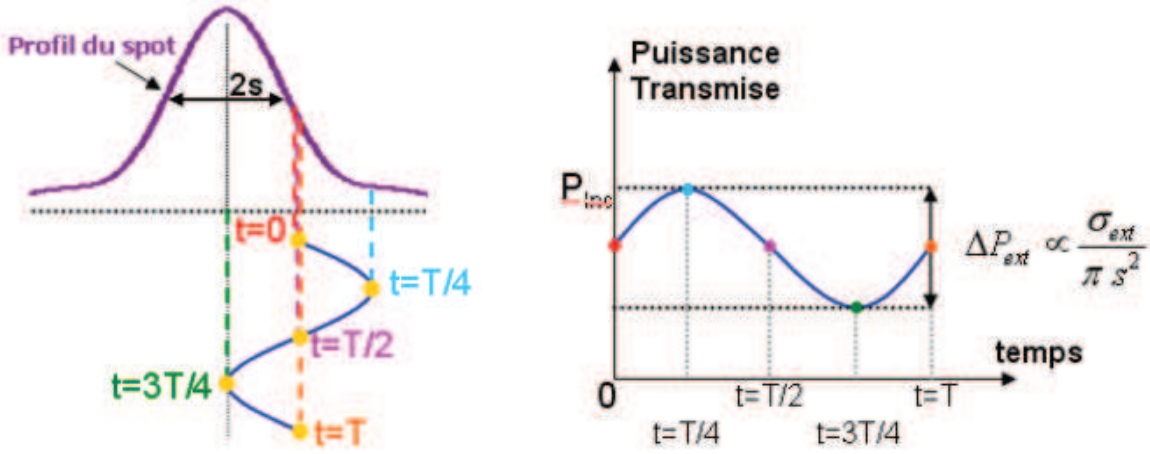


FIGURE 3.4 – Principe de la spectroscopie à modulation spatiale [72] : la position de la nanoparticule est modulée périodiquement sous le faisceau au point focal, générant une variation de la puissance transmise à la fréquence de modulation.

de ces effets statistiques en mesurant la réponse optique d'objets uniques [71].

La technique SMS est basée sur la mesure de l'extinction de lumière produite par une nanoparticule ΔP_{ext}. Le problème principal est lié au fait que la valeur de ΔP_{ext} est généralement d'amplitude plus faible que les fluctuations d'intensité de la source de lumière. Typiquement pour une nanoparticule d'or de diamètre entre 10 et 40 nm, la fluctuation de puissance transmise due à la présence de la particule dans le faisceau est de l'ordre de $\Delta P_{ext}/P_{ext} = 10^{-3}$ à 10^{-5} respectivement. Pour palier ce problème, la SMS repose sur la modulation de la position de l'échantillon au point focal à une fréquence f choisie. Cela permet grâce à l'utilisation d'une détection synchrone de sélectionner la seule fréquence de modulation dans le processus de sélection en phase. Le principe est représenté schématiquement dans la figure 3.4 pour un profil de spot gaussien pour quatre instants d'une période d'oscillation. A t=0, T/2 et T, la particule est sous le faisceau et produit une variation de puissance transmise non nulle en raison de l'absorption et de la diffusion de la lumière par la particule. A t=T/4 la particule sort du faisceau et la puissance transmise est maximale et à t=3T/4 la particule est au centre du spot produisant une extinction maximale. On peut voir qu'au cours d'une période d'oscillation de l'échantillon sous le spot la puissance transmise varie de façon périodique à la fréquence de modulation. Cette fréquence de modulation sera celle sélectionnée par la détection synchrone.

La section efficace d'extinction absolue de la nanoparticule s'obtient à partir de la différence entre les puissances transmises et incidentes :

$$\Delta P = P_{trans} - P_{in} = -\sigma_{ext} I(x_0, y_0) \tag{3.5}$$

où $I(x_0,y_0)$ est l'intensité de la lumière à la position (x_0,y_0). Lorsque la position de

la particule est modulée à la fréquence f dans la direction (Oy) avec l'amplitude δ_y, on peut écrire :

$$y(t) = y_0 + \delta_y sin(2\pi ft) \tag{3.6}$$

d'où l'on tire l'expression de la puissance transmise :

$$P_{trans} = P_{in} - \sigma_{ext} I(x_0, y_0 + \delta_y sin(2\pi ft)) \tag{3.7}$$

L'amplitude de modulation δ_y étant très petite comparée à la taille du spot, on peut développer ΔP au second ordre :

$$\begin{aligned} \Delta P = &-\sigma_{ext}(I(x_0, y_0) + \tfrac{1}{4}(\tfrac{\delta I^2}{\delta y^2})_{(x_0,y_0)}\delta_y^2) - \sigma_{ext}(\tfrac{\delta I^2}{\delta y^2})_{(x_0,y_0)}\delta_y sin(2\pi ft) \\ &+\tfrac{1}{4}(\tfrac{\delta I^2}{\delta y^2})_{(x_0,y_0)}\delta_y^2) cos(2\pi(2f)t) \end{aligned} \tag{3.8}$$

On peut voir que la variation de puissance transmise développée au second ordre possède une contribution à la fréquence de modulation f, et à la fréquence harmonique 2f. A la fréquence f, la variation de transmission est proportionnelle à la dérivée première de l'intensité, et la fréquence harmonique 2f est quant à elle proportionnelle à la dérivée seconde. Si le profil d'intensité est gaussien, on se retrouve alors avec une forme de signal de modulation représentée dans la figure 3.5.

Le signal enregistré à la fréquence f sera composé de deux lobes antisymétriques vis-à-vis de la position de la particule, dans la direction de modulation, et l'intensité du signal à la position de la particule est nul. Ce n'est pas le cas d'un signal enregistré à la fréquence 2f, pour qui la position des lobes est symétrique par rapport à la position de la particule, et l'intensité du signal est maximale à la position de la particule. Le signal enregistré à 2f est environ 10 fois plus faible que celui enregistré à la fréquence f, mais la largeur du pic central à 2f est plus faible que la largeur totale des deux lobes à f. Ainsi, si le signal est assez fort, travailler à 2f permet une localisation plus précise de l'échantillon (erreur sur la position : 100nm). L'équation 3.8 nous renseigne sur le fait que l'amplitude du signal de modulation est proportionnelle à la section efficace d'extinction absolue d'une nanoparticule. Il suffira alors d'enregistrer ce signal sur une large gamme de longueurs d'onde pour mesurer le spectre d'extinction de la particule.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons passé en revue les principaux outils expérimentaux utilisés dans cette thèse pour les expériences Raman, Raman basse fréquence et Brillouin ainsi que le dispositif expérimental utilisé pour la corrélation micro-absorption / micro-Brillouin. Nous avons abordé la question de la mesure Raman sur nano-objet unique, qui va être corrélée à la réponse optique du même nano-objet grâce à la mesure du

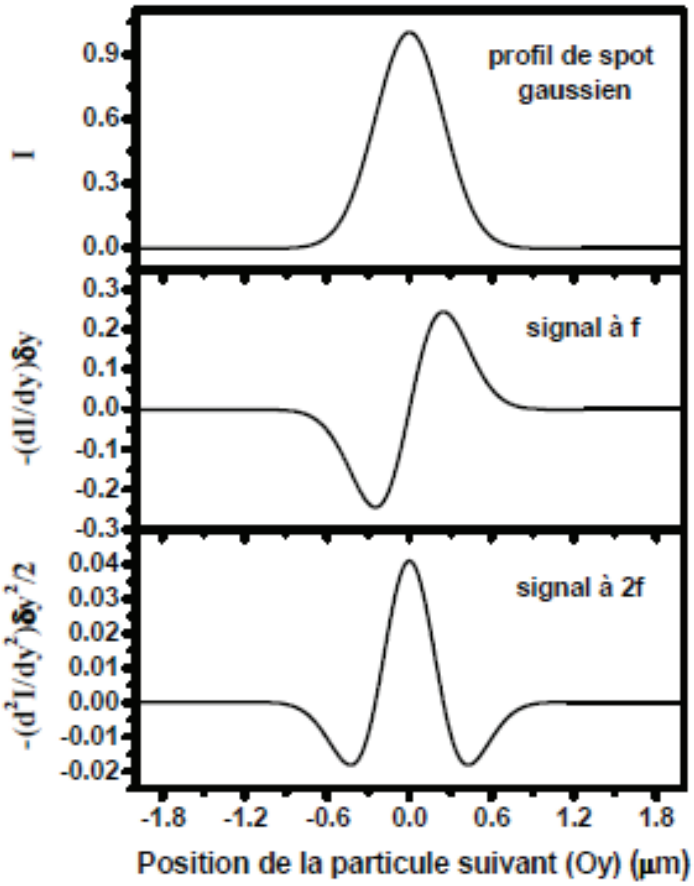


FIGURE 3.5 – Différents profils d'intensité enregistrés à la fréquence de modulation f et son harmonique 2f pour un profil incident gaussien [72].

spectre d'extinction par spectroscopie à modulation spatiale (SMS). Les chapitres suivants sont consacrés aux résultats expérimentaux, à commencer par la partie concernant la diffusion Raman basse fréquence par des nanoplaquettes semiconductrices.

Chapitre 4

Diffusion Raman basse fréquence par des nanoplaquettes semiconductrices

Une des premières applications de la spectroscopie Raman basse fréquence a été en rapport avec l'étude de boîtes quantiques (confinement 3D) enchâssées en matrice vitreuse (voir la thèse de Lucien Saviot [73] et les articles correspondant [52, 53] ou encore les travaux de Montagna [74]). Ces travaux montrent qu'en première approximation les modes de vibration des nanoparticules peuvent être décrits par un modèle de sphère libre, indiquant un faible effet du couplage avec la matrice sur les fréquences de résonance. Dans ce chapitre nous allons considérer le cas relativement peu étudié par rapport aux nanoparticules sphériques d'un confinement 1D dans des nanoplaquettes semiconductrices dont l'épaisseur varie entre 1 et 4 nm. Nous verrons que dans ce cas de nouveaux "effets d'environnement" liés à la présence d'un manteau organique sont observés. Ce mode de confinement 1D est l'équivalent nanométrique des modes stationnaires d'une corde vibrante.

Une particularité de ces plaquettes dont la synthèse a été mise au point par l'équipe de Benoit Dubertret de l'ESPCI réside dans le contrôle de l'épaisseur et de la planéité de la surface à l'échelle atomique. Le contrôle du confinement excitonique dans ces objets en fait un matériau de choix pour l'exploitation de leurs propriétés de photoluminescence [75, 76, 77]. L'absorption lié à l'exciton nous permettra ici de bénéficier de l'effet Raman résonant, que nous utiliserons pour l'étude du mode de respiration des plaquettes. A titre illustratif, des images MET (fournies par Silvia Pedetti) des nanoplaquettes de CdS possèdant 4 et 12 monocouches (MC) sont illustrées figure 4.1.A et B respectivement. A noter qu'une MC correspond à un demi paramètre de maille de la structure bulk (a_{CdS} = 0.582 nm et a_{CdSe} = 0.608 nm). Nous allons nous intéresser en particulier à l'effet lié à la présence des ligands organiques (oléates) sur la fréquence du mode de respiration.

Les résultats de ce chapitre seront présentés sous la forme d'un article soumis à Nanoscale (mai 2016), complété d'une étude du comportement vibrationnel lorsque

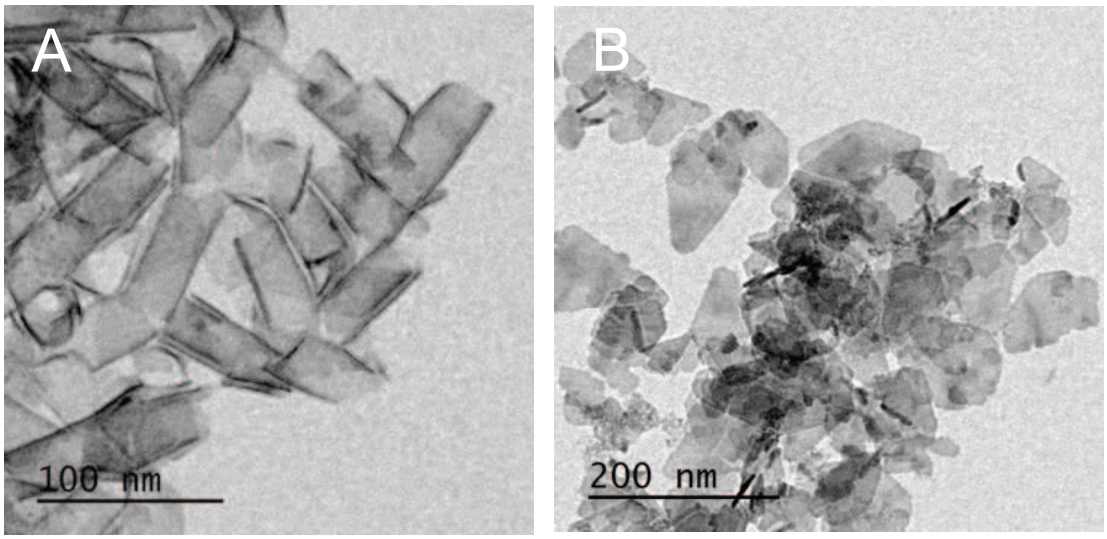


FIGURE 4.1 – Images MET (Silvia Pedetti) des nanoplaquettes
A. CdS 4 MC et B. CdS 12 MC.

les nanoplaquettes sont soumises à une pression hydrostatique. Auparavant nous discutons brièvement des propriétés optiques qui conditionnent le choix de l'excitation Raman pour optimiser les effets d'exaltation dus à la résonance.

4.1 Diffusion Raman résonante par des nanoplaquettes semiconductrices

4.1.1 Propriétés optiques - Confinement de l'exciton

Les propriétés optiques des nanoplaquettes dans la région UV-visible sont dictées par les transitions électroniques depuis la bande de valence vers la bande de conduction dans une semiconducteur. L'excitation des électrons depuis chacune des bandes de valence vers la bande de conduction laisse un "trou", état énergétique vide dans la bande de valence. Une paire électron trou, aussi appelée exciton, est donc composée d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande de valence, de charges opposées et liées par une interaction de type coulombienne. Une description de l'exciton consiste à faire une analogie avec un ion hydrogénoïde. Dans cette vision, l'exciton possède une taille finie définie par le rayon de Bohr, qui correspond au rayon de l'orbite décrite par les deux particules animées d'un mouvement de rotation l'une autour de l'autre. Le rayon de Bohr s'écrit :

$$a_B = \epsilon \frac{m_e}{m^*} a_0 \tag{4.1}$$

avec ϵ la constante diélectrique du matériau, m_e la masse de l'électron, m^* la masse de l'exciton et a_0 = 0.53 Å est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène. Dans un cristal massif, l'exciton est libre de se déplacer, mais lorsque la taille du cristal est réduite jusqu'à des dimensions comparables à a_B, des effets de confinement apparaissent qui

vont fortement moduler les transitions électroniques et donc la réponse optique des nanoplaquettes. Les matériaux CdSe et CdS diffèrent par leur gap et leur rayon excitonique qui sont résumés dans le tableau 4.1.

matériau	E_g (eV)	a_B (nm)
CdSe	1.66	5.6
CdS	2.4	2.9

TABLE 4.1 – Valeurs de l'énergie du Gap E_g et du rayon de Bohr a_B de l'exciton pour CdSe et CdS à l'état massif.

La valeur de a_B pour CdS est environ deux fois plus faible que pour CdSe. Cela signifie que dans un cristal d'une taille de l'ordre du nanomètre, l'effet du confinement de l'exciton sera beaucoup plus prononcé pour CdSe que pour CdS. Les nanoplaquettes que nous allons étudier possèdent une épaisseur entre 1 et 4 nm, toujours inférieure au rayon de Bohr de CdSe mais de l'ordre de celui de CdS. Concrètement, dans le cas de CdSe, nous serons en régime de fort confinement, ce qui se traduit par une forte dépendance du niveau énergétique de l'exciton et des transitions optiques correspondantes vis-à-vis de très faibles variations d'épaisseur de plaquette. CdS en revanche est en régime de confinement intermédiaire, d'où un décalage plus faible de l'exciton en fonction de la taille.

4.1.2 Choix de la longueur d'onde d'excitation Raman

La caractérisation de la structure excitonique des nanoplaquettes se fait en mesurant l'absorption des solutions colloïdales en fin de synthèse. A titre d'illustration, les spectres d'absorption UV-visible obtenus pour les échantillons CdSe 4 MC (rouge) et 5 MC (bleu) sont présentés figure 4.2.A. Trois pics d'absorption sont distingués. Le premier (vers 550 nm pour CdSe 5 MC et vers 510 pour CdSe 4 MC) correspond à une excitation dite "trou lourd", le deuxième correspond à un "trou léger" (voir par exemple la thèse de Silvia Pedetti [78] ou Sandrine Ithurria [79]). L'absorption importante en dessous de 400 nm correspond aux transitions depuis les niveaux de coeur plus profonds (plus énergétiques). Les figures 4.2.B et C représentent les spectres de luminescence de CdSe 4 MC et CdSe 5 MC enregistrés avec le spectromètre basse fréquence Labram (excitation 532 nm représentée par une flèche verticale dans le spectre d'absorption). La très intense et très large bande qui domine les spectres vers -600 cm^{-1} (CdSe 4 MC) et 800 cm^{-1} (CdSe 5 MC) correspond au signal de photoluminescence (PL) des plaquettes dû à la recombinaison des paires électrons-trou. Dans le cas de CdSe, le signal de PL masque complètement la faible diffusion Raman des nanoplaquettes (modes optiques à haute fréquence et modes de respiration à basse fréquence). Pour cette raison il a été nécessaire d'ajuster la longueur d'onde d'excitation par rapport au seuil d'absorption (utilisation du spectromètre Dilor Z40).

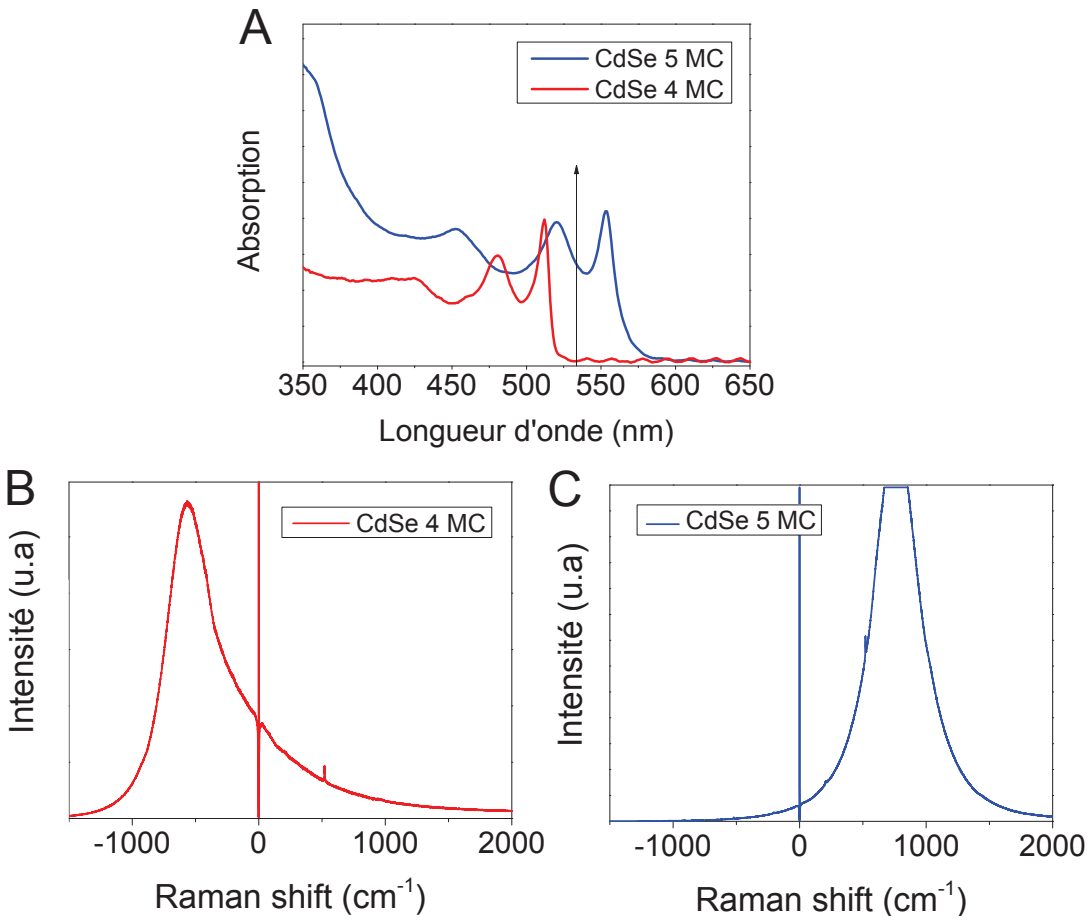


FIGURE 4.2 – Spectres de luminescence (excitation 532 nm) des échantillons A. CdS 4 MC et B. CdS 5 MC montrant l'intense signal de PL des nanoplaquettes masquant la diffusion Raman.

Les spectres Raman basse fréquence de l'échantillon CdSe 5 MC enregistrés avec le Z40 pour différentes longueurs d'onde d'excitation sont représentés dans la figure 4.3.A. Les positions des différentes excitations par rapport aux pics excitoniques sont représentées en insert. Lorsque la bande d'absorption correspondant aux trous lourds (vers 550 nm) est excitée en quasi résonance (λ_0 = 561 nm) le spectre Raman basse fréquence est marqué par l'intense signal de PL (fond décroissant) et par la présence d'une bande vers 25 cm^{-1} correspondant au mode de respiration des plaquettes. La bande vers 200 cm^{-1} correspond au phonon longitudinal optique. En revanche dès que l'excitation est hors résonance, l'intensité de la bande basse fréquence diminue très rapidement (ainsi que le signal de PL). La forte dépendance de la position de la bande d'absorption des trous lourds vis-à-vis de l'épaisseur des plaquettes pour CdSe nous a conduit à adapter pour chaque épaisseur la longueur d'onde d'excitation, afin de trouver un compromis entre la minimisation de la PL et l'optimisation de l'intensité du signal Raman. C'est pourquoi le Z40 qui peut travailler à différentes longueurs d'onde a été utilisé. En revanche pour CdS l'intensité de la bande basse fréquence est beaucoup moins dépendante des conditions de résonance (figure 4.3.B pour CdS 12 MC). Ainsi pour CdS il a été possible d'enregistrer les spectres pour toutes les épaisseurs avec le

Labram pour une même excitation à 532 nm.

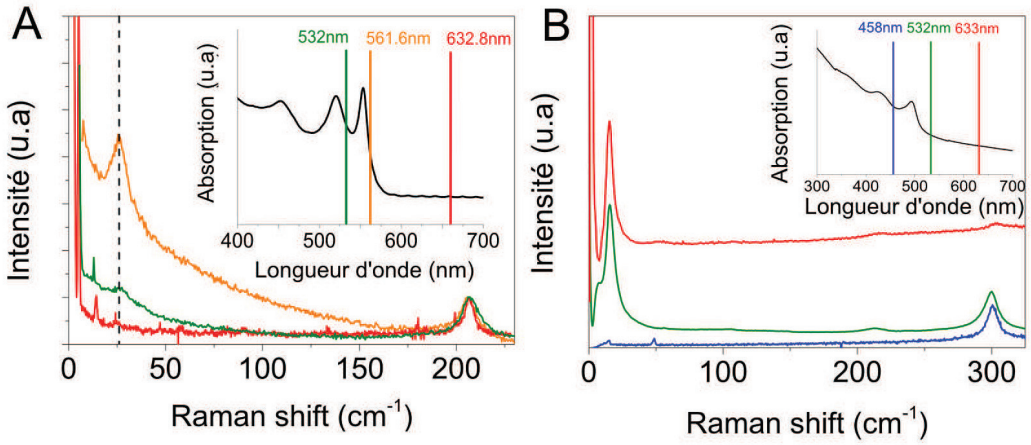


FIGURE 4.3 – Effet de la résonance avec l'exciton sur les spectres Raman de A.CdSe 5 MC et B.CdS 12 MC. La position des longueurs d'onde d'excitation utilisées est représentée en insert avec les spectres d'absorption.

Nous décrivons a présent les résultats relatifs à la partie vibrationnelle.

4.2 Effet nanobalance sur les résonances acoustiques de nanoplaquettes

Dans cet article les modes de respiration de nanoplaquettes de Cds et CdSe ont été étudiés pour des épaisseurs comprises entre 1 et 4 nm (3 MC $\rightarrow$ 14 MC). Les fréquences mesurées s'écartent d'autant plus du régime de plaquette libre que l'épaisseur est petite. Nous montrons que cette déviation provient d'un effet de masse inertielle dû à la présence des ligands organiques. Les fréquences mesurées se conforment aux valeurs déduites des modes stationnaires d'une poutre lestée à ses deux extrémités, les lestes étant associés à la masse des ligands qui "tapissent" les surfaces libres des nanoplaquettes. L'effet inertiel de la masse organique (sans impédance acoustique) constitue une nouveauté dans la prise en compte de l'effet d'environnement. En effet, celui-ci diffère de l'effet plus connu d'amortissement dû à la présence d'une matrice hôte avec une impédance acoustique.

4.3 Vibrations acoustiques des nanoplaquettes sous pression

Nous avons eu l'ocasion de nous rendre compte que le "manteau" organique habillant les nanoplaquettes se comportait comme une masse inerte à la surface, et produisait un abaissement significatif de la fréquence de respiration pour les plus petites épaisseurs. L'amplitude de cette diminution de fréquence est reliée au ratio de la masse

Journal Name

ARTICLE TYPE

Cite this: DOI: 10.1039/xxxxxxxxxx

Mass load effect on the resonant acoustic frequencies of colloidal semiconductor nanoplatelets

Adrien Girard,[a] Lucien Saviot,[b] Silvia Pedetti,[c] Mickaël D. Tessier,[c] Jérémie Margueritat,[a] Hélène Gehan,[a] Benoit Mahler,[a] Benoit Dubertret,[c] and Alain Mermet*[a]

Received Date
Accepted Date

DOI: 10.1039/xxxxxxxxxx

www.rsc.org/journalname

Resonant acoustic modes of ultrathin CdS and CdSe colloidal nanoplatelets (NPLs) with varying thicknesses were probed using low frequency Raman scattering. The spectra are dominated by an intense band ascribed to the thickness breathing mode of the 2D nanostructures. The measured Raman frequencies show strong deviations with respect to values expected for simple bare plates, all the more so as the thickness is reduced. The deviation is shown to arise from the additional mass of the organic ligands that are bound to the free surfaces of the nanoplatelets. Calculating the eigenfrequencies of vibrating platelets weighted down by the mass of the organic ligands provides very good agreement with the observed experimental behaviours. This finding opens up a new possibility of nanomechanical sensing.

Resonant acoustic modes are typical manifestations of size effects that occur as the wavelength of the vibration approaches the size of the system that sustains it. Macroscopic examples of resonant acoustic modes are 1D standing waves of a string, 2D flexural modes of plates or 3D breathing-like oscillations of spheres. Nowadays, the nanoscale equivalent of these types of modes raise strong interest particularly for nanoelectromechanical system (NEMS) applications. The most common way of exploiting nanomechanical modes for sensing purposes is to resonantly excite them through electrical actuators and track resonance frequency changes due to external perturbations (mass loading, pressure, deformation...). The typical frequencies of the so-solicited mechanical resonances lie in the sub-GHz or GHz range and the mode shapes can cover a wide variety of displacement fields (bending motion of a cantilever or of a long nanotube[1], flexural modes of nanosheets[2],...). A key challenge in NEMS applications is to develop smaller and lighter resonators operating at higher frequencies with good quality factors. Since resonance frequencies scale with inverse sizes, nano-objects with very small dimensions (of a few nanometers) potentially fulfill these requirements; yet, detecting their very high resonance frequencies approaching the THz range require different experimental setups than the classical electromechanical devices.

Inelastic Raman light scattering at low frequencies has proved as an efficient tool to probe resonant acoustic mode frequencies of nano-objects with very small sizes. Initially developed from quasi-spherical nanocrystals nucleated in glasses[3], this technique has been successfully employed to characterize resonant acoustic modes (also called Lamb modes) from a variety of spherical nanostructures like quantum dots[4,5], metallic nanospheres[6–8] or dielectric nanoparticles[9–11].

Compared to spherical or quasi-spherical nanostructures, investigations of resonant acoustic modes from 2D nano-objects with nanometer thicknesses are more scarce. Recent low frequency Raman works on a few layer graphene sheets[12] identified interlayer shear modes below 50 cm^{-1} (1.5 THz) thus enabling to probe the interlayer interactions. Similar measurements on nanosheets of transition metal dichalcogenides[13] also led to the detection of interlayer shear modes together with a new type of mode ascribed to the breathing thickness vibration of the nanosheets. This latter mode is the 2D equivalent of the spherically symetrical breathing vibration of a nanosphere (also referred to as the $\ell = 0$ Lamb mode) that is routinely detected in low frequency Raman spectra from spherical nanoparticles[14]. Like for spherical nanoparticles, the experimental Raman breathing mode frequencies of the 2D nanosheets were found to well agree with the values derived from the continuum elasticity approach whereby the nanosheet is modeled as a freely vibrating plate.

The present paper is dedicated to the low frequency Raman

[a] Institut Lumière Matière, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, UMR CNRS 5306, 69622 Villeurbanne, France
[b] Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche Comté, 9 Av. A. Savary, BP 47 870, F-21078 Dijon Cedex, France
[c] Laboratoire de Physique et d'Etudes des Matériaux, CNRS, Université Pierre et Marie Curie, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France
* alain.mermet@univ-lyon1.fr

This journal is © The Royal Society of Chemistry [year]

characterization of the thickness breathing mode of colloidal semi-conductor nanoplatelets. At variance with comparable measurements on the exfoliated nanosheet systems[13], strong deviations from freely vibrating plate frequencies are observed. We show that these deviations are caused by the additional mass load of the organic ligands lying at the surface of the nanoplatelets, differently from known acoustic impedance effects inherent of a continuous surrounding medium.

CdS and CdSe NPLs were synthesized through colloidal chemistry routes in the zinc-blende (ZB) structure[15,16]. NPLs with thickness ranging between 3 and 5 monolayers (MLs) were obtained using hot injection reactions previously described[17]. Sulfur and selenium precursors, respectively, were injected at high temperatures (between 180 and 250 °C) into a reaction mixture of cadmium carboxylate complexes in 1-octadecene. CdS and CdSe NPLs possessing thicknesses larger than 5 MLs were prepared through colloidal atomic layer deposition reactions (c-ALD). This technique allows the deposition of several CdS and CdSe monolayers on thinner CdS and CdSe NPLs, respectively. The reaction is performed at room temperature using inorganic ions precursors dissolved in organic polar solvent such as N-methylformamide (NMF)[16]. The monolayers growth occurs by the alternate reaction of anionic and then cationic precursors at the large top and bottom lateral surfaces of thinner NPLs cores. For example, CdSe NPLs with 11 MLs were obtained growing four additional CdSe layers on CdSe NPLs with 3 MLs.

While the lateral dimensions of the NPLs (of the order of tens to a hundred nanometers) are difficult to control, their thicknesses can be precisely adjusted between 3 and 14 ML, *i.e.* between approximately 1 nm and 4 nm respectively[15]. The large bottom and top faces of the nanoplatelets are (100) faces bearing Cd^{+} cations that are bound to oleic acid (OA) ligands. Detailed morphological characterizations and thickness evaluations through transmission electron microscopy and high-angle annular dark field TEM are given elsewhere[16,18].

UV-visible absorption spectra of the NPLs dissolved in their native solvents (hexane or toluene) are displayed in Figure 1(A),(C). These spectra show remarkably narrow absorption bands associated with the confinement of the exciton across the NPLs thicknesses, independently of their lateral dimensions[19]. The sharpness of the excitonic transitions, relative to the heavy hole- and light hole- to electron transitions (hh-e and lh-e), reflects the high thickness monodispersity of the NPL assemblies which is a definite asset for the low frequency Raman characterizations. While the heavy hole absorption edge in CdSe NPLs shifts from 450 nm up to 650 nm as thicknesses increase from 3 ML up to 11 ML respectively, in CdS it only shifts from 405 nm up to 500 nm over the 4 - 14 ML thickness range.

The Raman measurements were performed from evaporated drops of solutions on copper substrates at room temperature. The Raman frequencies were determined from measurements with different spectrometers operating either at fixed (532 nm and 633 nm) or adjustable (660 nm, 560 nm, 514.5 nm and 496.5 nm) excitation wavelengths in order to work in nearly resonant conditions with the hh exciton (see Supplementary Information). Double checking the Raman frequency values with different excitation wavelengths did not reveal any significant resonance dependence, i.e. frequency values agreed within ±5% whatever the excitation wavelength.

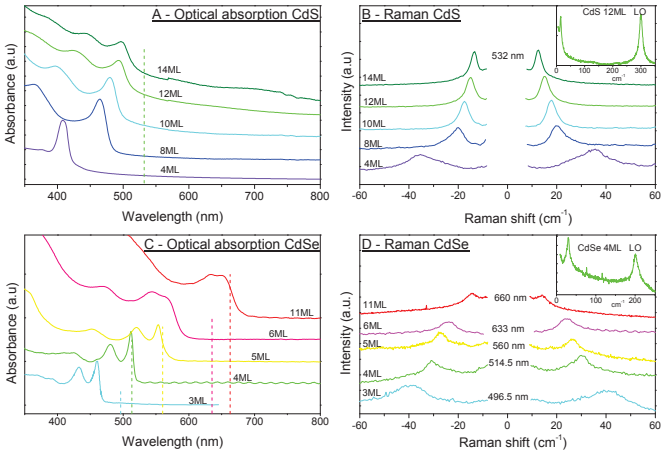


Fig. 1 *Top graphs*: Optical absorption spectra of CdS (A) and CdSe (C) NPLs nanoplatelets with varying thicknesses (ML=monolayer). Dashed vertical lines indicate the Raman excitation wavelengths. *Bottom graphs*: corresponding low frequency Raman spectra of CdS (B) and CdSe (D) NPLs. For CdSe NPLs the different Raman excitation lines are indicated.

Figure 1(B) and (D) show the low frequency Raman spectra of the CdS and CdSe NPLs. For both systems, one observes a well defined Raman peak shifting from about 10 cm^{-1} up to about 35 cm^{-1} as the thickness of the NPLs decreases. This low frequency Raman signal can be safely associated with the NPLs as the larger range Raman spectra (insets of Figure 1(c),(d)) attest the detection of the longitudinal optical modes near 300 cm^{-1} and 200 cm^{-1} for CdS and CdSe NPLs respectively. The detailed study of the dependence of the LO modes upon the NPL thicknesses was reported previously[20,21]; it lies outside the scope of this paper.

Figure 2 reports the dependence of the low frequency mode versus the inverse thickness $(1/h)$ of the nanoplatelets. At first order, the dependence is observed to be linear. Along similar inelastic light scattering experiments from thin films[22,23], the most natural explanation for this behavior is a 'thickness mode' which consists of a longitudinal standing wave across the thickness of the platelet. In the case of a freely vibrating plate the fundamental frequency of such mode depends on the elastic constant C_{11} and on the density ρ of the plate according to

$$\nu = \frac{1}{2h}\sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \qquad (1)$$

where $\sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} = V_L$ is the longitudinal sound velocity along the (100) thickness direction of the NPL material. This expression is typically used to evaluate the resonance frequencies of piezoelectric microplates[24] (notwithstanding the change of C_{11} for C_{33} whenever the piezoelectric material structure is non-cubic). Note that the inverse thickness dependence of the low frequency Raman mode implies that its spectral width decreases with increasing thickness (considering a nearly identical thickness distribution), as is observed in Figure 1(c) and (d).

This journal is © The Royal Society of Chemistry [year]

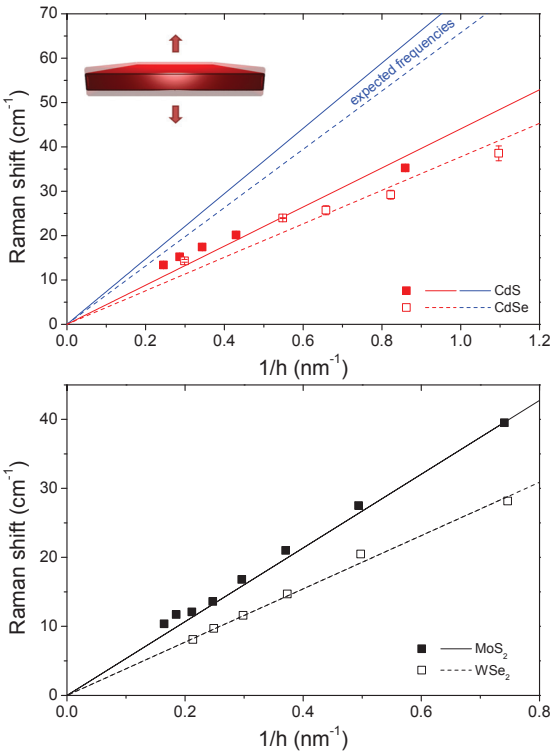


Fig. 2 *Top graph*: Evolution of the low frequency Raman shift with the inverse nanoplatelet thickness for CdS and CdSe NPLs (symbols). If not visible, error bars are within symbol sizes. Low slope lines are best linear fits to the data. Larger slope lines are calculated expected frequencies with corresponding bulk values of C_{11}^{ZB} and ρ_{ZB} of CdS and CdSe. *Bottom graph*: Experimental Raman shifts (symbols) and calculated expected frequencies with bulk C_{33} values for MoS_2 and WSe_2 exfoliated nanosheets from Ref. [13].

Linear fits with zero intercept over the full set of data (low slope lines in Figure 2) yield average values of $\langle C_{11}^{\mathrm{CdS}} \rangle = 34 \pm 4$ GPa and $\langle C_{11}^{\mathrm{CdSe}} \rangle = 29 \pm 2$ GPa, using the macroscopic mass densities $\rho_{\text{ZB-CdS}} = 4870$ kg.m^{-3} and $\rho_{\text{ZB-CdSe}} = 5655$ kg.m^{-3}. These values are nearly a factor 3 smaller than the only known macroscopic values $C_{11}^{\text{w-CdS}} = 90.7$ GPa and $C_{11}^{\text{w-CdSe}} = 74.6$ GPa that stand for the wurtzite phases. Indeed since the ZB structures are only stabilized at the nanoscale, very little is known about their elastic parameters. Theoretical estimates [25] have led to comparable yet slightly larger values of C_{11} in the ZB phase than in the wurtzite phase, i.e. $C_{11}^{\text{ZB-CdS}} = 97.8$ GPa and $C_{11}^{\text{ZB-CdSe}} = 88.1$ GPa. We have checked the validty of the CdS ZB value by measuring the breathing Lamb modes from bare (i.e. with no ligands) CdS quantum dots having the ZB structure (see Supplementary Information). The derived experimental value $C_{11}^{\text{ZB-CdS}} = 98 \pm 2$ GPa is in very good agreement with the theoretical estimate [25]. In the following, we adopt $C_{11}^{\text{ZB-CdS}} = 98$ GPa and $C_{11}^{\text{ZB-CdSe}} = 88$ GPa [25].

Comparing the experimental Raman frequencies (symbols in Figure 2) with those expected from Equation 1 using the macroscopic values of C_{11}^{ZB} (larger slope lines in Figure 2) reveals that the resonance frequencies strongly deviate from the nominal values, all the more so as the thickness of the NPLs is reduced. This behaviour strikingly constrasts with that observed from exfoliated MoS_2 and WSe_2 nanosheets [13] (bottom graph of Figure 2) for which the Raman frequencies conform with those expected from the corresponding macroscopic values C_{33} and ρ downto thicknesses of 1.3 nm (see Supplementary Information).

The observed deviations with respect to the nominal frequencies derived from the bulk sound velocities $\sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$ show two important characteristics: the reduction is not constant with thickness and it is quite significant (it reaches about -50% for the thinnest platelets). This reduction cannot be explained by a possible relaxation of lattice parameters which was shown to amount to a few percents [26]. It can neither be explained by different boundary conditions of the thickness mode, namely the case of a fully supported nanoplatelet with the resting face fixed and the opposite one free. Indeed, in these latter conditions, the prefactor $1/2e$ in Equation 1 should be replaced by $1/4e$, leading to a constant frequency reduction of -50% whatever the NPL thickness. Finally, assuming the NPLs as fully embedded in an organic matrix of acoustic impedance Z_m ($Z_m = \rho^m V_L^m$) would result essentially in a damping, i.e. a broadening of the Raman peaks without significant frequency shifts, as observed with embedded CdS spherical nanoparticles [27].

The fact that the observed resonance frequencies are all the more downshifted as the thickness of the NPLs is reduced points to a typical lumped mass effect of a resonator under an additional mass load. In the present case of colloidal NPLs, the mass of the organic ligands covering the free surfaces of the platelets, which is not taken into account in Equation 1, is expected to play the role of an additional mass.

In order to verify this assumption, we can model a ligand capped NPL as a freely vibrating* slab of thickness h centered

* Since from TEM [28] and SAXS [29] characterizations most NPLs lie within stacks formed

at $z=0$ with two identical surface layers of surface mass densities σ at $z=\pm\frac{h}{2}$. Assuming a purely longitudinal motion, the equation of motion for an element of mass $\delta M=\sigma\delta S$ writes as:

$$\delta S C_{11}\frac{\partial u}{\partial z}\left(z=\frac{h}{2},t\right)=-\delta M\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}\left(z=\frac{h}{2},t\right) \quad (2)$$

where the left-hand expression is the pressure force acting on δM. Searching for symmetric standing wave solutions (because the anti-symmetric ones are not Raman-active):

$$u(z,t)=A\sin\left(\frac{\omega}{V_L}z\right)\left[B\cos(\omega t)+C\sin(\omega t)\right] \quad (3)$$

and applying the previous boundary condition leads to the transcendental equation:

$$C_{11}\frac{\omega}{V_L}\cos\left(\frac{\omega}{V_L}\frac{h}{2}\right)=\sigma\omega^2\sin\left(\frac{\omega}{V_L}\frac{h}{2}\right) \quad (4)$$

which, since $\rho V_L^2=C_{11}$, can be written as:

$$\cos\left(\frac{\omega}{V_L}\frac{h}{2}\right)=\frac{\sigma\omega}{\rho V_L}\sin\left(\frac{\omega}{V_L}\frac{h}{2}\right) \quad (5)$$

where $\omega=2\pi\nu$ and $\sigma=M/S$ is the surface mass density associated with the organic ligands. The fundamental thickness breathing mode frequency is given by the smallest solution of this equation, which can only be obtained numerically on the basis of the input parameters C_{11}^{ZB}, ρ_{ZB} and σ_{OA}. σ_{OA} can be estimated from the number density of OA ligands. Indeed, charge neutrality of the NPLs imposes that each surface Cd^+ cation binds to one oleic acid ($M_{OA}=282.46$ g.mol^{-1}) so that according to the nominal surface density of 2 Cd^+ per a^2 in (100) planes of the ZB structure†, $\sigma_{OA}=\frac{2}{a^2}\frac{M_{OA}}{N_A}$ (N_A Avogadro number), i.e. 5.9 OA/nm^2 and 5.4 OA/nm^2 for CdS and CdSe respectively.

Figure 3 compares the results of the calculations with the experimental frequencies. Considering the absence of any fit parameter, the agreement is remarkable both qualitatively and quantitatively thereby confirming the assumed mass effect. The agreement between the experimental data points and the calculations may be improved by adjusting the input parameters ρ_{ZB}, C_{11}^{ZB} and σ_{OA}. Since there is no analytical expression for the lumped mass frequencies, we have tested the separate influences of the three parameters for the CdS NPLs (see Supplementary Info). It comes out that a better agreement can be obtained by either increasing ρ_{ZB} or σ_{OA} by 30% or reducing C_{11}^{ZB} by 10% or by varying simultaneously the three parameters in lower ratios. A sole effect of a 30% larger mass density seems however unlikely as the relaxation of the lattice parameters in NPLs is not expected to exceed a few percents[26]. Conversely, a 10% reduction of the elastic constant C_{11}^{ZB} with respect to the assumed value of 88 GPa (estimated from ab-initio calculations[25]) appears more plausible considering the expected effects of size reduction on the elastic properties of

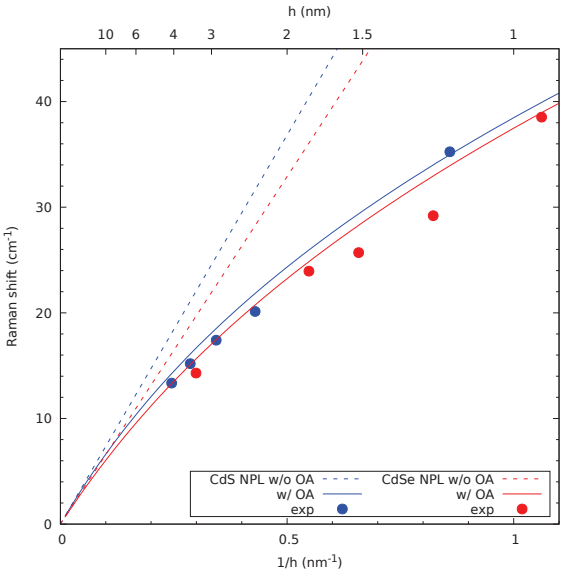


Fig. 3 Calculated thickness breathing mode frequencies (solid lines) of CdS and CdSe NPLs derived from a mass sandwich nanoplate model assuming a stoechiometric Cd^+/OA^- 1:1 ratio for the ligand surface mass densities σ_{OA}. Symbols are experimental frequencies and dashed lines are expected frequencies for bare NPLs.

nanoplates[30–32]. The fact that both CdS and CdSe NPLs have the tendency to curl at very small thicknesses[29,33] is a indeed an indication of perturbed elasticity. Finally, the range of acceptable adjustability for σ_{OA} remains to be better characterized. Comparing the assumed OA number density of 5.4 OA/nm^2 for CdSe NPLs with that of 4.6 OA/nm^2 measured through NMR spectrometry from CdSe quantum dots capped with OA ligands[34] points to an already large value. Yet, the smaller value observed in QDs can be explained by the fact that the different facets of QDs are not all (100) planes resulting in a lower average Cd^+ density compared to NPLs. It therefore appears inappropriate to increase σ_{OA} to obtain a better agreement between the experimental and the calculated frequencies. Note that the purification steps during the synthesis of the NPLs may lead to localized removals of the ligands or to extra mass loads from adsorbed reactive by-products. This might explain the relatively data dispersion for CdSe NPLs; more systematic studies using fresh samples and different ligands can help clarify this situation.

From the above considerations, it occurs that the colloidal shell of a nano-object can significantly affect its vibration resonance frequency. Such finding contrasts with the widely studied cases of ligand capped metallic nanospheres (e.g. thiol capped Au[8] or Ag[6] nanoparticles) for which Lamb mode frequencies evaluated on the basis of freely vibrating bare nanospheres were found to agree well with the Raman experimental values. Considering that the surface-to-volume ratios of a nanosphere of radius r and of a nanoplatelet of thickness h are comparable ($3/r$ *vs* $2/h$ respectively), what appears as a decisive factor in the observation of the mass effect is the ratio of the soft shell surface mass density σ_{lig} to the hard core mass $\rho_{core}L$ (where L is the confining dimension of the nano-object, i.e. h or r): the lower $\sigma_{lig}/\rho_{core}L$, the weaker the effect on the resonance frequency. As an example, this ratio de-

thanks to slightly interdigitized ligands, the most natural boundary conditions to apply for an average NPL is free motions at both ends

† where a is the lattice parameter of the ZB structures, i.e. $a=0.582$ nm for CdS and $a=0.608$ nm for CdSe

This journal is © The Royal Society of Chemistry [year]

creases by about a factor 5 going from a dodecanethiol capped Au nanosphere of 3 nm diameter to an oleic acid capped CdS NPL of 1 nm thickness (assuming equal ligand surface number densities for NPLs and nanospheres). Our finding suggests that previous interpretations of significantly downshifted Lamb mode frequencies from very small ($r < 2$ nm) CdSe nanoparticles capped with comparable organic ligands[35] may have omitted this effect.

The evidencing of a lumped mass effect in the resonance frequencies of NPLs brings new insight into the effect of a surrounding on the vibration of nano-objects. So far, the effect of a surrounding on the Lamb modes of nanoparticles has been essentially described by acoustic mismatch effects that have proved well suited for nanoparticles embedded in a matrix[36,37]. The impact of an embedding medium on the resonance frequencies of nanospheres can be estimated thanks to the Complex Frequency Method[27]; it essentially consists in a broadening of the Raman peaks. The presently evidenced mass effect differs from this approach in the sense that the close environment of the nano-object behaves more as an additional inert load rather than as a continuous medium with an acoustic impedance. This implies that at the probed frequencies the dynamics of the ligands is closer to single particle dynamics rather than to phonon-like collective dynamics. This novel ingredient of core-shell nano-object vibrations deserves better characterization.

As a conclusion, the thickness breathing modes of CdS and CdSe colloidal nanoplatelets with thicknesses varying between between 1 and 4 nm were probed thanks to low frequency Raman scattering. Unlike similarly investigated systems (nanospheres or exfoliated nanosheets), the resonance frequencies were found to be strongly downshifted with respect to the expected frequencies of freely vibrating plates. Taking into account a lumped mass effect due to the presence of organic ligands at the surface of the nanoplatelets proves to well describe the deviation. The strong reduction (reaching nearly 50%) of the resonance frequencies observed for the thinnest nanoplatelets allows to envisage their use as molecular mass sensors. Explorations in this direction are currently under way.

These works were supported by the ANR Nanovip project, grant ANR-13-JS10-0002 of the French Agence Nationale de la Recherche.

References

1 ChasteJ., EichlerA., MoserJ., CeballosG., RuraliR. and BachtoldA., *Nat Nano*, 2012, **7**, 301–304.
2 C. Chen, S. Rosenblatt, K. I. Bolotin, W. Kalb, P. Kim, I. Kymissis, H. L. Stormer, T. F. Heinz and J. Hone, *Nat Nano*, 2009, **4**, 861–867.
3 E. Duval, A. Boukenter and B. Champagnon, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**, 2052–2055.
4 L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, I. A. Kudriavtsev and A. I. Ekimov, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, **197**, 238–246.
5 M. Ivanda, K. Babocsi, C. Dem, M. Schmitt, M. Montagna and W. Kiefer, *Physical Review B*, 2003, **67**, 235329.
6 A. Courty, A. Mermet, P. A. Albouy, E. Duval and M. P. Pileni, *Nature Materials*, 2005, **4**, 395–398.
7 B. Palpant, H. Portales, L. Saviot, J. Lerme, B. Prevel, M. Pellarin, E. Duval, A. Perez and M. Broyer, *Phys. Rev. B*, 1999, **60**, 17107–.
8 H. Portales, N. Goubet, L. Saviot, S. Adichtchev, D. B. Murray, A. Mermet, E. Duval and M.-P. Pileni, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, **105**, 14784–14789.
9 C. Pighini, D. Aymes, N. Millot and L. Saviot, *Journal of Nanoparticle Research*, 2007, **9**, 309–315.
10 L. Saviot, D. Machon, A. Mermet, D. B. Murray, S. Adichtchev, J. Margueritat, F. Demoisson, M. Ariane and M. d. C. Marco de Lucas, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 22043–22050.
11 M. Mattarelli, M. Montagna, F. Rossi, A. Chiasera and M. Ferrari, *Phys. Rev. B*, 2006, **74**, 153412.
12 P. H. Tan, W. P. Han, W. J. Zhao, Z. H. Wu, K. Chang, H. Wang, Y. F. Wang, N. Bonini, N. Marzari, N. Pugno, G. Savini, A. Lombardo and A. C. Ferrari, *Nature materials*, 2012, **11**, 294–300.
13 Y. Zhao, X. Luo, H. Li, J. Zhang, P. T. Araujo, C. K. Gan, J. Wu, H. Zhang, S. Y. Quek, M. S. Dresselhaus and Q. Xiong, *Nano Letters*, 2013, **13**, 1007–1015.
14 L. Saviot, A. Mermet and E. Duval, in *Nanoparticles and Quantum Dots*, ed. K. D. Sattler, CRC Press, 2010, ch. 11, pp. 11.1–11.17.
15 S. Ithurria and B. Dubertret, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 16504–5.
16 S. Ithurria and D. V. Talapin, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 18585–90.
17 S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret and A. L. Efros, *Nature Materials*, 2011, **10**, 936–941.
18 B. Mahler, B. Nadal, C. Bouet, G. Patriarche and B. Dubertret, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 18591–8.
19 S. Ithurria, G. Bousquet and B. Dubertret, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 3070–3077.
20 S. A. Cherevkov, A. V. Fedorov, M. V. Artemyev, A. V. Prudnikau and A. V. Baranov, *Phys. Rev. B*, 2013, **88**, 041303.
21 D. O. Sigle, J. T. Hugall, S. Ithurria, B. Dubertret and J. J. Baumberg, *Physical Review Letters*, 2014, **113**, 087402.
22 J. Groenen, F. Poinsotte, A. Zwick, C. M. Sotomayor Torres, M. Prunnila and J. Ahopelto, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 045420.
23 N. Gomopoulos, W. Cheng, M. Efremov, P. F. Nealey and G. Fytas, *Macromolecules*, 2009, **42**, 7164–7167.
24 S. Fujishima, *CRC handbook of electrical filters*, Boca Raton: CRC Press., 1997.
25 E. Deligoz, K. Colakoglu and Y. Ciftci, *Physica B: Condensed Matter*, 2006, **373**, 124–130.
26 D. Chen, Y. Gao, Y. Chen, Y. Ren and X. Peng, *Nano Letters*, 2015, **15**, 4477–4482.
27 D. B. Murray and L. Saviot, *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 094305–9.
28 M. D. Tessier, L. Biadala, C. Bouet, S. Ithurria, B. Abecassis and B. Dubertret, *ACS Nano*, 2013, **7**, 3332–3340.
29 C. Bouet, B. Mahler, B. Nadal, B. Abecassis, M. D. Tessier, S. Ithurria, X. Xu and B. Dubertret, *Chemistry of Materials*, 2013, **25**, 639–645.
30 R. Dingreville and J. Qu, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2005, **53**, 1827–1854.
31 L. G. Zhou and H. Huang, *Applied Physics Letters*, 2004, **84**, 1940.
32 R. E. Miller and V. B. Shenoy, *Nanotechnology*, 2000, **11**, 139.
33 E. M. Hutter, E. Bladt, B. Goris, F. Pietra, J. C. van der Bok, M. P. Boneschanscher, C. de Mello Donega, S. Bals and D. Vanmaekelbergh, *Nano Letters*, 2014, **14**, 6257–6262.
34 B. Fritzinger, R. K. Capek, K. Lambert, J. C. Martins and Z. Hens, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 10195–10201.
35 V. M. Huxter, A. Lee, S. S. Lo and G. D. Scholes, *Nano Letters*, 2009, **9**, 405–409.
36 S. Adichtchev, S. Sirotkin, G. Bachelier, L. Saviot, S. Etienne, B. Stephanidis, E. Duval and A. Mermet, *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 201402–4.
37 L. Saviot, D. B. Murray, E. Duval, A. Mermet, S. Sirotkin and M. d. C. Marco de Lucas, *Phys. Rev. B*, 2010, **82**, 115450–.

Journal Name

ARTICLE TYPE

Cite this: DOI: 10.1039/xxxxxxxxxx

Mass load effect on the the resonant acoustic frequencies of colloidal semiconductor nanoplatelets: Supplementary Information

Adrien Girard,[a] Lucien Saviot,[b] Silvia Pedetti,[c] Mickaël D. Tessier,[c] Jérémie Margueritat,[a] Hélène Gehan,[a] Benoit Mahler,[a] Benoit Dubertret,[c] and Alain Mermet*[a]

Received Date
Accepted Date

DOI: 10.1039/xxxxxxxxxx

www.rsc.org/journalname

1 Raman measurements from CdS and CdSe NPLs

In order to enhance the low frequency Raman signal, nearly resonant excitation conditions were chosen with Raman excitations lying slightly above the hh exciton absorption edge. This choice is a compromise to guarantee an enhanced interaction with light through strong absorption with a somewhat minimum photoluminescence which tends to dominate the Raman spectra and thus hide the weaker low frequency Raman signals. Because of the operation constraints of the Raman spectrometers, several setups were used.

A multichannel micro-Raman HORIBA Labram HR spectrometer equipped with Notch filters operating at the fixed excitation wavelength of 532 nm was used for all CdS samples. Differently, the strong shift of the NPL excitonic edge for CdSe samples required to operate with a wavelength versatile macro setup built of a 5-grating monochromator equipped with single channel detection. The Raman spectra of the 3 ML, 4 ML, 5 ML and 11 ML CdSe NPLs were recorded with the 496.5 nm, 514.5 nm, 560 nm and 660 nm excitation lines respectively. The 6 ML CdSe NPL sample was investigated with a Renishaw Invia micro-spectrometer operating at 633 nm.

For several samples, it was checked that the Raman frequencies did not depend significantly upon wavelength excitation (Figure 1). For CdSe NPLs, the frequencies were deduced from the average values between 532 nm and 633 nm.

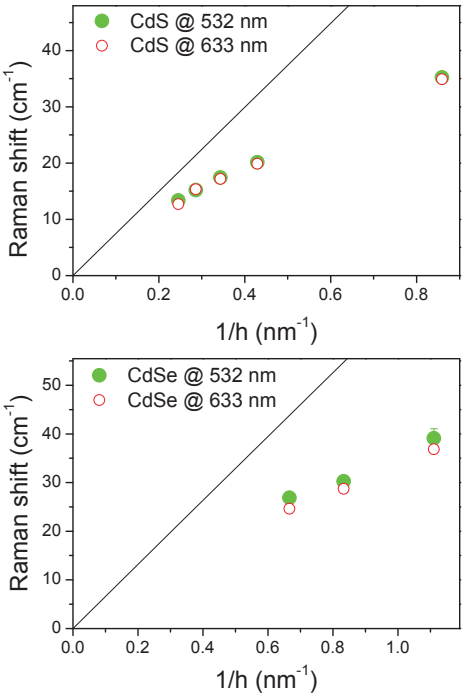


Fig. 1 Thickness mode frequency *vs* $1/h$ measured with 532 nm (full circles) and 633 nm (empty circles) excitation lines for selected CdS (top) and CdSe (bottom) NPL samples. No significant dependence upon wavelength excitation is observed. Lines are expected values from bare NPLs.

2 Determining C_{11} in Zinc-Blende CdS from quantum dots

Since bulk elastic constants of zinc-blende phase CdS and CdSe have, to our knowledge, not been characterized (available elastic data pertain essentially to the macroscopically stable wurtzite phase), we experimentally checked the value of $C_{11}^{ZB} = 98$ GPa

[a] *Institut Lumière Matière, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, UMR CNRS 5306, 69622 Villeurbanne, France*
[b] *Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche Comté, 9 Av. A. Savary, BP 47 870, F-21078 Dijon Cedex, France*
[c] *Laboratoire de Physique et d'Etudes des Matériaux, CNRS, Université Pierre et Marie Curie, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France*
* alain.mermet@univ-lyon1.fr

which was derived from ab-initio calculations[1] for bulk ZB-CdS. To this end, bare (i.e. ligand free) CdS quantum dots in the ZB phase were synthesized in order to measure, through low frequency Raman scattering, one known Lamb mode whose frequency depend on the value of C_{11}^{ZB}.

2.1 Synthesis of the bare ZB-CdS QDs

10 mL 1-octadecene (ODE) and 800 μL Cd(oleate)$_2$ 0.5 M in oleic acid are introduced in a 100 mL three neck flask and degased for 30 min under vacuum at 70°C. Under Ar atmosphere, the temperature is raised to 250°C and 2 mL of S-ODE 0.1 M is swiftly injected. After 10 min annealing, half of the reaction mixture (5 mL) is taken out as sample 1. A stoichiometric mixture of S-ODE 0.1 M and Cd(oleate)$_2$ 0.5 M in oleic acid is then slowly injected (at 24 mL/h) and aliquots are taken at different times to obtain CdS nanocrystals samples of different sizes. The obtained nanocrystals samples have a mean sizes ranging from 4.8 nm to 7.2 nm diameter according to their absorption spectra[2] (Figure 2).

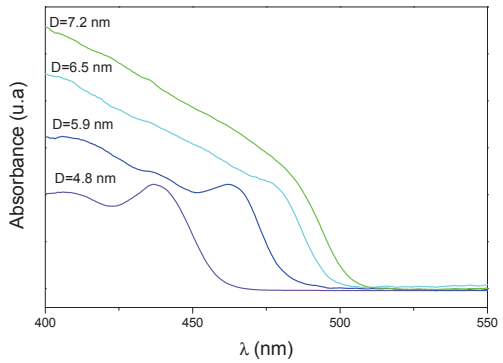


Fig. 2 Optical absorption spectra of bare ZB-CdS quantum dots with different diameters.

2.2 Raman measurements

The Raman measurements were performed in identical conditions as those described in the paper. Measurements were performed at 532 nm (using the HORIBA Labram HR micro-spectrometer) and at 633 nm (using the Renishaw Invia micro-spectrometer). Figure 3 displays the corresponding low frequency Raman spectra; once again, no dependence upon excitation wavelength is observed.

In accord with comparable measurements performed on CdS QDs embedded in glasses[3], the prominent peaks are ascribed to the fundamental breathing Lamb modes (described by the angular momentum $\ell = 0$) of the quasi-spherical QDs. For bare spherical nanoparticles, the Lamb $\ell = 0$ mode frequency is given by:

$$\nu_{\ell=0} \simeq 0.9\frac{V_L}{D} = \frac{0.9}{D}\sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \qquad (1)$$

A linear fit of the experimental frequencies (Figure 3- bottom) along this equation yields $C_{11}^{\text{ZB-CdS}} = 98$ GPa ($\rho_{\text{ZB-CdS}} = 4870$ kg.m^{-3}). This value is in excellent agreement with that derived from ab-initio calculations[1].

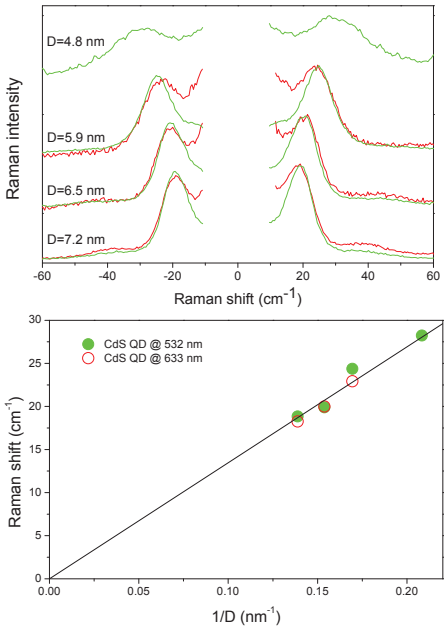


Fig. 3 Top : Low frequency Raman spectra of bare CdS quantum dots recorded with two different excitation wavelengths, 532 nm (green lines) and 633 nm (red lines). Indicated sizes are diameters. Bottom : Frequency dependence of reciprocal diameter $1/D$. The line is a zero intercept fit along Equation 1, yielding $C_{11}^{\text{CdS}} = 98 \pm 2$ GPa.

3 Analysis of published Raman data from MoS_2 and WSe_2 nanosheets[4]

Zhao *et al*[4] recently reported low frequency Raman measurements from MoS_2 and WSe_2 nanosheets with thicknesses lying between 1 and 6 nm. Compared to our colloidal NPLs, these systems have no ligands. Among the detected low frequency modes, two of them (named $B1$ and $B2$ in Ref.[4]) show frequencies decreasing with increasing thickness. DFT calculations[4] helped assign these modes to the fundamental and third overtone of so-called interlayer breathing modes. These modes are in fact thickness breathing modes, along the descriptions in Figure 4 of Ref.[4]. Accordingly, plotting the fundamental $B1$ frequencies of MoS_2 and WSe_2 nanosheets as a function of the corresponding reciprocal nanosheet thicknesses* (bottom graph of Figure 2 in the paper), one observes linear trends as expected from Equation 1 of the paper. Linear fits of these data yield, using macroscopic densities†, C_{33} values of 55 ± 2 GPa and 51 ± 1 GPa for MoS_2 and WSe_2 respectively (note that differently from cubic structures, the speed of sound in such hexagonal close packed structures along the thickness direction is given by $\sqrt{\frac{C_{33}}{\rho}}$). These values perfectly match the C_{33} values derived from the mass-spring model developed in Ref.[4].

* using 0.675 nm and 0.67 nm as one trilayer thickness in MoS_2 and WSe_2 respectively[5]

† *i.e.* 5.06 kg.m^{-3} and 9.32 kg.m^{-3} for MoS_2 and WSe_2 respectively

This journal is © The Royal Society of Chemistry [year]

4 Evaluation of the influences of the parameters C_{11}, ρ and σ on the NPL frequencies

Figure 4 displays the separate dependencies of the lumped mass frequencies for CdS NPLs on the input parameters C_{11}, ρ and σ, i.e. changing one of the three parameters while fixing the two other ones at their nominal values ($C_{11}^{\text{ZB-CdS}} = 98$ GPa, $\rho_{\text{ZB-CdS}} = 4870$ kg.m^{-3} and $\sigma_{OA}^{CdS} = 5.9$ OA/nm^2). The results are commented in the main paper.

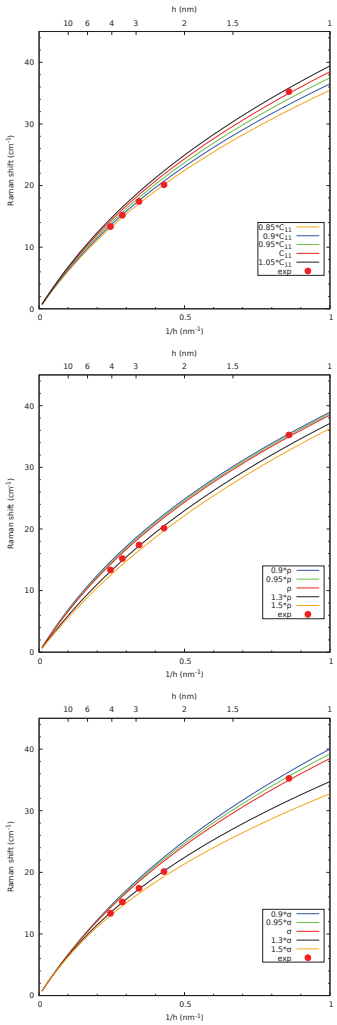


Fig. 4 Lumped mass frequencies for CdS NPLs changing C_{11} only (top), ρ only (middle) and σ only (bottom).

References

1 E. Deligoz, K. Colakoglu and Y. Ciftci, *Physica B: Condensed Matter*, 2006, **373**, 124–130.
2 W. W. Yu, L. Qu, W. Guo and X. Peng, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 2854–2860.
3 L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval and A. I. Ekimov, *Phys. Rev. B*, 1998, **57**, 341–.
4 Y. Zhao, X. Luo, H. Li, J. Zhang, P. T. Araujo, C. K. Gan, J. Wu, H. Zhang, S. Y. Quek, M. S. Dresselhaus and Q. Xiong, *Nano Letters*, 2013, **13**, 1007–1015.
5 M. M. Benameur, B. Radisavljevic, J. S. Heron, S. Sahoo, H. Berger and A. Kis, *Nanotechnology*, 2011, **22**, 125706.

des ligands sur celle de la plaquette. Cette interprétation contraste avec l'approche habituelle qui consiste à considérer le milieu environnant comme une matrice infinie avec une impédance acoustique. Dans la suite nous avons cherché à comprendre pourquoi le manteau organique ne se comporte pas comme une matrice. Pour apporter des éléments de réponse, nous avons imposé une densification des assemblées de nanoplaquettes à l'aide d'un dispositif de cellule à enclume de diamant.

4.3.1 Résultats expérimentaux

Deux échantillons de plaquettes ont été étudiés : les plus fines (CdS 4 MC) et les plus épaisses (CdS 14 MC). Les plaquettes sont chargées dans une cellule à enclume de diamant avec de l'huile de paraffine comme milieu transmetteur de pression (figure 4.4). Les spectres Raman basse fréquence sont enregistrés avec le spectromètre Labram à la longueur d'onde 532 nm. Comme nous l'avons vu, les conditions de résonance des plaquettes de CdS ne sont pas aussi exigeantes que pour CdSe, ce qui permet de bénéficier de la diffusion résonante, même pour les plaquettes fines pour lesquelles l'exciton se situe à 407 nm.

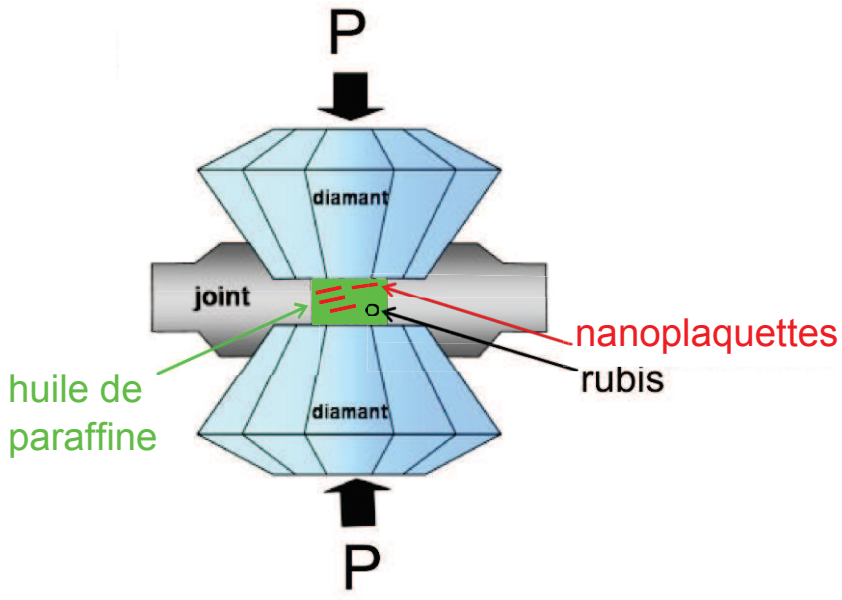


FIGURE 4.4 – Représentation schématique du chargement des nanoplaquettes + rubis + huile de paraffine en cellule à enclume de diamants.

Les spectres Raman en fonction de la pression des deux échantillons CdS 4 MC et 14 MC sont présentés figure 4.5.A et B. Les variations relatives de la fréquence de respiration des plaquettes $\nu(P)/\nu(P=0)$ et de la largeur du pic $\Gamma(P)/\Gamma(P=0)$ estimées à l'aide d'un ajustement lorentzien sont reportées dans la figure 4.6.A et B respectivement (bleu pour CdS 4 MC et rouge pour CdS 14 MC). La bande non symétrique en intensité située vers 74 cm^{-1}pour CdS 4 MC marquée d'une étoile est un artefact dû

au renvoi de la réflexion laser dans le spectromètre.

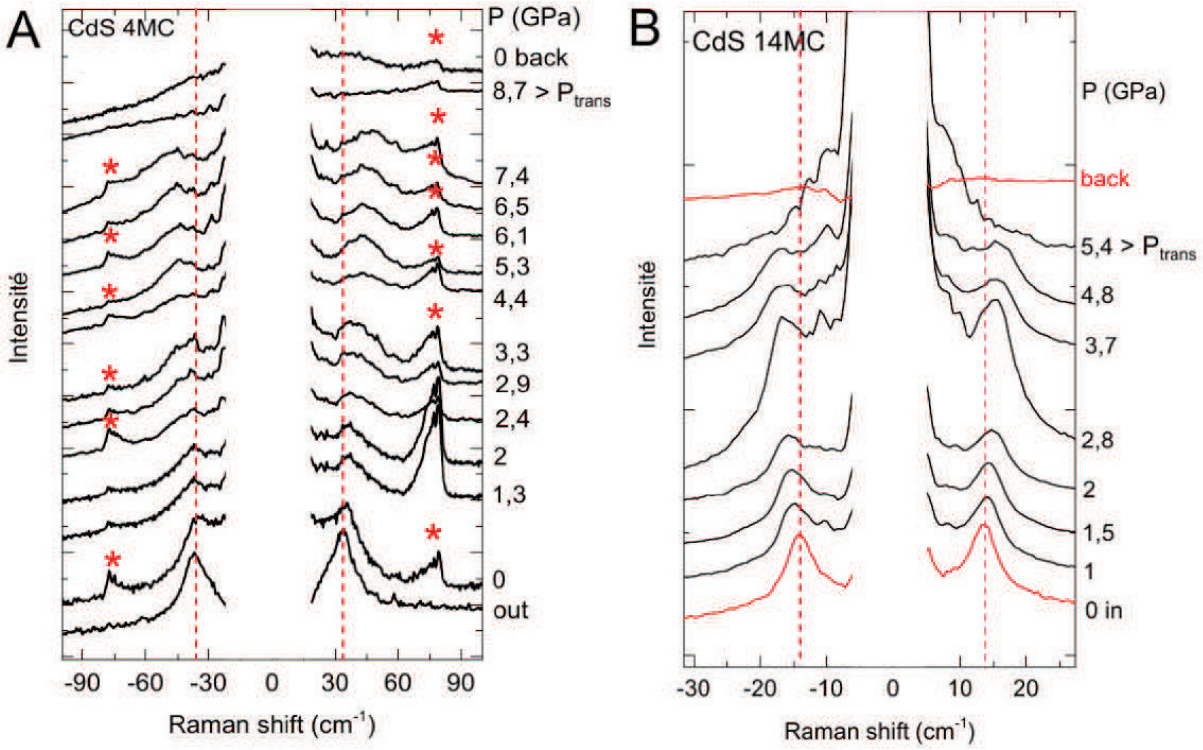


FIGURE 4.5 – Spectres Raman basse fréquence mesurés en CED sous pression pour A) CdS 4 MC et B) CdS 14 MCs. Les lignes verticales pointillées pointent la fréquence du mode d'épaisseur à pression ambiante avant le cycle de compression. L'étoile rouge pour l'échantillon CdS 4MC pointe une raie parasite.

Pour les deux échantillons la fréquence du mode de respiration augmente linéairement (en première approximation) avec la pression jusqu'à la transition structurale vers la phase rocksalt, en accord avec la littérature [80, 81, 82, 83, 76]. Cette transition a lieu vers P_T^{14MC} = 5 GPa pour CdS 14 MC et vers P_T^{4MC} = 7 GPa pour CdS 4 MC. L'augmentation de la fréquence de respiration des nanoplaquettes est a priori compatible avec un effet de densification, bien que le décalage f(P)/f(P=0)≈ 37 % à la pression P = 7 GPa paraisse très important par rapport à celui mesuré sur d'autres systèmes tels que ZrO_2 pour qui l'augmentation de la fréquence de respiration des nanoparticules sphériques est de 13 % seulement à la pression P = 7 GPa [54]. L'augmentation de la largeur signe un effet typique d'impédance acoustique, lié à la présence d'une matrice continue.

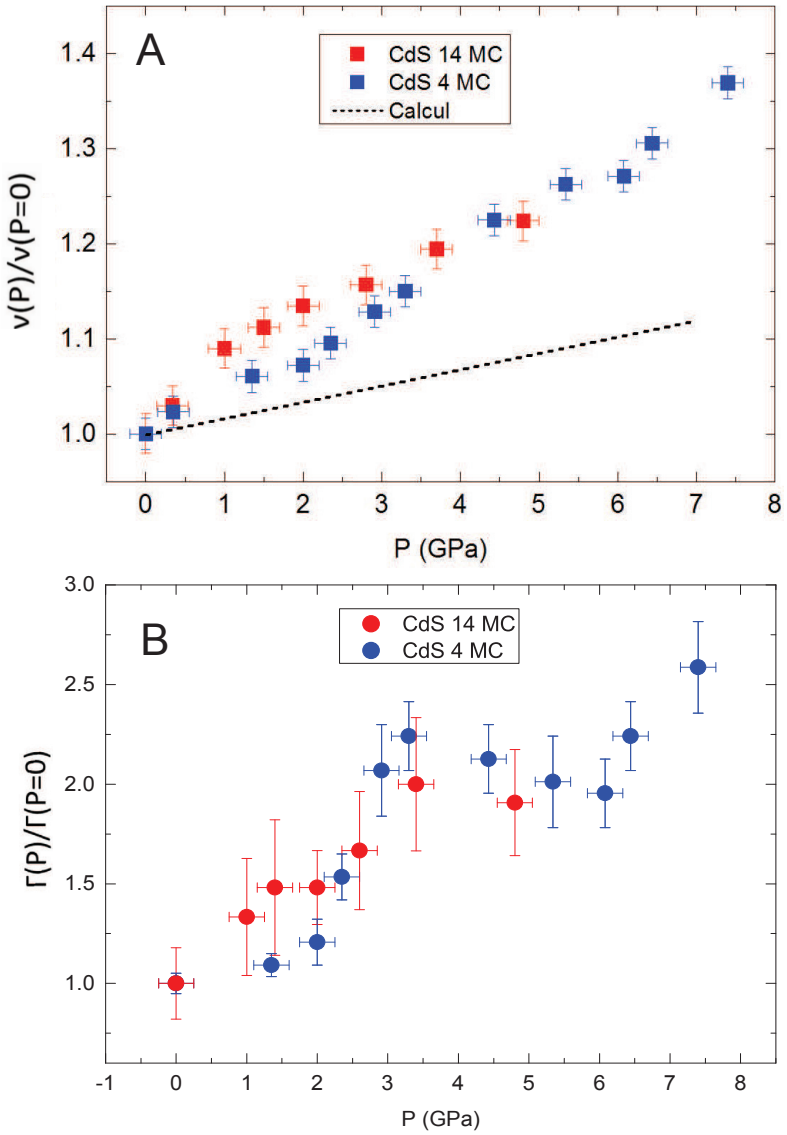


FIGURE 4.6 – Evolution relative de A. la fréquence du mode d'épaisseur et B. la largeur de bande pour CdS 4 MC (bleu) et CdS 14 MC (rouge) avec la pression, normalisées par la valeur à pression ambiante. La variation de fréquence estimée pour une densification des plaquettes uniquement est tracée en noir pointillés.

4.3.2 Interprétation des résultats

Estimation de la dépendance en pression pour une plaquette libre

Sous l'effet d'une pression de confinement P la fréquence de respiration d'une plaquette libre est donnée par :

$$\nu_0(P) = \frac{1}{2e(P)}\sqrt{\frac{C_{11}(P)}{\rho(P)}} \tag{4.2}$$

Trois termes apparaissent dépendant de la pression dans l'expression de ν_0(P) : l'épaisseur de la plaquette $e(P)$, la densité $\rho(P)$ et le coefficient élastique C_{11}(P). Ces

dépendances sont évaluées avec les relations suivantes :

$$e(P) = n_{\mathrm{MC}} \cdot a(P) \tag{4.3}$$

$$\rho(P) = \rho_0 \cdot \frac{V_0}{V(P)} \tag{4.4}$$

$$C_{11}(P) = C_{11}(P_0) + C_{11} \cdot \Delta P \cdot 3.56 \cdot 10^{-2} \tag{4.5}$$

Dans l'expression de $e(P)$, $a(P)$ réfère au paramètre de maille. $V_0/V(P)$ réfère à l'évolution relative du volume de la maille zinc blende, V_0 étant le volume initial déduit des mesures in-situ de diffraction des rayons X sous pression pour les deux échantillons CdS 4 et 14 MC (voir annexe C). Enfin, la dépendance en pression du coefficient C_{11}(P) (ΔP est en GPa) vient de la mesure expérimentale sur CdS en phase wurtzite [84] supposée relativement proche de celle de la phase cubique, la valeur pour la phase zinc blende n'étant pas disponible. La variation relative de ces trois paramètres entre 0 et 7 GPa est illustrée figure 4.7. La variation la plus importante est celle due au coefficient C_{11}(P) alors que celle due à l'épaisseur est négligeable. Il n'y a pas de différence notable entre l'évolution de la densité des plaquettes fines (CdS 4 MC, cercles) et des plaquettes plus épaisses (CdS 14 MC, triangles).

L'équation 4.2 nous permet d'estimer la variation relative de fréquence sous pression telle qu'elle est calculée pour une plaquette libre de CdS 4 MC à la pression P = 7 GPa (c'est à dire sans l'effet de masse des ligands) :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{1}{2}\frac{\Delta C_{11}}{C_{11,0}} - \frac{\Delta e}{e_0} - \frac{1}{2}\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = +\frac{25\%}{2} + 6\% - \frac{12\%}{2} = 12\% \tag{4.6}$$

Seuls sont pris en compte ici les effets de densification sur la structure et le coefficient C_{11}. L'évolution de la fréquence avec la pression calculée est représentée en ligne pointillée dans la figure 4.6.A et comparée aux données expérimentales. L'augmentation de 37 % de la fréquence de respiration entre 0 et 7 GPa pour CdS 4 MC n'est clairement pas en accord avec l'estimation issue du calcul (12 % seulement). Cela signifie qu'un mécanisme autre que la densification des plaquettes est responsable de cette forte dépendance vis-à-vis de la pression.

Discussion

Au vu de la forte dépendance en pression de la fréquence de respiration des plaquettes, on peut questionner en premier lieu la dépendance en pression du coefficient C_{11} pour la phase zinc blende. En effet notre calcul est basé sur la dépendance en pression du C_{11} de la phase wurtzite (structure du cristal macroscopique), celle de la phase zinc blende n'étant pas connue. Néanmoins, même si plausible, cet effet est considéré

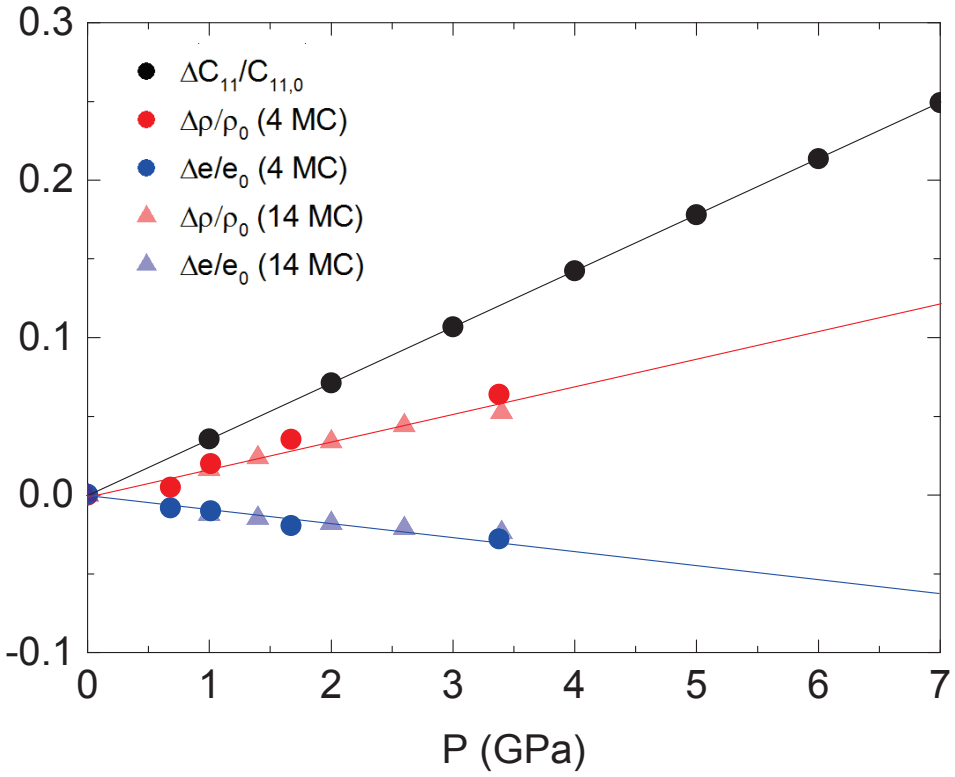


FIGURE 4.7 – Evolution relative des trois paramètres dépendants de la pression dans la fréquence du mode de plaquette : C_{11} en noir, ρ en rouge et l'épaisseur en bleu. Les cercles correspondent à CdS 4 MC et les triangles à CdS 14 MC.

comme négligeable devant celui exposé ci-après.

Une autre possibilité pourrait être liée à un effet d'impédance acoustique avec la mise sous pression. Les modes de respiration de nature principalement longitudinale dissipent de l'énergie acoustique dans la matrice environnante et sont particulièrement sensibles aux effet de matrice. La compression a pour effet de densifier l'huile de sorte que son impédance acoustique $Z_{huile}=\rho v_{huile}$ se rapproche de celle des plaquettes $Z_{NPL}=\rho v_{NPL}$. Nous avons pu voir avec la figure 2.4 du chapitre 2 que lorsque $Z_{huile}/Z_{NPL} \rightarrow 1$ l'énergie vibrationnelle est plus facilement dissipée dans le milieu environnant. Cela se traduit par une forte augmentation de la fréquence de résonance ($\approx$ 50 % pour le mode de respiration de nanoparticules sphériques) et de l'amortissement (élargissement des bandes Raman) entre les régimes de sphère libre et sphère bloquée. Si dans le cas des plaquettes sous pression, le régime bloqué n'est probablement pas atteint on peut s'attendre à ce que de façon analogue aux cas des nanoparticules sphériques (figure 2.4), la densification de l'huile soit responsable de l'augmentation "anormale" de la fréquence de respiration.

Ces effets de matrice sur des nanoparticules enchâssées en matrice vitreuse [51,

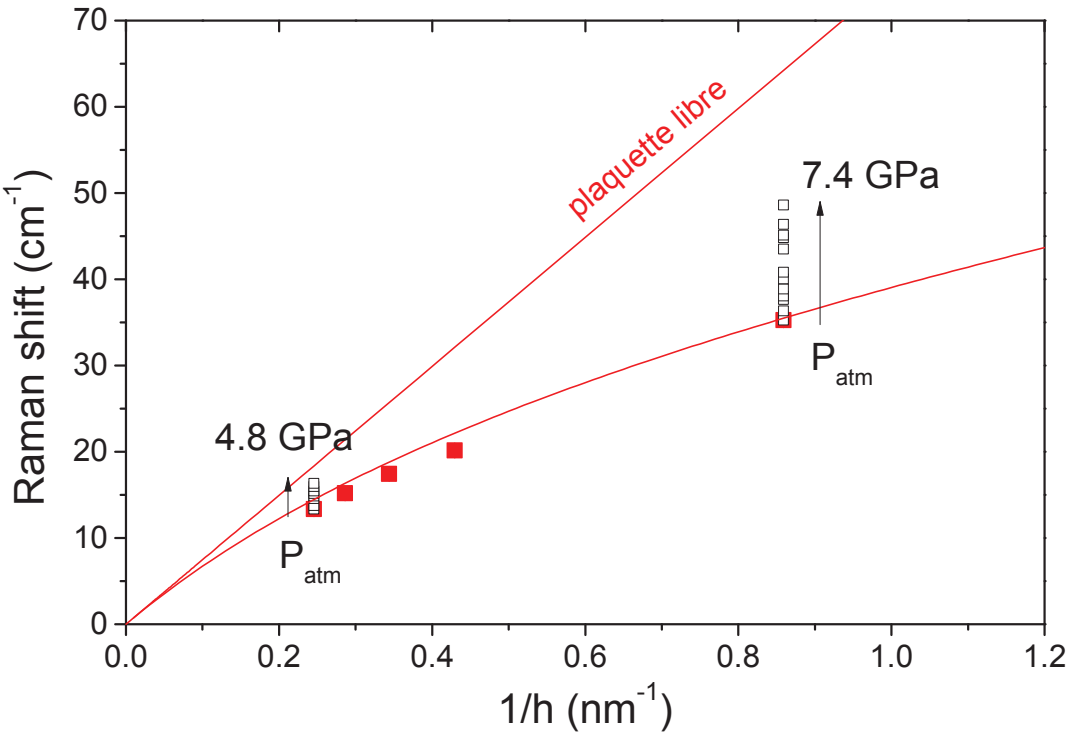


FIGURE 4.8 – Comparaison des fréquences de respiration des nanoplaquettes CdS 4 MC et 14 MC sous pression avec les prédictions des modèles "plaquette libre" et "plaquette lestée".

53, 52] sont relativement bien connus. En première approximation les fréquences de résonance sont bien reproduites par un modèle de sphère libre. On peut donc s'attendre à ce que la fréquence de respiration des nanoplaquettes dans l'huile densifiée se rapproche de la fréquence d'une plaquette libre, occultant progressivement l'effet de masse inertielle associée aux ligands. L'évolution sous pression des fréquences de respiration des nanoplaquettes CdS 4 MC et CdS 14 MC sont comparées avec le modèle de la plaquette libre et le modèle de la plaquette lestée dans la figure 4.8. A pression ambiante les fréquences de respiration correspondent à celles prédites par le modèle de la plaquette lestée. Bien que l'application de la pression amorce une transition vers le régime libre, ce dernier n'est pas atteint aux pressions P^{MAX}_{14MC} = 4.8 GPa et P^{MAX}_{4MC} = 7.4 GPa. Ces pressions correspondent aux pressions de transition vers la phase rock-salt au-delà de laquelle le mode de respiration n'est plus discernable dans le spectre Raman.

Il est probable au vu de la figure 4.8 que les fréquences de respiration mesurées sous pression soient le résultat d'une double contribution de la baisse de la fréquence due à l'effet de masse et d'une augmentation due à la densification de l'huile et à l'augmentation du rapport Z_{huile}/Z_{NPL} induit par pression.

Dans l'hypothèse d'un empilement des plaquettes, l'environnement de chaque plaquette est constitué de ses ligands organiques interdigités avec ceux des plaquettes voisines les molécules d'huile pouvant s'infiltrer dans le manteau de ligands. L'effet de la densification de l'environnement sous pression serait majoritairement dû à la rigidification des oléates et peu à l'huile. Il est également possible que l'huile produise une désolidarisation des nanoplaquettes par solubilisation. Dans ce cas, l'effet sandwich est perdu ce qui se traduit par une contribution plus faible des oléates à l'impédance acoustique "effective" du milieu environnant au profit de l'huile. Dans chacune de ces deux possibilités, l'effet de la compression est très fortement ressenti par le mode de respiration des plaquettes.

4.4 Conclusion

Pour conclure, nous avons étudié le mode de respiration de nanoplaquettes colloïdales de CdS et CdSe dont l'épaisseur varie entre 1 nm et 4 nm par diffusion Raman basse fréquence. Par opposition aux résultats de la littérature concernant les nanofeuillets dépourvus de ligands organiques produits par exfoliation, les fréquences de résonance des plaquettes colloïdales sont abaissées par rapport à la fréquence attendue pour une plaquette libre. Nous avons montré que cet effet résulte de la présence d'un "manteau" organique qui se comporte comme une masse inertielle. Cette interprétation contraste avec l'approche habituelle qui consiste à considérer le milieu environnant comme une matrice avec une impédance acoustique. Les expériences sous pression nous ont permis d'observer une très forte augmentation de la fréquence de respiration des plaquettes qui ne peut être attribuée à la seule dépendance en pression des constantes élastiques des nanoplaquettes. Ce comportement a été interprété comme résultant de la densification du milieu environnant, tout en conservant l'effet de masse dû aux ligands. Sonder les régions $Z_{huile}/Z_{NPL} \rightarrow 1$ où l'huile serait solidifiée permettrait de compléter la transition vers le régime de plaquette libre, mais cela n'a pas été possible en raison de la perte du signal Raman associé à la transition structurale vers la phase haute pression.

Chapitre 5

Hybridation acoustique de nanoparticules métalliques

De longue date la spectrométrie Raman basse fréquence a permis d'étudier les modes de Lamb de nanoparticules métalliques de petite taille enchâssées en matrice vitreuse, bénéficiant de l'exaltation de la diffusion liée à la résonance avec le plasmon de surface. Cela a notamment permis d'étudier les effets d'interaction des modes avec la matrice [42] qui se manifestent par de faibles décalages des fréquences de résonance par rapport au modèle de la sphère libre et un élargissement des modes [51, 13]. En revanche les effets d'interaction entre les nanoparticules sur les modes de Lamb ont souvent été occultés, laissant penser que soit ces expériences ont majoritairement mesuré les vibrations d'objets pas ou peu couplés, soit la diffusion Raman est peu sensible à ces effets d'interaction. Quelques expériences cependant relatent des effets d'interaction collectifs, tels que les effets de cohérence dans des assemblées supracristallines de petites nanoparticules d'argent [4]. Plus tard la mesure par spectrométrie pompe-sonde de modes de vibration de nanoparticules métalliques couplées [85] ont suscité des questionnements théoriques concernant l'hybridation des modes de Lamb [86]. Les évidences expérimentales de ces effets d'interaction restent malgré tout peu nombreuses surtout dans le domaine de la diffusion Raman basse fréquence. Ce chapitre a donc pour vocation d'étudier le couplage inter-nanoparticules sur les modes de Lamb. Plus spécifiquement nous allons nous intéresser aux effets de l'interaction à la base de l'hybridation acoustique de nanoparticules métalliques de diamètre 10 nm < D < 100 nm.

Dans un système de nanoparticules métalliques couplées l'hybridation acoustique va de pair avec l'hybridation plasmonique, problématique centrale dans ce chapitre puisqu'elle situe les conditions de résonance des expériences Raman basse fréquence. Nous avancerons donc tout au long du chapitre parallèlement sur les deux fronts, en caractérisant conjointement les effets de l'interaction acoustique et les effets de l'interaction plasmonique dans les systèmes étudiés. La question de la réponse optique d'une nanoparticule métallique isolée ayant été abordée dans le chapitre 2, nous expliquons maintenant succinctement les concepts de l'hybridation des plasmons. Nous poursuivrons avec les résultats expérimentaux obtenus sur des assemblées de nanoparticules puis sur des dimères uniques de nanoparticules.

5.1 Résonances optiques de nanoparticules métalliques couplées

La réponse optique d'une sphère métallique isolée est gouvernée dans le visible par la résonance du plasmon de surface. Pour des tailles de particules petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière, les variations de champ ressenties par la particule sont homogènes sur tout son volume et l'oscillation des charges à l'origine de la RPS est majoritairement dipolaire. Le plasmon dipolaire d'une sphère seule est triplement dégénéré et caractérisé par les nombres quantiques de moment angulaire (L=1, m=±1,0). Lorsque deux nanoparticules sont rapprochées d'une distance suffisamment petite pour interagir d'un point de vue électromagnétique, l'effet de l'interaction va être de lever partiellement la dégénérescence associée au plasmon dipolaire des sphères isolées. On observe alors la naissance de deux nouvelles résonances : un mode transverse du dimère (m=1, doublement dégénéré) et d'un mode longitudinal du dimère (m=0, non dégénéré). A titre illustratif, le spectre d'extinction d'un dimère unique de nanoparticules d'or mesuré par la technique SMS (spectroscopie à modulation spatiale) [71] est représenté figure 5.1. On rappelle que l'extinction est la somme de l'absorption et de la diffusion.

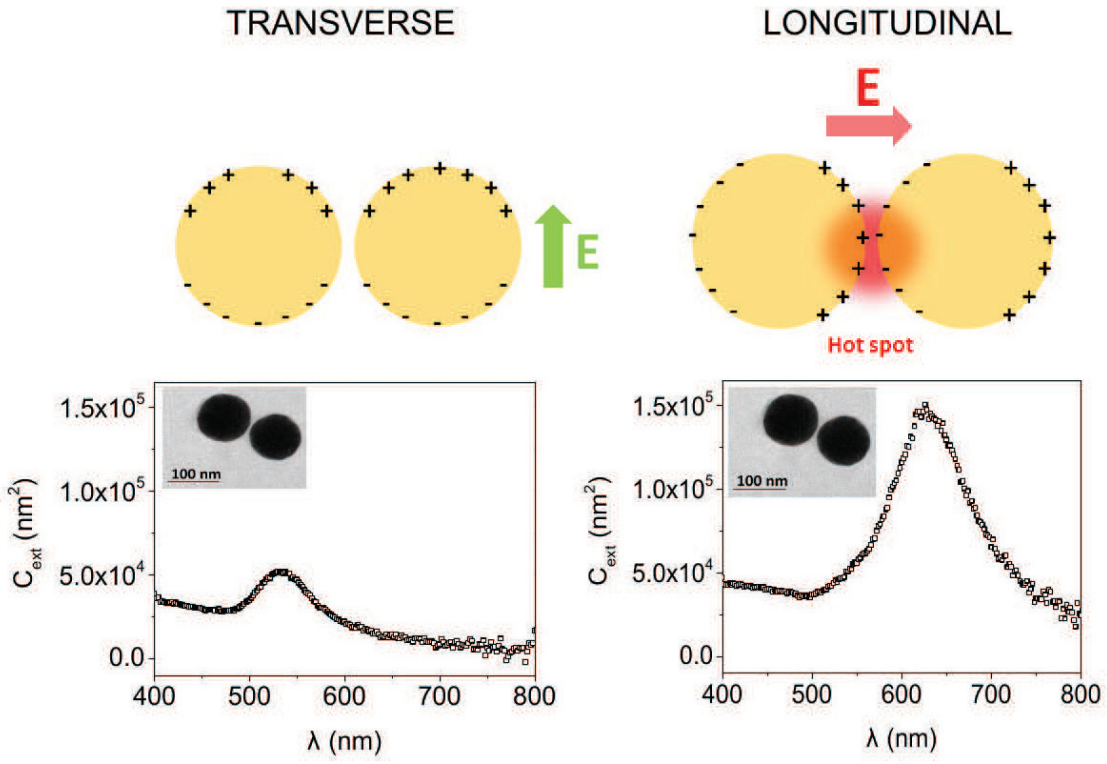


FIGURE 5.1 – Spectres d'extinction d'un dimère d'or unique (diamètre des NPs ≈ 100 nm, séparation d = 4 nm). A gauche la résonance du plasmon tansverse est enregistrée pour une polarisation perpendiculaire à l'axe du dimère. A droite la résonance du plasmon longitudinal est enregistrée pour une polarisation dans l'axe du dimère.

A gauche la résonance du plasmon transverse est enregistrée pour une polarisation perpendiculaire à l'axe du dimère et donne lieu à un faible couplage. A droite la résonance du plasmon longitudinal est enregistrée pour une polarisation suivant l'axe du dimère. Dans cette configuration, les nanoparticules interagissent très fortement et la concentration du champ électromagnétique à l'interstice (hot spot) est responsable de l'effet SERS moléculaire particulièrement prononcé dans le cas de nanoparticules métalliques couplées [87].

Une description détaillée de l'hybridation des plasmons d'un dimère de nanoparticules est hors de propos ici (se reporter à l'une des références [88, 89, 90]). Pour résumer, on peut distinguer trois régimes de séparation d (distance bord à bord) par rapport au rayon R des nanoparticules :

— $d \gg R$: Chaque particule se comporte individuellement et indépendamment l'une de l'autre. La réponse plasmonique du système est composée de la somme des résonances dipolaires des deux nanoparticules isolées.

— $d \approx R$: L'interaction est faible et à caractère majoritairement dipolaire (L = 1).

— $d \ll R$: Les ordres multipolaires supérieurs (L=2,3,4...) participent à l'interaction. L'énergie de la résonance longitudinale du dimère varie très fortement avec la distance de séparation. La résonance transverse est toujours beaucoup moins sujette aux effets d'interaction.

Typiquement nous retiendrons comme ordre de grandeur que la résonance longitudinale de deux sphères de 100 nm en contact est située vers $\lambda \approx 800$ nm et pour une séparation de 4 nm, cette résonance est décalée vers les basses longueurs d'onde $\lambda \approx$ 620 nm (figure 5.1).

Nous avons décrit l'hybridation des plasmons dans le cas d'un dimère de nanoparticules d'or. Nous allons à présent voir comment mettre à profit la résonance du plasmon de nanoparticules couplées dans les expériences Raman basse fréquence pour détecter des modes de vibration hybridés de nanoparticules couplées.

5.2 Hybridation acoustique de dimères d'or

Nous présentons ici sous la forme d'un article les résultats obtenus concernant la détection d'un mode Raman très basse fréquence dans des assemblées désordonnées de nanoparticules d'or en matrice de polymère (polyvinyl pyrrolidone). En excitant les assemblées dans le rouge en résonance avec le plasmon de surface de nanoparticules couplées, nous détectons un pic de diffusion qui est attribué au mode dipolaire ℓ = 1 hybridé de molécules dimériques de nanoparticules. Un modèle de simulation par

éléments finis a été développé dans le cadre d'une collaboration avec Aurélien Crut (équipe FemtoNanoOptics, Institut Lumière Matière), permettant de calculer les résonances d'un dimère en matrice et d'estimer les effets d'hybridation sur les modes de Lamb.

Après cette première observation sur des assemblées de nanoparticules, nous vérifierons dans un deuxième temps nos hypothèses (modes détecté = mode de vibration de dimères de nanoparticules) avec des expériences sur dimère unique. Ces expériences mettent en jeu les mesures corrélées de la réponse optique (SMS, collaboration équipe Ag Nano, Institut Lumière Matière) et vibrationnnelle (Raman) de nanodimères et de nanoparticules uniques. Nous aurons l'occasion de nous intéresser à la partie basse fréquence du spectre qui concerne l'hybridation des modes dipolaires, ainsi qu'à la partie haute fréquence du spectre qui concerne la diffusion par les modes de moment angulaire plus élevé $\ell > 2$ non hybridés.

NANO LETTERS

Letter

pubs.acs.org/NanoLett

Mechanical Coupling in Gold Nanoparticles Supermolecules Revealed by Plasmon-Enhanced Ultralow Frequency Raman Spectroscopy

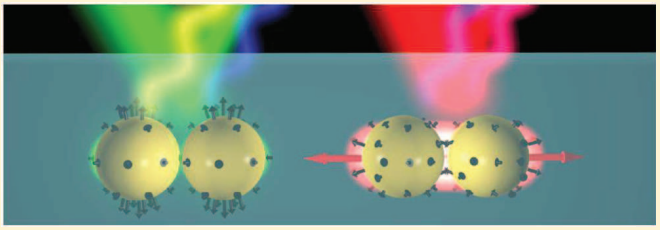
A. Girard,[†] H. Gehan,[†] A. Crut,[†] A. Mermet,[†] L. Saviot,[‡] and J. Margueritat*[,†]

[†]Institut Lumière Matière, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, UMR CNRS 5306, 69622 Villeurbanne, France

[‡]Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche Comté, 9 Avenue A. Savary, BP 47 870, F-21078 Dijon Cedex, France

Supporting Information

ABSTRACT: Acoustic vibrations of assemblies of gold nanoparticles were investigated using ultralow frequency micro-Raman scattering and finite element simulations. When exciting the assemblies resonantly with the surface plasmon resonance of electromagnetically coupled nanoparticles, Raman spectra present an ultralow frequency band whose frequency lies below the lowest Raman active Lamb mode of single nanoparticles that was observed. This feature was ascribed to a Raman vibration mode of gold nanoparticle "supermolecules", that is, nanoparticles mechanically coupled by surrounding polymer molecules. Its measured frequency is inversely proportional to the nanoparticle diameter and sensitive to the elastic properties of the interstitial polymer. The latter dependence as well as finite element simulations suggest that this mode corresponds to the out-of-phase semirigid translation (l = 1 Lamb mode) of each nanoparticle of a dimer inside the matrix, activated by the mechanical coupling between the nanoparticles. These observations were permitted only thanks to the resonant excitation with the coupling plasmon excitation, leading to an enhancement up to 10^4 of the scattering by these vibrations. This enhanced ultralow frequency Raman scattering thus opens a new route to probe the local elastic properties of the surrounding medium.



KEYWORDS: *Vibration, Lamb, gold NPs dimer, mechanical properties, Raman, Brillouin*

During the last two decades many works have focused on the characterization of the acoustic vibrations of nanoparticles (NPs). Many materials were considered (dielectric spheres,[1−4] metallic NPs,[5−7] quantum dots[8−10]) using different optical spectroscopy techniques such as pump−probe experiment[11−14] and low-frequency Raman or Brillouin scattering.[7,15−18] They mostly addressed the localized acoustic vibration modes of noninteracting nano-objects, yielding many results regarding the effect of the NP crystallinity,[7,15] size,[16] shape,[17,18] and surrounding medium.[19,20]

More recently, results on the physical properties of ordered NP assemblies were obtained.[5,21−24] In analogy with their atomic counterparts, such assemblies are commonly called supercrystals (where atoms are replaced by spherical NPs) and also sustain long wavelength acoustic waves. These correspond to coherent motions of the NPs around their equilibrium positions, propagating with a velocity governed by the mass of the spheres and the elastic properties of the ligands that bind them together. Various pump−probe experiments[25−29] have enabled the observation of such elastic waves, showing that they propagate at speeds lower than in their atomic crystal counterparts due to heavier masses and looser bonds. However, probing such sound waves in supercrystals through the classical Brillouin scattering technique has not yet been reported, most likely due to their small scattering cross sections. Yet since more than 40 years, the limitation due to poor scattering efficiencies in light scattering experiments is known to be possibly lifted by placing the object of interest in the close vicinity of a metallic surface, like in surface-enhanced Raman scattering.[30] Such a possibility was recently demonstrated for low frequency vibration modes of NPs.[31,32]

In the present paper, the possibility to enhance the scattering by ultralow frequency modes was investigated, using gold NPs where collective electron oscillations (localized plasmons) and collective atom oscillations (localized vibrations) take place at the same time within the same object, which thus acts both as enhancer and scatterer. In particular, using an excitation wavelength corresponding to the optical resonance of gold NPs in close vicinity measures new low-frequency features that are characteristic of the mechanical coupling between the NPs.

The solutions of gold NPs used in this study were synthesized following a seeded-growth procedure already reported in the literature[33,34] (see Supporting Information for a detailed description). Thanks to this method it was possible

Received: March 29, 2016
Revised: May 10, 2016

 © XXXX American Chemical Society DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01314

to tune the gold NPs diameters from few to hundred of nanometers. After synthesis, polyvinylpyrrolidone (PVP) was used to stabilize the as-synthesized gold NPs in order to transfer them in ethanol, ensuring colloidal stability over several months. For optical measurements, drops of gold NP/PVP solutions were deposited onto indium tin oxide substrates and let dry overnight, leading to the formation of a polymer film with a thickness of approximately 100 μm in which the NPs are embedded. Meanwhile, drops of the same solutions diluted one hundred times in ethanol were deposited onto carbon grids for morphological characterization using a transmission electron microscope (TEM). The average NP diameter in each solution was found to vary from 12 to 100 nm with relatively low size dispersion (see Supporting Information for a detailed description). Typical images of gold NPs from a solution with average diameters of 100 nm are presented in Figure 1A,B.

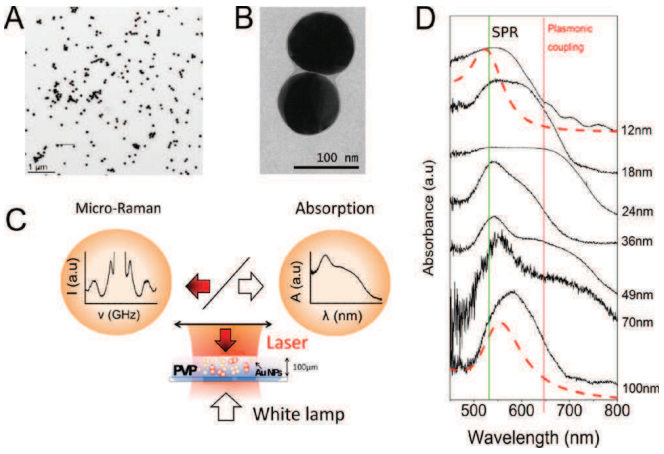


Figure 1. (A) TEM image of diluted gold 100 nm sample. (B) One hundred nanometer NP dimer showing $d \approx 0.8$ nm interparticle spacing. (C) Experimental setup allowing to measure both micro-absorption (transmission geometry, white lamp) and micro-Raman spectra (backscattering geometry, 532/647 nm laser lines) of gold NPs from a unique sample spot (laser spot $\approx 0.6\ \mu m^2$). (D) From top to bottom, absorption spectra of samples with 12−100 nm diameter showing the dipolar resonance of isolated particles and the plasmonic coupling band. Red-dashed lines correspond to absorption spectra of 12 and 100 nm NPs in liquids before deposition. Green and red vertical lines correspond to the 532 and 647 nm excitation wavelengths used for Raman spectroscopy, respectively.

For this sample, the size dispersion is about 10%. The entanglement of adsorbed PVP chains of neighboring NPs during the drying step leads to the formation of disordered clusters with a 1−2 nm interparticle separation due to the polymer coating that prevents a direct contact between the particles. As an example, the dimer of Figure 1B shows an interparticle distance (d) of about 1 nm.

Microabsorption and micro-Raman spectra were measured at the same position as sketched in Figure 1C, correlating plasmonic and vibrational resonances of the assemblies. Absorption spectra were recorded in transmission configuration. The white light beam was focused onto the sample surface using a condenser with a numerical aperture of 0.65 and the transmitted light was collected with a 100× objective (NA = 0.95) and focused onto the entrance slit of a spectrometer equipped with a thermoelectric-cooled CCD.

Figure 1D shows the absorption spectra obtained for seven films of PVP containing NPs with different average diameters, together with those of the initial solutions of PVP-coated NPs for 12 and 100 nm diameters. A typical band around 540 nm is observed in all spectra and is attributed to the dipolar surface plasmon resonance of isolated NPs, which is confirmed by its presence on the spectra obtained in liquids. At larger wavelengths, between 600 and 750 nm, one additionally observes a more or less well-defined shoulder that is not observed in the initial solution (Figure 1 D) (see also Supporting Information). The origin of this additional feature lies in the large density of NPs and the presence of NPs clusters with short interspacing distance (d) (Figure 1C), leading to a strong electromagnetic coupling between neighboring NPs and thus the appearance of additional resonances in the optical response of the assemblies[35−38] (referred to in the following as "coupling plasmon band") . In the simplest case of NP dimers, it was shown that the energy of the coupling plasmon band redshifts as the gap size decreases.[39] For NP assemblies, the energy of the coupling plasmon band and its relative intensity depend on different parameters such like the distribution of interparticle spacing, the ratio of interacting versus non-interacting NPs and the size of the NPs. These multiple dependences explain why no clear trend in the intensity of the plasmonic coupling band is observed as the diameters of the NPs increase in Figure 1 D. Nevertheless the absorbance is always non-negligible around 647 nm implying that significant electromagnetic interaction between NPs take place in all samples.This is in agreement with Figure 1B, which underlines the possibility to form supermolecules, among which the basic one is the dimer with an average interparticle separation of about 1 nm fixed by the PVP coating shell. In the following, we focus on how tuning the excitation wavelength to the plasmonic coupling band of these NP assemblies allows to detect the inelastic light scattering from interacting NPs vibration modes.

Low-frequency Raman scattered light was collected in the backscattering geometry using a 100× objective (NA = 0.95) and focused on the entrance hole of a six pass tandem Fabry-Pérot interferometer that can be operated at two distinct wavelengths. These wavelengths were chosen to match either the dipolar resonance of the isolated NPs or the plasmonic coupling band of the interacting NPs and generated using the 532 nm line from a solid state laser and the 647 nm line from a krypton laser (vertical green and red lines in Figure 1D). Figure 2 shows the Raman spectra of a sample containing gold NPs of 49 nm diameter for both excitations. At 532 nm, the Raman spectrum shows no other contribution than the quadrupolar $l = 2$ Lamb mode at 22 GHz, in excellent agreement with its expected frequency for free nanospheres $f(l=2) = \frac{0.85 v_T}{D} = 21.6$ GHz using the transverse velocity of bulk gold $v_T = 1250$ m·s^{-1} and the average diameter (D) measured by TEM. When tuning the laser wavelength to 647 nm close to the resonance with the plasmonic coupling band, the quadrupolar vibration mode is still observed at the same frequency. However, the spectra of Figure 2, normalized with respect to the acquisition time and laser power used, show that the measured intensity of the $l = 2$ mode is at least 1000 times larger with the red excitation than with the green excitation, evidencing the strong enhancement in the former case (see Supporting Information). The strong enhancement observed is probably due to the higher sensitivity of the absorption cross-section to the small displacement of the nanoparticles surface at 647 nm.

Additionally, the resonant excitation with the coupling plasmon band also leads to the observation of a second sharp

DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01314

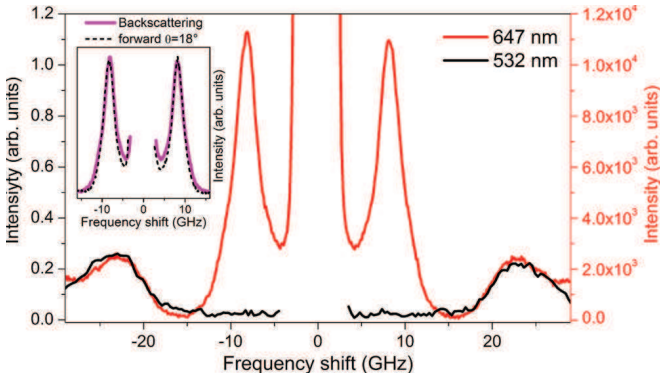


Figure 2. Raman spectra of the Au49 nm sample recorded at 532 nm (resonance with the surface plasmon resonance (black curve and scale)) and at 647 nm (resonance with the plasmon coupling band (red curve and scale)). The spectra were normalized with respect to the acquisition duration and power. The inset shows spectra of the same sample recorded in backscattering geometry ($\theta_{\vec{k}_{inc},\vec{k}_{sca}} = 180°$) (pink full line) and forward scattering geometry at $\theta_{\vec{k}_{inc},\vec{k}_{sca}} = 18°$ (black dashed line).

and intense band in the low frequency part of the spectra around 9 GHz. Its frequency stands largely below that of the traditionally observed lowest frequency Raman active mode,[40] that is, the quadrupolar $l = 2$ mode. This ultralow frequency range is reminiscent of previous pump−probe spectroscopy measurements on supercrystals in which a mode correlated to the propagation of acoustic waves between the mechanically interacting NPs was observed.[25,27,28] However, the independence of the ultralow frequency peak with scattering angle (Figure 2 inset) confirms the confined (rather than propagative) character of the vibration mode observed.

The ultralow Raman spectra obtained with varying NP diameters from 12 to 100 nm are presented in Figure 3A. For all spectra the typical acquisition times were of the order of 1 h except for the sample containing NPs of 12 nm diameter (24 h), which yielded a low scattering efficiency, as illustrated by the lower signal-to-noise ratio and the emergence of a 26 GHz Brillouin signal from the underneath substrate. Note that the usually intense Brillouin signal is completely screened by the intense ultralow frequency band otherwise. Both the quadrupolar and the ultralow frequency band frequencies decrease with increasing NP diameters (Figure 3B). The dependence of the quadrupolar frequency measured with the 532 nm excitation wavelength, that is, exciting the dipolar resonance, scales as $0.85v_T/D$ as predicted by the free sphere Lamb model.[41] With the 647 nm excitation, the frequency variation slightly deviates from the Lamb model prediction in particular for the NPs of 25 and 18 nm diameters. These deviations will be explained thereafter at the light of the interpretation of the ultralow frequency band.

The ultralow frequency band position also scales inversely to the NP diameter but with a lower slope as compared to the $l = 2$ mode. This means that this vibration mode is somehow related to the vibration of the NPs. Only spheroidal and torsional $l = 1$ Lamb modes can reach such a low frequency. For a free sphere, the frequencies of these modes are zero because there is no restoring force. They become nonzero for NPs embedded in a host matrix, and correspond to rattling (constrained translation) and libration (constrained rotation) vibrations, respectively. This latter mode is never observed in Raman due to its torsional nature and is discarded in the

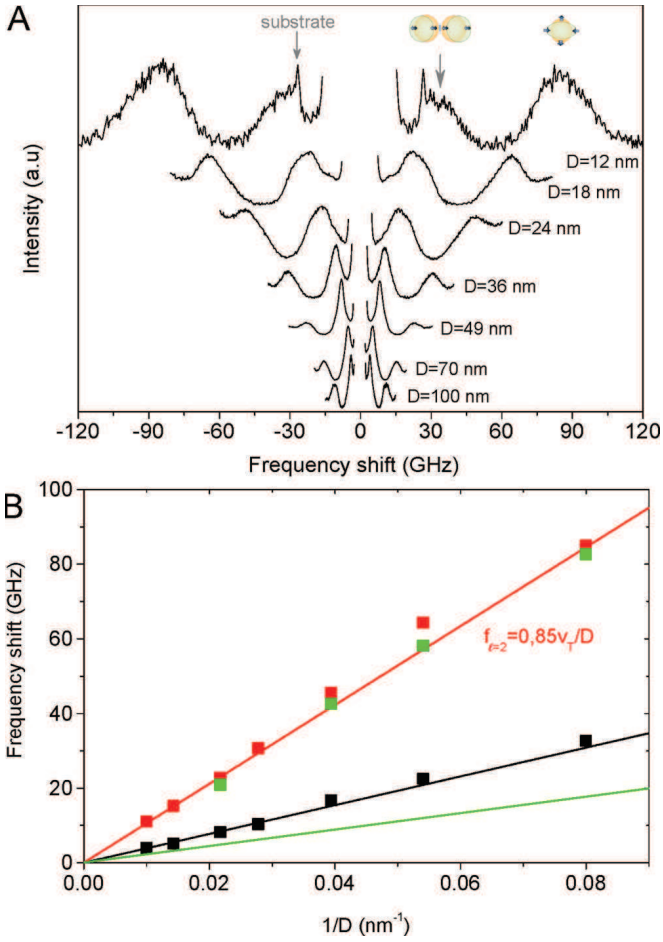


Figure 3. (A) Low and ultralow frequency Raman spectra of NPs assemblies with varying NPs diameters (12−100 nm). (B) Frequency shift as a function of the NP inverse diameter for the ultralow frequency band at 647 nm (black squares), the quadrupolar $l = 2$ vibration bands at 532 nm (green squares) and 647 nm (red squares). Red full line is the theoretical quadrupolar frequency $f = 0.85v_T/D$ and the black line is a fit of the ultralow frequency band with zero intercept. $l = 1$ fundamental frequency, calculated with complex frequency model[6] in PVP matrix, is indicated with a green line.

following. According to selection rules[40] the rattling mode of a single NP is not Raman active. However, it is constructive to compare the frequency of the ultralow frequency mode with the rattling mode of a single NP because it is well-known that in the case of strong enhancement with hot-spots, Raman selection rules may be lifted. To do so we used the complex frequency model described elsewhere[6] considering a gold particle in an infinite PVP matrix. The transverse and longitudinal velocities as well as the density of bulk gold were used. The density of PVP used for this calculation was $\rho = 1.2$ g·cm^{-3} and its longitudinal and transverse sound velocities ($v_L = 2989$ m·s^{-1} and $v_T = 1443$ m·s^{-1}) were deduced from Brillouin experiments on gold-free PVP films (see Supporting Information). The calculated spheroidal ($l = 1$, $n = 0$) frequencies are reported in Figure 3B (green line). However, these calculated frequencies do not reproduce the experimental frequencies. The ultralow frequency mode observed therefore can not be simply assigned to the spheroidal $l = 1$ eigenmode of an isolated NP even if it appears close enough to the experimental values.

Another possibility for the rattling mode to become Raman active is a change of the symmetry of the system. This occurs, for example, when placing an NP on a surface[42] or when

DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01314

considering a supermolecule like a dimer of NPs[43] in which the frequency of the vibration will be necessarily impacted. Two dimer modes can be built from the rattling modes of the individual embedded NPs, namely the in-phase and the out-of-phase rattling motions of the NPs. From symmetry considerations, only the out-of-phase mode is expected to be Raman active. Because the separation between the two NPs oscillates in the vibration, we expect a strong coupling of this mode with the coupling plasmon band. The ultralow frequency feature thus could be the signature of the mechanical coupling between both NPs (mediated by the PVP matrix) resulting in dimer supermolecule modes.

This ultralow frequency vibration should therefore depend on the elasticity of the interstitial polymer (PVP). In order to check this assumption, we have followed the evolution of the low-frequency Raman spectra as a function of temperature. We have measured the Raman spectra of the sample containing gold NPs of 49 nm diameter from ambient temperature T = 24 °C down to T = −180 °C. In this temperature range, the PVP matrix remains in the vitreous state but its elastic properties are modified. The corresponding Raman spectra are gathered in Figure 4A,B compares the relative frequency shifts of the Raman bands with those of a NP-free PVP bulk film drop-cast in the same conditions as the NP containing samples. Upon cooling all vibration frequencies increase. For a free sphere, the expected frequency shift of the quadrupolar l = 2 mode results from the variation of the density ρ and from the elastic constant C_{44} of gold, which accounts for the relative variation of $\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta C_{44}}{C_{44}} - \frac{\Delta \rho}{\rho}\right)$. The coefficient of thermal expansion of gold is $\alpha_V^{gold} = 1.4 \times 10^{-5}$ K^{-1}, which results in a mass density variation of only $\frac{\Delta \rho}{\rho} = \alpha_V^{gold}\Delta T = 0.3\%$ over the considered temperature range. From ref 44, the relative variation of C_{44} is about 5.7% in the 0−300 K range. This leads to $\frac{\Delta f}{f} \approx 2.7\%$, which is in very good agreement with the measured variation $\frac{\Delta f_{l=2}}{f_{l=2}}$ = 2.8%. Therefore, the moderate frequency shift of the l = 2 mode is mostly related to the temperature-induced gold stiffening, which is in agreement with calculations using the complex frequency model that also show that its frequency is weakly affected by the elastic properties of the environnement.

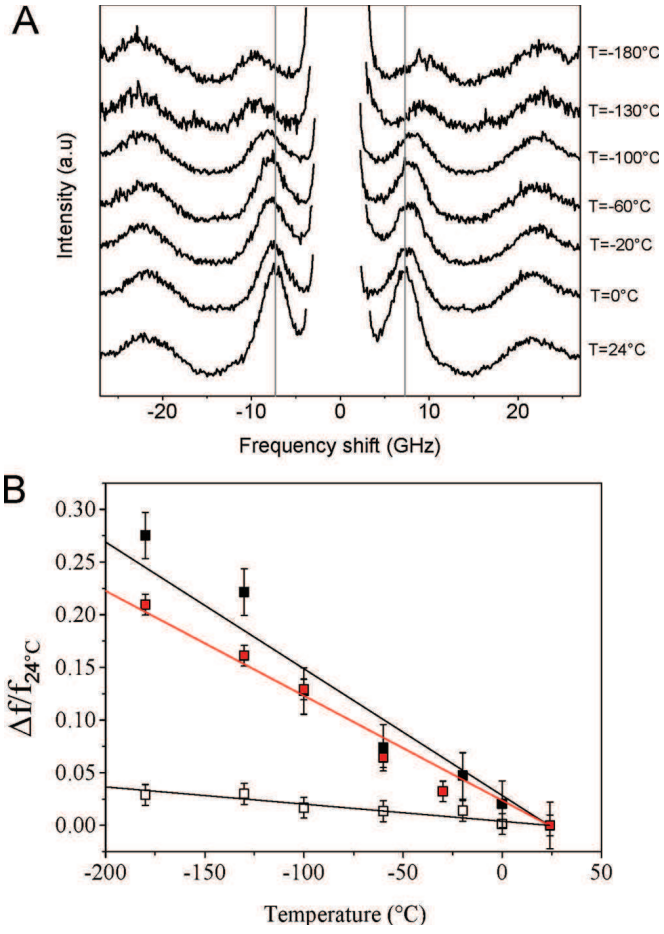


Figure 4. (A) Au 49 nm Raman spectra upon decreasing temperature from 24 °C down to −180 °C from bottom to top. (B) Relative frequency shifts normalized to those of ambient temperature for the l = 2 (empty squares), the ultralow frequency mode (black squares), and the PVP longitudinal Brillouin mode (red square).

Conversely, the ultralow frequency band (black squares) strongly deviates from this trend with a relative shift $\frac{\Delta f}{f}$ = 27.5%. This further suggests that this mode cannot be interpreted as a Lamb mode of a single NP. In order to evaluate the polymer contribution, the longitudinal Brillouin mode of the PVP without NPs was monitored and is reported in Figure 4B (red squares). Over this temperature range, a relative increase of the Brillouin longitudinal mode frequency by 21% is observed. Adding the experimental frequency variation due to the gold elastic parameters (21 + 2.8 ≈ 24%) results in a value close to the measured one. Therefore, the ultralow frequency mode is strongly related to the PVP which acts as a binder between NPs.

Because we have strong evidence that the lowest-frequency vibrations observed in the Raman spectra are due to the coupling between NPs, we consider in the following the case of dimer vibrations, which is the simplest way to take into account interparticle coupling between adjacent NPs in supermolecules. This does not necessarily imply that the measured Raman intensity comes from dimers only.

The vibration of interest can be modeled in a first approach by the symmetric stretch of two masses connected by a spring of effective stiffness K_{eff}. Within this simple picture the dimer vibrationnal frequency can be approximated by

$$\omega = \sqrt{\frac{2K_{eff}}{M}} \quad (1)$$

where $M = \rho\frac{4}{3}\pi\left(\frac{D_{NP}}{2}\right)^3$ is the mass of one NP. The effective stiffness constants K_{eff} evaluated from eq 1, ranging between 370 and 2700 N·m^{-1}, as a function of the NPs diameters are summarized in Figure 5 and compared to previous measurements performed using pump−probe spectroscopy on isolated dimers containing 80,[46] 28, and 10 nm diameter gold particles.[45] The values of K_{eff} deduced from these measurements are of the same order of magnitude as ours (Figure 5), even if in these references the authors claimed a direct contact between the gold NPs. Moreover the observed linear behavior is in good agreement with studies conducted on crystals of coupled large polystyrene spheres in contact.[1] However, the spring model cannot be expected to provide a good description of the observed low-frequency mode as the nonzero frequency of the NP rattling mode was shown to be a consequence of the full embedding of the NPs.[43] Moreover, this model only

DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01314

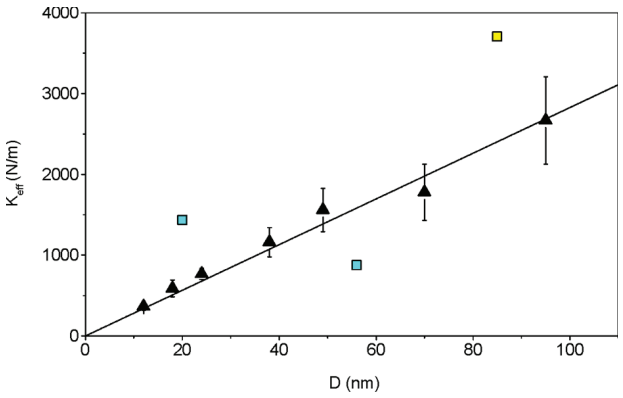


Figure 5. Size dependence of the effective stiffness constant K_{eff} evaluated from the spring model (black triangles). Cyan and yellow squares are data from refs 45 and 46.

provides a rough approximation of the dimer nanocontact as it does not allow taking into account subtle effects such as the elastic stiffening of the surrounding medium due to the interaction with the NP surface.[47−50] More importantly, the spring model assumes a purely stretching motion of rigid spheres, while the actual rattling motion involves a dipolar-type deformation of the nanospheres.

In this work, the entanglement of the PVP molecules forms a solid vitreous matrix all around the sphere. In order to fully take into account the presence of such an embedding matrix, we have used finite element modeling (Figure 6 A). In this approach, a gold dimer is set within a spherical embedding

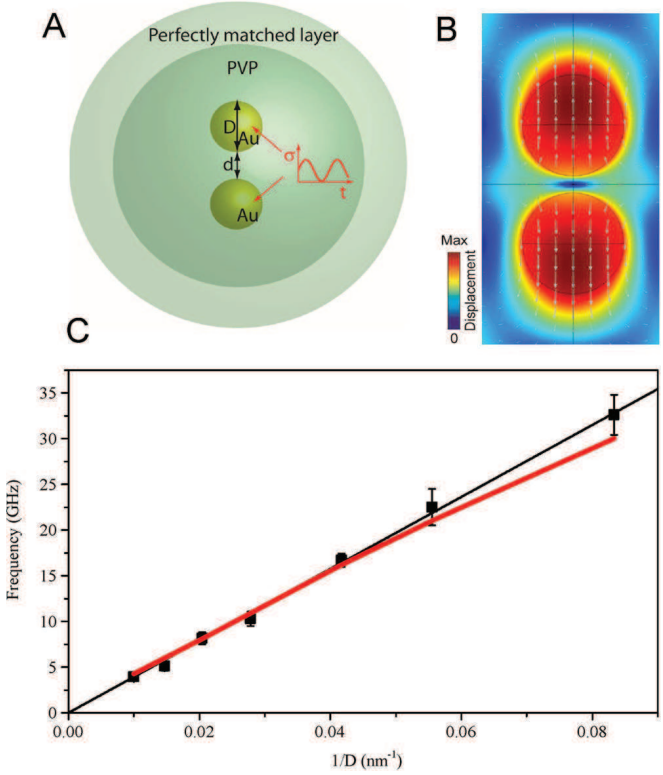


Figure 6. (A) Schematic view of the simulation geometry. (B) Representation of the dimer out of phase vibration mode. (C) Calculated dimer out of phase (red) frequencies as a function of the inverse NP diameter compared to experimental frequencies (black squares).

medium of larger dimensions with the elastic properties of PVP. A spherical perfectly matched layer prevents any unrealistic effect due to the reflection of acoustic waves at the system boundaries. An oscillating unidirectional boundary load is applied on one NP side in the direction of the dimer long axis and varying the frequency of this excitation allows to probe the different acoustic resonances of the system, considering the energy stored in the gold NPs or the displacement amplitude (see Supporting Information for more details).

The calculations were performed using the same parameters as those used for estimating the rattling mode frequencies of single NPs (Figure 3). As an illustration the dimer eigenmode (relevant for this study) is sketched Figure 6B for a 12 nm diameter NP. This mode corresponds to an out-of-phase translation of the NP centers, that is, a symmetric stretch of the dimer with a slight dipolar deformation of the NPs. They are mainly translated along the dimer symmetry axis, which confirms their link with the spheroidal $l = 1$ mode of a single sphere in a matrix. As shown in Figure 6C, the calculated size dependence of the out of phase mode frequency is found to perfectly match the experimental one. Note that the excellent agreement between measured and computed vibrational frequencies is not preserved if simulations are performed on more complex multimers (e.g., trimers), a posteriori justifying the assumption of dimeric acoustic interactions made in the modeling. In order to appreciate the effect of the different parameters used in the model, a typical variation of 10% around the values used here (d = 1 nm, C_{11}^{PVP} = 10.7 GPa, ρ_{PVP} = 1200g/m^3, and ν_{PVP} = 0.35) was applied to each of them. These calculations (detailed in the Supporting Information) show that d, ρ_{PVP}, and ν_{PVP} only have a weak impact on the relative frequency shift of the dimer vibration mode (less than 1%) compared to the C_{11}^{PVP} that induces a variation of 5%. These results confirm that the dimer vibration mode that originates from the mechanical coupling of the $l = 1$ rattling mode is essentially sensitive to the elastic properties of the surrounding medium. Basically what we have observed with the rattling mode at ultralow frequencies is a classical coupling scheme where two identical modes of moieties couple to generate an out-of-phase mode and a (herein nonobserved) in-phase mode, the frequency of the out-of-phase mode being larger than that of the noncoupled moieties. In the present experiment with gold NPs the effect of this coupling was observed thanks to the resonance between the Raman excitation wavelength and the plasmonic coupling excitation. Therefore, when the $l = 2$ mode is detected with the 647 nm line, that is, in resonance with the plasmon coupling band, the scattered signal is mainly due to the NPs that are present in resonant structures, that is, mechanically coupled NPs thus explaining the small deviations observed for the $l = 2$ mode frequencies in Figure 3B. For the smallest NPs, almost no coupling plasmon band is observed (Figure 1D), which means that there is only few coupled NPs and weak enhancement is observed, thus the signal measured is mainly due to the mechanically isolated NPs like in the case of an excitation at 532 nm. Once again, thanks to the plasmonic enhancement it is thus possible to demonstrate the effect of the mechanical coupling on the vibration modes of mechanically coupled NPs.

In summary, we have successfully investigated the vibrations of polymer-connected gold NP supermolecules using ultralow frequency Raman spectroscopy, optical absorption measurements, and finite element simulations. Tuning the excitation wavelength to the plasmonic coupling band has led to a great

DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01314

enhancement of Raman signals and allowed us to observe for the first time the inelastic scattering by an ultralow frequency vibrational mode of embedded and mechanically coupled gold NP supermolecules. Using finite element simulations, this vibration mode was assigned to an out of phase symmetric stretch of the NPs composing a dimer. We have demonstrated that this mode takes its origin in the spheroidal $l = 1$ vibration mode (rattling) of embedded isolated NPs. The plasmon-enhanced spectroscopy of the vibrations of mechanically coupled NPs allows studying the elastic properties of the surrounding medium, as the dimer vibration mode was found to be sensitive to its change of elastic properties induced by temperature. The strong enhancement observed by exciting in resonance with the plasmonic coupling band opens the door to studying the vibrations of a single dimer and correlating its Raman spectrum with its exact morphology.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01314.

Details of experimental procedures and characterization data for the samples measured as well as details for finite element simulations. (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: jeremie.margueritat@univ-lyon1.fr. Phone: +33 (0)4 72 448 332.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the ANR NanoVip project, Grant ANR.13.JSIO.0002 of the French Agence National de la Recherche and the Fédération André Marie Ampére 2013 (FRAMA). The authors declare no competing financial interest. We thank the Centre Technologique des Microstructures at Villeurbanne (CTμ) for access to the microscopes platform for TEM characterizations. We also thank E. Cottancin for his help for the morphological characterization by TEM.

■ REFERENCES

(1) Mattarelli, M.; Montagna, M.; Still, T.; Schneider, D.; Fytas, G. *Soft Matter* **2012**, *8*, 4235.

(2) Li, Y.; Lim, H. S.; Ng, S. C.; Wang, Z. K.; Kuok, M. H.; Vekris, E.; Kitaev, V.; Peiris, F. C.; Ozin, G. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 023112.

(3) Kuok, M. H.; Lim, H. S.; Ng, S. C.; Liu, N. N.; Wang, Z. K. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 255502.

(4) Palpant, B.; Portales, H.; Saviot, L.; Lermé, J.; Prével, B.; Pellarin, M.; Duval, E.; Perez, A.; Broyer, M. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *60*, 17107−17111.

(5) Courty, A.; Mermet, A.; Albouy, P.; Duval, E.; Pileni, M. P. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 395−8.

(6) Murray, D. B.; Saviot, L. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *69*, 094305.

(7) Portales, H.; Goubet, N.; Saviot, L.; Adichtchev, S.; Murray, D. B.; Mermet, A.; Duval, E.; Pileni, M.-P. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105*, 14784−9.

(8) Saviot, L.; Champagnon, B.; Duval, E.; Ekimov, A. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1998**, *57*, 341−346.

(9) Saviot, L.; Champagnon, B.; Duval, E.; Kudriavtsev, I.; Ekimov, A. *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *197*, 238−246.

(10) Ivanda, M.; Babocsi, K.; Dem, C.; Schmitt, M.; Montagna, M.; Kiefer, W. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *67*, 235329.

(11) Cardinal, M. F.; Mongin, D.; Crut, A.; Maioli, P.; Rodríguez-González, B.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M.; Del Fatti, N.; Vallée, F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 613−619.

(12) Baida, H.; Christofilos, D.; Maioli, P.; Crut, A.; Del Fatti, N.; Vallée, F. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 1891−1896.

(13) Crut, A.; Maioli, P.; Del Fatti, N.; Vallée, F. *Ultrasonics* **2015**, *56*, 98−108.

(14) Crut, A.; Juvé, V.; Mongin, D.; Maioli, P.; Del Fatti, N.; Vallée, F. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *83*, 205430.

(15) Portales, H.; Goubet, N.; Sirotkin, S.; Duval, E. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5292−5298.

(16) Bachelier, G.; Margueritat, J.; Mlayah, A.; Gonzalo, J.; Afonso, C. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76*, 1−6.

(17) Margueritat, J.; Gonzalo, J.; Afonso, C. N.; Mlayah, A.; Murray, D. B.; Saviot, L. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2037−2042.

(18) Large, N.; Saviot, L.; Margueritat, J.; Gonzalo, J.; Afonso, C. N.; Arbouet, A.; Langot, P.; Mlayah, A.; Aizpurua, J. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3732−8.

(19) Voisin, C.; Christofilos, D.; Del Fatti, N.; Vallée, F. *Phys. B* **2002**, *316-317*, 89−94.

(20) Crut, A.; Maioli, P.; Del Fatti, N.; Vallée, F. *Phys. Rep.* **2015**, *549*, 1−43.

(21) Taleb, A.; Petit, C.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2214−2220.

(22) Petit, C.; Taleb, A.; Pileni, M.-P. *Chem. Eng. Technol.* **1998**, *21*, 679−681.

(23) Pileni, M. P. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41*, 134002.

(24) Taleb, A.; Silly, F.; Gusev, A. O.; Charra, F.; Pileni, M. P. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 633−637.

(25) Ruello, P.; Ayouch, A.; Vaudel, G.; Pezeril, T.; Delorme, N.; Sato, S.; Kimura, K.; Gusev, V. E. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *92*, 174304.

(26) Huang, W.; Qian, W.; El-Sayed, M. A. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1741−1747.

(27) Lisiecki, I.; Polli, D.; Yan, C.; Soavi, G.; Duval, E.; Cerullo, G.; Pileni, M.-P. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4914−9.

(28) Lisiecki, I.; Halté, V.; Petit, C.; Pileni, M.-P.; Bigot, J.-Y. *Adv. Mater.* **2008**, 4176−4179.

(29) Mante, P.-A.; Chen, H.-Y.; Lin, M.-H.; Wen, Y.-C.; Gwo, S.; Sun, C.-K. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 101903.

(30) Margueritat, J.; Gehan, H.; Grand, J.; Lévi, G.; Aubard, J.; Félidj, N.; Bouhelier, A.; Colas-Des-Francs, G.; Markey, L.; Marco De Lucas, C.; Dereux, A.; Finot, E. *ACS Nano* **2011**, *5*, 1630−8.

(31) Margueritat, J.; Gonzalo, J.; Afonso, C. N.; Hörmann, U.; Van Tendeloo, G.; Mlayah, A.; Murray, D. B.; Saviot, L.; Zhou, Y.; Hong, M. H.; Luk'ayanchuk, B. S. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 375701.

(32) Tripathy, S.; Marty, R.; Lin, V. K.; Teo, S. L.; Ye, E.; Arbouet, A.; Saviot, L.; Girard, C.; Han, M. Y.; Mlayah, A. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 431−437.

(33) Ziegler, C.; Eychmüller, A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4502−4506.

(34) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55−75.

(35) Marhaba, S.; Bachelier, G.; Bonnet, C.; Broyer, M.; Cottancin, E.; Grillet, N.; Lermé, J.; Vialle, J.-L.; Pellarin, M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4349−4356.

(36) Cha, H.; Yoon, J. H.; Yoon, S. *ACS Nano* **2014**, *8*, 8554−63.

(37) Khlebtsov, B.; Melnikov, A.; Zharov, V.; Khlebtsov, N. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1437−1445.

(38) Nordlander, P.; Oubre, C.; Prodan, E.; Li, K.; Stockman, M. I. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 899−903.

(39) Romero, I.; Aizpurua, J.; Bryant, G. W.; García De Abajo, F. J. *Opt. Express* **2006**, *14*, 9988.

(40) Duval, E. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1992**, *46*, 5795−5797.

DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01314

(41) Lamb, H. *Proc. London Math. Soc.* **1882**, *13*, 189.
(42) Guillet, Y.; Audoin, B.; Ferrié, M.; Ravaine, S. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86*, 35456.
(43) Saviot, L.; Murray, D. B. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *81*, 235432.
(44) Neighbours, J. R.; Alers, G. A. *Phys. Rev.* **1958**, *111*, 707−712.
(45) Jais, P. M.; Murray, D. B.; Merlin, R.; Bragas, A. V. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3685−3689.
(46) Tchebotareva, A. L.; Van Dijk, M. A.; Ruijgrok, P. V.; Fokkema, V.; Hesselberth, M. H. S. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 111−114.
(47) Stafford, C. M.; Vogt, B. D.; Harrison, C.; April, R. V.; Re, V.; Recei, M.; June, V. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5095−5099.
(48) Wood, C. D.; Chen, L.; Burkhart, C.; Putz, K. W.; Torkelson, J. M.; Brinson, L. C. *Polymer* **2015**, *75*, 161−167.
(49) Chung, P. C.; Green, P. F. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3991−3996.
(50) Cheng, X.; Putz, K. W.; Wood, C. D.; Brinson, L. C. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 391−397.

DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01314
Nano Lett. XXXX, XXX, XXX−XXX

Supporting Information: Mechanical coupling in gold nanoparticles super-molecules revealed by plasmon-enhanced ultra low frequency Raman spectroscopy.

A. Girard,† H. Gehan,† A. Crut,† A. Mermet,† L. Saviot,‡ and J. Margueritat*,†

†*Institut Lumière Matière, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, UMR CNRS 5306, 69622 Villeurbanne, France*

‡*Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche Comté, 9 Av. A. Savary, BP 47 870, F-21078 Dijon Cedex, France*

E-mail: jeremie.margueritat@univ-lyon1.fr

Phone: +123 (0)123 4445556. Fax: +123 (0)123 4445557

Gold nanoparticles synthesis details

Materials

Gold(III) chloride trihydrate ($HAuCl_4.3H_2O$, $>$ 99.9%), L-ascorbic acid (reagent grade), sodium citrate tribasic dihydrate (reagent grade, $>$ 99%) and polyvinylpyrrolidone (PVP, average molecular weight 40 000) were purchased from Sigma-Aldrich. All chemicals and solvents (ethanol, acetone) were analytical grade and used without purification. Ultrapure

water was used for all synthesis and purifications. ITO substrates were cleaned using a detergent solution, rinsed subsequently thoroughly with water, acetone and ethanol before use.

Instrumentation

The absorption spectra of gold nanoparticles (NPs) solutions were recorded in the 300-900 nm range with a Varian Cary 50 scan UV-Vis spectrophotometer, using 1 cm optical path length plastic cells. Transmission electron microscopy (TEM) was carried out with a Philips CM120 microscope operating at 120 kV.

Gold NPs synthesis and substrates preparation

Spherical AuNPs with controlled diameters were synthesized using a slightly modified protocol already reported,[1] based on a seeded-growth procedure where seed particles were prepared by a classical Turkevich method.[2] Seed synthesis was achieved adding a solution of gold salts (10 mL, 65.45 mg) to 140 mL of water and heating to boiling the mixture. Then, sodium citrate (15 mL, 306 mg) was added rapidly under vigorous stirring, leading to a dark-red solution after 5 min. The reaction mixture was allowed to stir during 15 min before cooling down. The resulting seed particles have an average diameter of 12 nm and a concentration of 1.9×10^{16} p/L as determined by UV-vis spectroscopy. Larger Au NPs were synthesized following a seeded-growth procedure,[1] yielding diameters ranging from 12 nm to 100 nm. The synthesis consisted of a slow and separate addition of 10 mL gold salts solution (sol A) and 10 mL reducing/stabilizing agent solution (sol B, corresponding to ascorbic acid as reducing agent and sodium citrate as stabilizing agent) during 45 min into 20 mL of AuNPs seeds solution at room temperature under medium stirring. After addition, the AuNPs solution was heated to boiling during 1 h under reflux. Starting from a precise amount of gold seeds with well-defined diameters and concentrations, one can calculate the precise quantity of gold salts necessary for the growth. For each synthesis, a fixed volume ratio between ($HAuCl_4$:

ascorbic acid: sodium citrate) equal to (8: 2: 1) was used. Sol A was prepared starting from a stock solution at 0.2% w/v ($HAuCl_4$ solution), and sol B was prepared starting from stock solutions at 1% w/v (ascorbic acid solution, trisodium citrate solution) respectively. Then, sol A and sol B were completed to 10 mL with ultra pure water. Characteristics of as-prepared AuNPs batches with diameters from 16 to 95 nm are summarized in Table S1.

Table S1: Summary of the as-prepared AuNPs main characteristics along with the enhancement factors, i.e the intensity of the Raman spectra at 647nm/532nm measured when the solution are dried onto a surface.

Diameter of the used seed (nm)	Volume of seeds (mL) completed to 20 mL of water	Average diameter of the synthesized AuNPs (nm) estimated from TEM images	Concentration of synthesized AuNPs (p/L)	Dipolar resonance wavelength (nm)	Enhancement Factor EF=$\frac{I_{\ell=2}^{647nm}}{I_{\ell=2}^{532nm}}$
-	-	12 ± 1	1.9 10^{16}	520	-
12	2	18 ± 1	1.0 10^{15}	518	-
12	2	24 ± 2	1.9 10^{15}	519	8.6×10^3
24	5	36 ± 4	1.2 10^{14}	523	
24	5	49 ± 5	1.2 10^{14}	526	9.2×10^3
49	10	70 ± 8	3.1 10^{13}	537	3.8×10^3
49	5	100 ± 11	1.6 10^{13}	552	7.3×10^4

The concentration of gold NPs was estimated using UV-vis spectroscopy by assuming that no secondary nucleation occurred (UV-vis absorption spectra of synthesized AuNPs in water are represented in Figure S1). Then, as-synthesized AuNPs solutions (i.e. 40 mL) were incubated overnight with an aqueous solution of PVP (PVP final concentration at 10 g/L). The mixture was concentrated under vacuum. Solutions were subsequently centrifuged once (from 12 000 g to 1000 g, depending on AuNPs size, during 10 to 30 min) to remove most of the excess of PVP. PVP-coated particles were finally redispersed in a small volume of ethanol (< 1 mL) in order to reach AuNPs concentration approaching 10^{15} - 10^{16} p/L. A 20 μL drop of this AuNPs/PVP solution was deposited onto previously cleaned ITO substrate and let dry overnight at room temperature before Raman analysis.

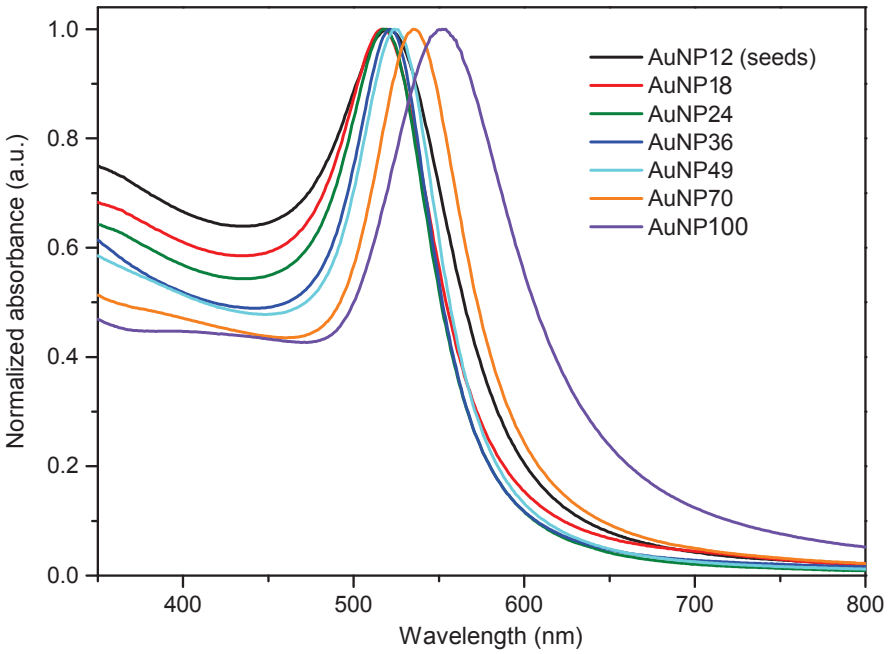


Figure S1: Normalized UV-visible absorption spectra of as-synthesized AuNPs in water (from 12 nm to 100 nm).

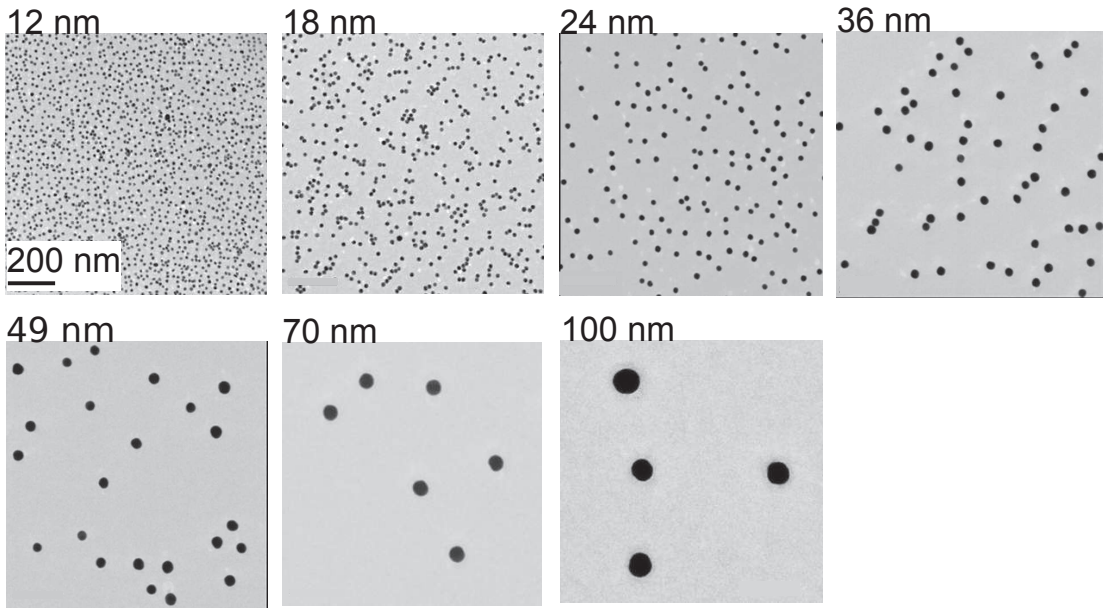


Figure S2: TEM images of NPs (same scale in all images.

TEM size characterization

The size distribution of the NPs was characterized using TEM (Figure S2) yielding average sizes ranging between 12 nm and 100 nm (Table S1). The diameter histograms were fitted with a Gaussian function to estimate the diameter dispersions of each batch from the Gaussian standard deviation σ (Table SS1). σ increases linearly with NP diameter from 1 nm for the samples containing NPs of 12 nm up to 11 nm for the sample containing NPs

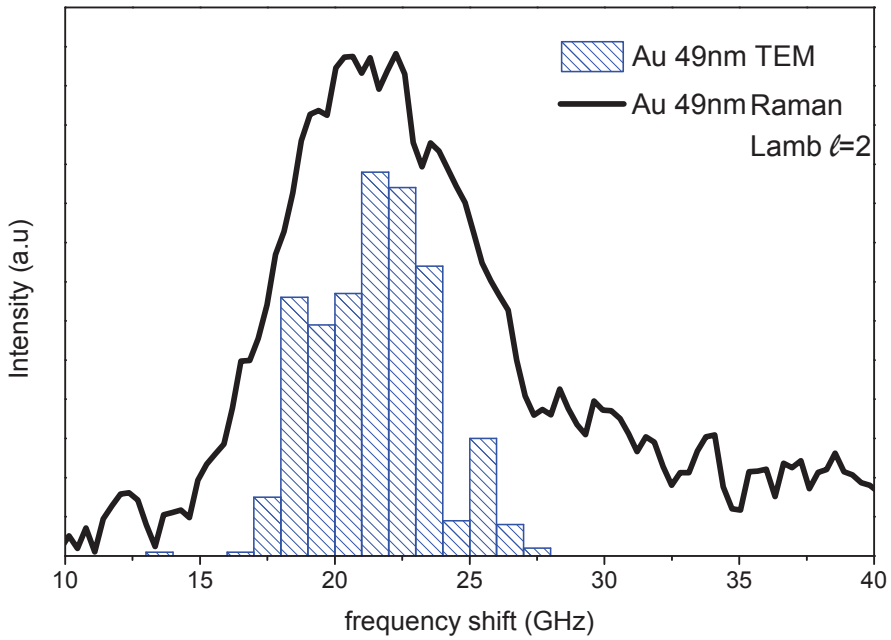


Figure S3: Frequency distribution deduced from the TEM diameter histogram of Au49 sample (blue histogram) plotted along with Raman spectra of the ℓ=2 mode measured from NPs of the same batch with a 532nm laser excitation (black).

Size distribution and broadening of the Raman peak

Diameters and size dispersion deduced from TEM images are consistent with those deduced from ultra low frequency measurements of the $\ell = 2$ mode. This can be verified by plotting the frequency distribution F(f) deduced from F(f)=F(D)$\frac{dD}{df}$~F(D)D^2 where F(D) is the diameter histogram,[3] along with the Brillouin spectra of the $\ell = 2$ Lamb mode occuring

at 21.5 GHz for the sample containing Au NPs of 49nm. Such is done as an example in Figure S3, where the very good agreement of the two frequency distributions ensures the consistency of the measured and optically deduced NP sizes.

Position of the Raman peaks

The position of the Raman peaks were determined using a standard Lorentzian fit, and the errors bar in figure 4 of the article where obtained by measuring the Raman spectra in different points of the samples, and correspond to the maximum deviation between two measurements at the same temperature.

Estimation of the enhancement effect

The enhancement factor EF=$I_{\ell=2}^{647\ nm}/I_{\ell=2}^{532\ nm}$ was evaluated using the Raman spectra recorded at 532 nm and 647 nm, where both intensities were normalized with respect to the acquisition time and laser power and measured using a $\times$ 100 objective (NA=0.95). The resulting enhancement factors (EF) are summarized in Table S1.

Determination of the PVP elastic parameters

The elastic parameters of the PVP are determined by Brillouin measurements on a dried PVP drop deposited on an ITO substrate (Figure S4). Both longitudinal and transverse acoustic phonons are detected in the 90R geometry and the sound velocities are connected to the frequency shifts through the relation:

$$\nu_{90R} = \frac{v\sqrt{4n^2 - 2}}{\lambda_0} \tag{1}$$

where λ_0=647 nm is the excitation wavelength. The refractive index of the polymer n_{PVP}=1.5 was determined by refractometry which allows to retrieve the sound velocities : v_L=2989 m/s and v_T=1443 m/s and the Poisson ratio ν=0.35 from :

$$\frac{v_T}{v_L} = \sqrt{\frac{1-2\nu}{2-2\nu}} \tag{2}$$

Finally, elastic parameters are deduced from the density ρ=1.2 g.cm^{-3} and sound velocities $C_{11}=\rho^2 v_L$=10.7 GPa and $C_{44}=\rho^2 v_T$=2.5 GPa.

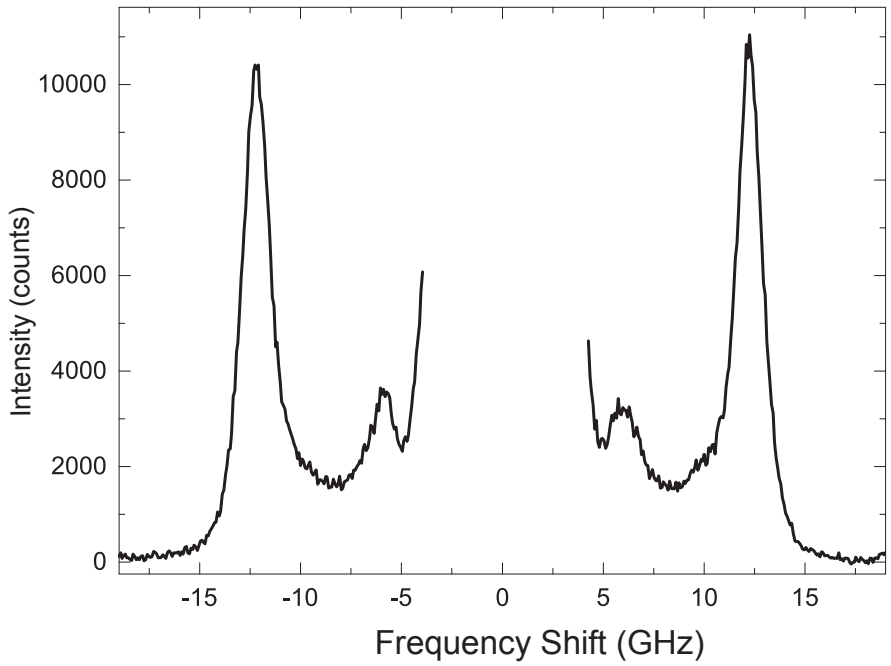


Figure S4: Brillouin spectrum of a gold NP-free PVP layer measured on a dried drop deposited on an ITO substrate.

Finite-element analysis

The simulation geometry (schematized in Figure 6A of the main text) consisted of a dimer of gold nanospheres embedded in PVP, a perfectly matched layer being defined at the bor-

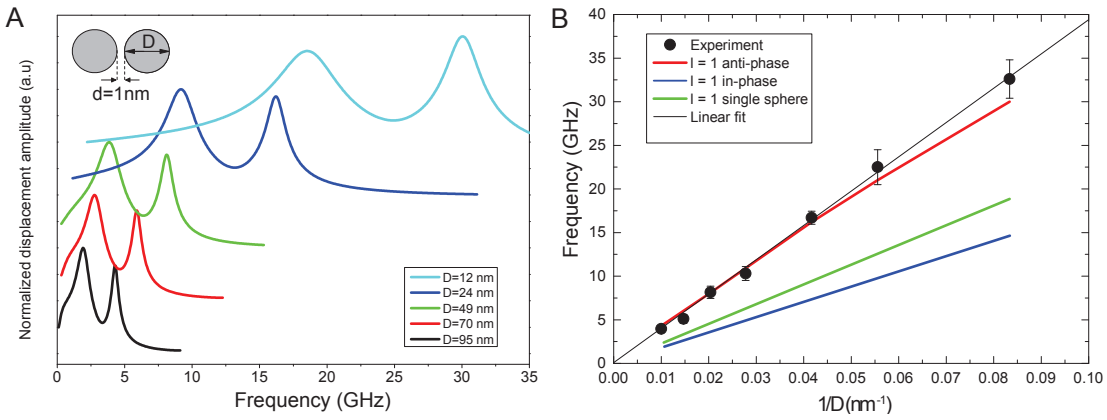


Figure S5: A.Calculated vibrational spectra as a function of NP size, showing resonances associated to in and out of phase dimer vibration modes and B. Comparison of the in and out of phase frequencies with that of the ℓ=1 mode of a single NP.

der of the simulation domain to avoid spurious effects associated to undesired reflection of acoustic waves. The symmetry of the system about the dimer axis was exploited to perform simulations in 2D, thus greatly reducing computational time and memory requirements. Calculations were performed in the frequency domain, considering a periodical mechanical excitation of the dimers. Simulated vibrational spectra were deduced from the computed displacement profiles by plotting the amplitude of a chosen observable (e.g., the mechanical energy stored in the dimer or an average displacement) as a function of excitation frequency, yielding resonances corresponding to the vibrational modes of the system, which were identified on the basis of the computed displacement profiles. Note that the choice of the excitation mechanism and plotted observable only affects the amplitude of mechanical resonances (which may therefore considerably differ from those of measured Raman spectra), but not their intrinsic properties (frequency and quality factor). The spectra shown in Figure S5 A were obtained using an excitation process of reduced symmetry (unidirectional boundary load at the surface of one of the gold spheres) and considering the displacement component along the dimer axis, averaged over the nanoparticle surfaces. Gold nanoparticle diameter was varied while keeping all other physical parameters fixed (with C_{11}^0=10.7 GPa, ν_0=0.35, ρ_0=1.2 g.cm^{-3} for the elastic parameters of PVP and an interparticle distance d_0

=1 nm). With these simulation parameters, all computed spectra display two marked acoustic resonances in the low frequency range, corresponding to in-phase (lowest frequency) and out-of-phase (highest frequency) combinations of the fundamental ℓ=1 spheroidal modes of individual gold nanospheres. Their two frequencies decrease with increasing gold particle size, as illustrated in Figure S5. This figure also shows the computed $\ell = 1$ frequency of a single gold particle embedded in a PVP matrix, which lies between those of the in-phase and out-of-phase modes, as expected from a classical hybridization image.

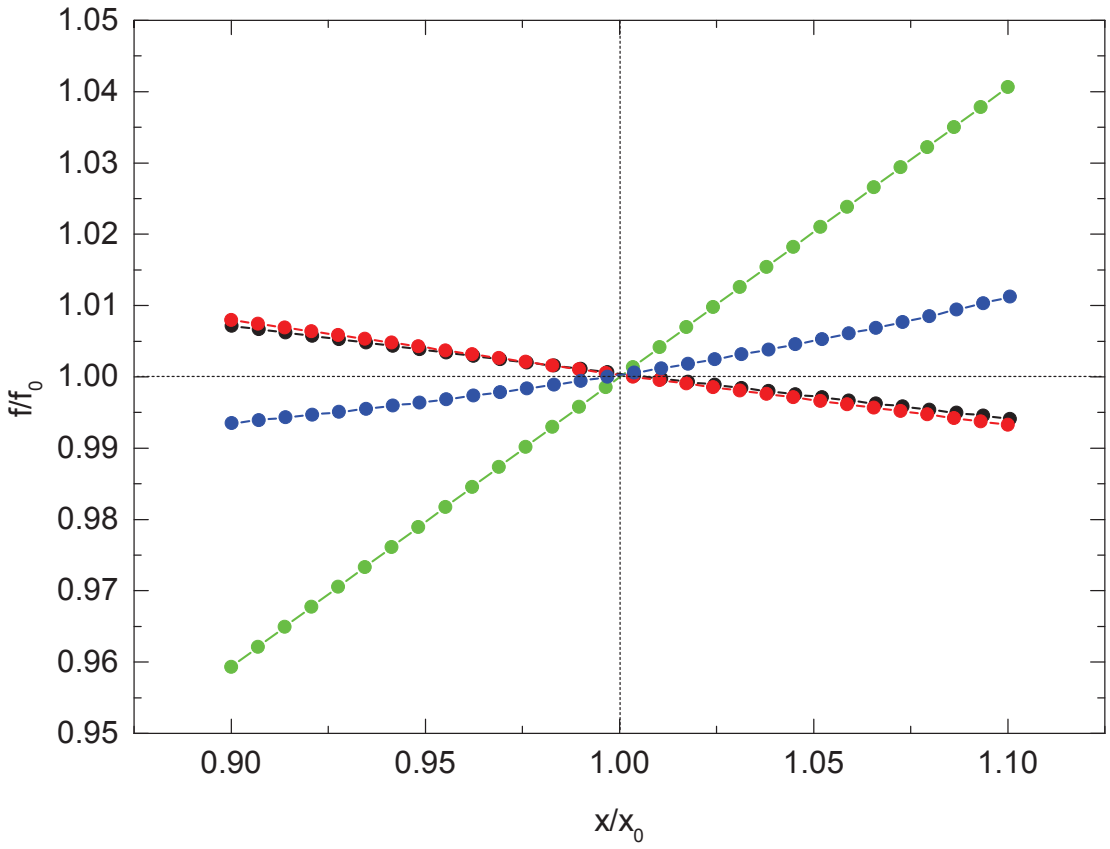


Figure S6: Calculated relative frequency evolution of the out-of-phase dimer vibration mode as a function of C_{11}(green), ν (blue), ρ(red), and d (black). Each parameter was individually varied by up to10% with respect to its experimental value x_0 (C^0_{11}=10.7 GPa, ν_0=0.35, ρ_0=1.2 g.cm^{-3}, d_0=1 nm), yielding a modification of the vibrational frequency f as compared to its initial value f_0.

The dependence of the dimer model on the various parameters relevant for the calcula-

tions (i.e. the PVP density ρ, C_{11}, the Poisson coefficient ν, and the interparticle separation d) was also investigated. Parameters are set to the experimental values C_{11}^0=10.7 GPa, ρ_0=1.2 g.cm^{-3} ν_0=0.35 and d_0=2 nm and are varied one by one, keeping the others fixed.

Figure S6 represents the relative frequency $\frac{f}{f_0}$, where f_0 is the frequency calculated with C_{11}^0, ρ_0, ν_0 and L_0. It clearly evidences that the C_{11} coefficient dependence predominates over the others, that remain below 1%. This finding underlines once again the importance of the elastic parameters of the embedding matrix on the vibration frequency of the dimer supermolecule anti-phase mode.

References

(1) Ziegler, C.; Eychmuller, A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4502–4506.

(2) Turkevich, J.; Stevenson, P.-C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*.

(3) Duval, E.; Portales, H.; Saviot, L.; Fujii, M.; Sumitomo, K.; Hayashi, S. *Physical Review B* **2001**, *63*, 075405.

5.3 Effets du couplage à l'échelle de nanodimères uniques.

Les résultats présentés ci-dessus montrent que l'excitation de la bande de couplage plasmonique des assemblées située dans le rouge donne lieu à la diffusion Raman par un mode de vibration très basse fréquence. Nous avons attribué ce pic de diffusion au mode dipolaire $\ell = 1$ symétrique de dimères, résultant de l'hybridation des modes dipolaires des nanoparticules individuelles. Nous avons donc fait deux hypothèses : le mode Raman détecté provient de l'hybridation des vibrations au sein de dimères de nanoparticules et la bande de couplage dans les spectres d'absorption provient de l'hybridation des plasmons des mêmes dimères détectés en Raman. Cependant les assemblées sont composées d'un grand nombre de nanoparticules et il est bien probable que les modes optiques et vibrationnels détectés résultent du couplage d'assemblées multimériques plus complexes que de simples dimères. Cela pourrait expliquer l'importante largeur des bandes Raman et des bandes d'absorption détectées avec les assemblées.

Afin de vérifier la validité de notre interprétation, la suite du chapitre est consacrée aux mesures sur dimères d'or uniques. Dans ce but, la réponse optique (plasmon, dispositif SMS) est corrélée avec la mesure Raman basse fréquence (vibration, dispositif Raman unique). L'utilisation du dispositif Raman unique développé durant cette thèse (décrit en détail dans le chapitre 3) a nécessité la mise en place d'un protocole expérimental que nous décrivons maintenant.

5.3.1 Principe de la mesure corrélée Raman - SMS sur objet unique

La caractérisation des réponses optique et vibrationnelle, puis de la morphologie de nano-objets uniques se fait en cinq étapes.

La première étape est le dépôt des nanoparticules. Le choix du subtrat est important car il doit permettre à la fois la caractérisation Raman, les mesures optiques et la caractérisation au microscope électronique. Nous avons opté pour des grilles de microscopie électronique en silicium creusé de neuf cavités taillées en biais de surface 110 μm^2. Au fond de chaque cavité se trouve un film de SiO_2 d'épaisseur 40 nm sur lequel quelques gouttes d'une solution diluée de nanoparticules sont déposées. Après évaporation, les nanoparticules sont déposées sur la surface et emprisonnées dans une matrice formée par le PVP résiduel séché.

La seconde étape est un repérage préliminaire des nano-objets uniques par microscopie électronique. Les molécules organiques (PVP) qui lient les nanoparticules ensemble étant très sensibles à la détérioration sous le flux d'électrons dans le microscope, les images préliminaires sont prises à faible grandissement ($\times$2000). Ce premier repérage est essentiel car il permet de gagner du temps sur l'étape suivante qui concerne

les mesures optiques. La taille du spot laser au point focal ($\approx 0.8\ \mu$m) dans le setup Raman unique implique que les objets sélectionnés doivent être au moins séparés d'une distance de quelques μm pour être sûr de ne mesurer la diffusion que d'un objet.

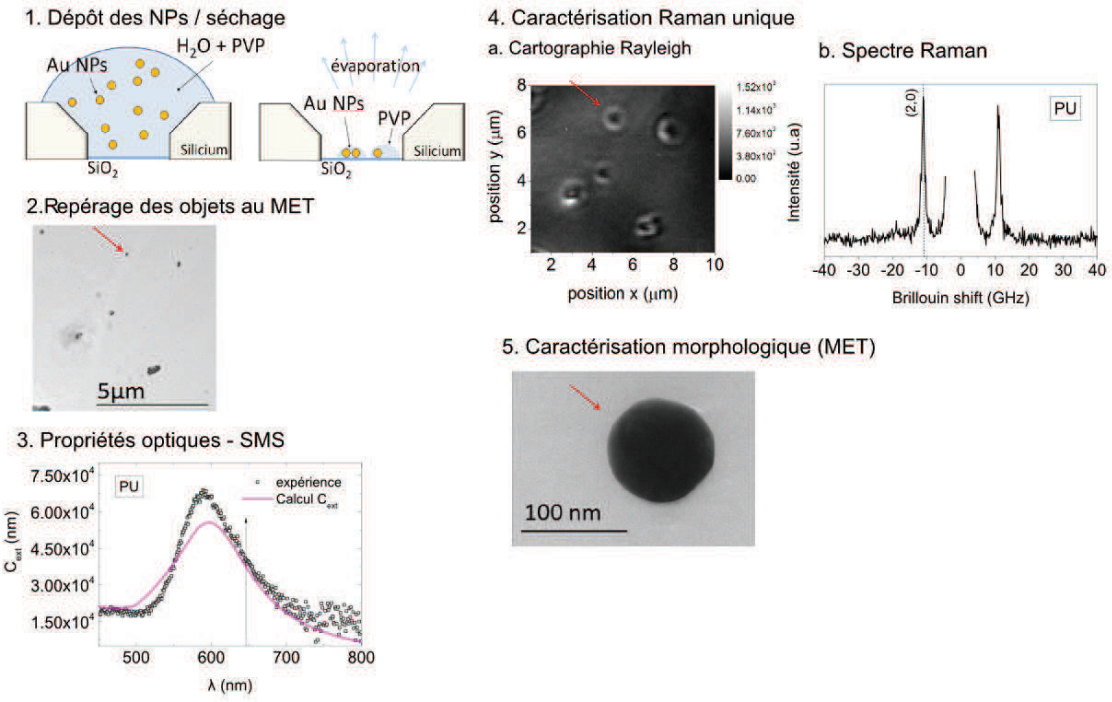


FIGURE 5.2 – Résumé de l'ensemble des cinq étapes du protocole expérimental pour la caractérisation Raman - SMS d'un nano-objet unique (ici une nanoparticule d'or unique marquée par une flèche rouge).

La troisième étape concerne la caractérisation optique des objets uniques sélectionnés. La spectroscopie à modulation spatiale (SMS) a été utilisée pour cet aspect du projet, et permet la mesure du spectre d'extinction absolue de nano-objets uniques. Pour une brève description du principe de la SMS en lumière blanche, se reporter au chapitre 3 où bien à la référence [71] pour une description plus complète.

Une fois les mesures d'extinction réalisées la quatrième étape consiste à mesurer la diffusion Raman basse fréquence des mêmes nano-objets étudiés par SMS. Dans un premier temps les objets sont repérés par diffusion Rayleigh. Une cartographie d'intensité Rayleigh est enregistrée grâce à une platine piezo-électrique qui permet de se déplacer d'une particule à l'autre sur l'échantillon. La présence d'une particule ou d'un dimère se traduit par un maximum d'intensité élastique diffusée. Le spectre Raman basse fréquence est ensuite enregistré sur chaque objet à l'aide du tandem Fabry-Pérot.

La cinquième et dernière étape, car potentiellement destructive, consiste à passer l'échantillon une dernière fois au MET pour une caractérisation morphologique plus détaillée. Les paramètres importants sont principalement la taille et la morphologie des

nanoparticules et du contact et la distance de séparation pour les dimères. L'ensemble de ces étapes est résumé dans la figure 5.2.

Nous décrivons à présent les résultats expérimentaux SMS puis Raman obtenus pour deux dimères d'or uniques.

5.3.2 Caractéristiques des dimères étudiés

Les images de microscopie électronique de deux dimères étudiés sont présentées figure 5.3 et leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 5.1. On y retrouve le diamètre des nanoparticules D_1 et D_2 ainsi que la distance de séparation d. Deux valeurs sont indiquées pour les diamètres des nanoparticules de chaque dimère. L'une est évaluée à partir des images MET et l'autre à partir de la fréquence expérimentale du (ou des) pic(s) Raman associé(s) au(x) mode(s) quadrupolaire(s) avec la relation $\nu = 0.85 v_T/D$ (approximation d'une sphère libre). Ces spectres seront présentés par la suite dans la partie traitant des vibrations.

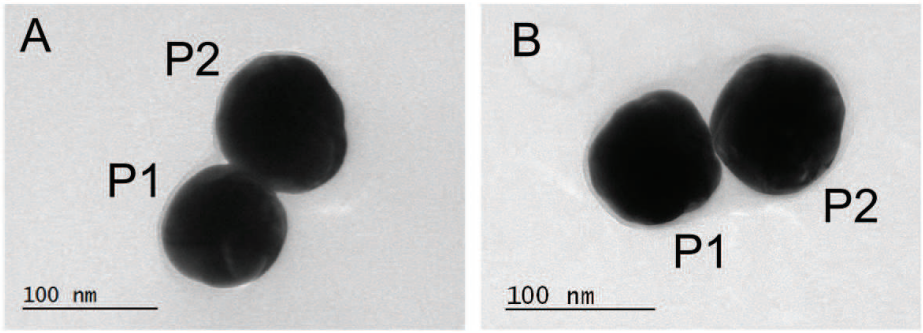


FIGURE 5.3 – Images MET des dimères A. *a* et B. *b*

Dimer n°	D_1 MET (nm)	D_1 ℓ=2 (nm)	D_2 (nm) MET	D_2 ℓ=2 (nm)	d (nm)
a	87	84	96	96	0
b	80	83	85.5	83	0

TABLE 5.1 – Caractéristiques des dimères étudiés : diamètres des nanoparticules estimés par MET et depuis la fréquence du mode fondamental $\ell = 2$. Une estimation des distances de séparation est également indiquée.

5.3.3 Caractérisation optique - spectroscopie SMS

Les spectres SMS des dimères sont représentés en rouge (polarisation dans l'axe du dimère) et bleu (polarisation perpendiculaire à l'axe du dimère) dans la figure 5.4. Ces spectres représentent l'extinction des dimères en fonction de la longueur d'onde. En polarisation transverse, le pic d'extinction vers 570 - 600 nm correspond à la résonance du plasmon transverse des dimères. Lorsque la polarisation est tournée dans l'axe du

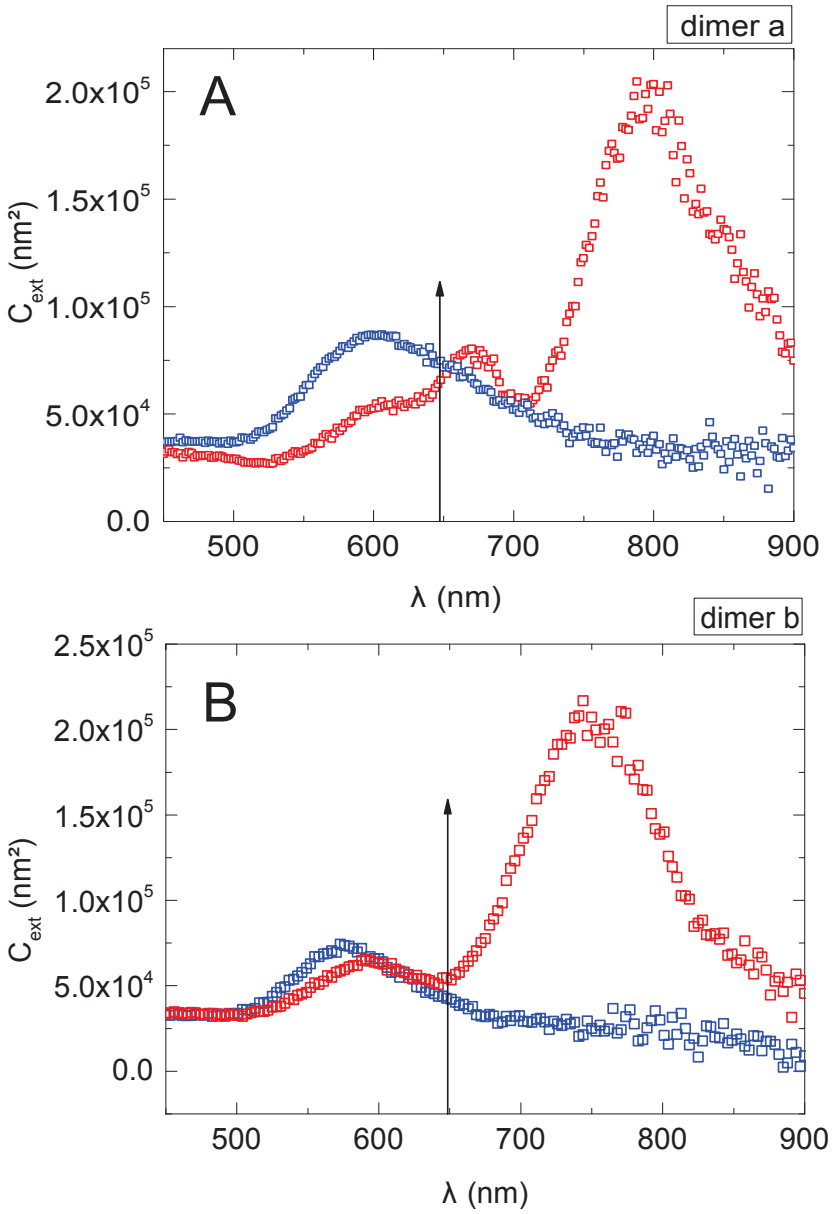


FIGURE 5.4 – Spectres SMS des dimères *a* et *b* mesurés avec une polarisation orientée suivant l'axe du dimère (rouge) et suivant l'axe transverse (bleu). La longueur d'onde d'excitation Raman est représentée par une flèche verticale à la position 647nm.

dimère, les deux nanoparticules interagissent fortement et on voit apparaître dans les spectres une seconde bande d'absorption entre 750 nm et 800 nm associée à la résonance du plasmon longitudinal. On remarquera le décalage vers les hautes longueurs d'onde de cette resonance par rapport au dimère de la figure 5.1 en raison du contact entre les nanoparticules. Le couplage des ordres multipolaires supérieurs (L > 1) se manisfeste pour le dimère *a* par l'apparition d'une résonance additionnelle vers 670 nm. La longueur d'onde λ_0 = 647 nm utilisée pour l'excitation Raman, qui est représentée par une flèche verticale, est en résonance avec le pic multipolaire du dimère *a* et dans le pied de la résonance longitudinale du dimère *b*.

Après avoir décrit la réponse optique des dimères, nous allons à présent nous concentrer sur la partie vibrationnelle à travers l'étude de leur spectre Raman basse fréquence.

5.3.4 Caractérisation vibrationnelle - spectrométrie Raman basse fréquence

L'échantillon est transféré depuis le dispositif SMS sur le dispositif Raman unique. Avant d'enregistrer le spectre Raman, il est nécessaire d'orienter la polarisation de l'excitation suivant l'axe des dimère afin d'exciter la bonne résonance (plasmon longitudinal). Pour cela une cartographie Rayleigh est enregistrée à la longueur d'onde 647 nm avec différentes orientations de la polarisation incidente. La figure 5.5 montre l'intensité diffusée par un dimère en fonction de la position x (en μm) pour différentes orientations de la polarisation $0° < \theta < 90°$ (θ étant l'angle entre la polarisation incidente et l'axe du dimère).

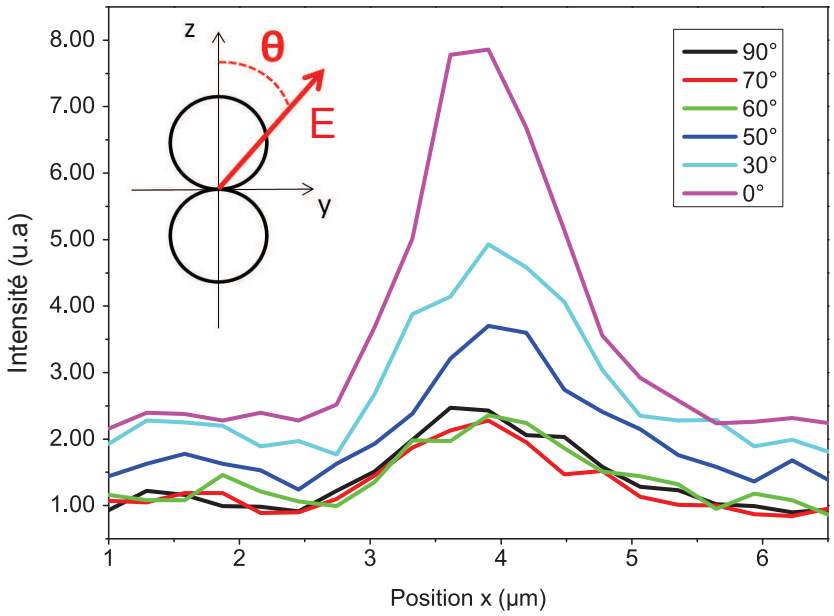


FIGURE 5.5 – Intensité de diffusion Rayleigh par le dimère b en fonction de la position x et de l'angle θ entre la polarisation incidente et l'axe du dimère.

La présence d'un dimère sous le faisceau laser donne lieu à un maximum d'intensité diffusée élastiquement. Lorsque $\theta = 90°$ l'intensité diffusée est minimale, et augmente progressivement jusqu'à l'obtention d'un facteur ≈ 3 lorsque la polarisation est orientée suivant l'axe du dimère. Nous considérons que la polarisation est orientée suivant l'axe du dimère lorsque le signal de diffusion élastique est maximal.

Les spectres Raman basse fréquence des dimères mesurés avec le spectromètre Brillouin à la longueur d'onde 647 nm sont présentés dans la figure 5.6. Ces deux

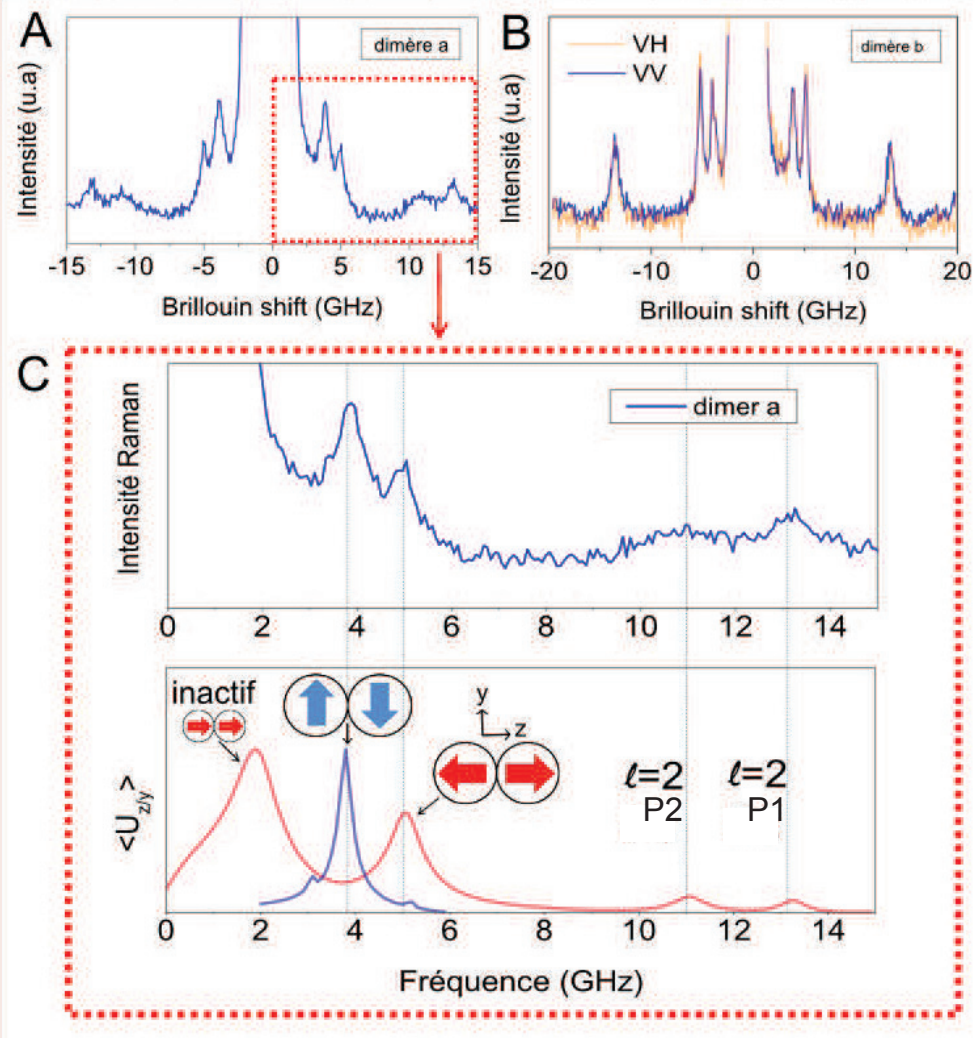


FIGURE 5.6 – A. et B. Spectres Raman des dimères *a* et *b* (spectres VV (bleu)/VH (orange) mesurés à la longueur d'onde 647nm avec une polarisation orientée suivant l'axe du dimère. C. Comparaison pour le dimère *a* du spectre expérimental avec le calcul des modes dipolaires longitudinal (direction z, courbe rouge) et transverse (direction y, courbe bleue) symétriques. La quantité calculée est le champ de déplacement $<U_{z/y}>$ intégré sur le volume des nanoparticules.

spectres contiennent la contribution du mode quadrupolaire dont la position varie autour de 11 GHz en fonction des tailles des nanoparticules constituant les dimères. Le dimère *b* ne montre que la contribution d'une seule bande à cette fréquence, attestant que la taille des particules P1 et P2 est suffisamment proche pour ne produire qu'un seul pic de diffusion. En revanche le spectre du dimère *a* est marqué par deux pics quadrupolaires aux fréquences ν_1 = 13.1 GHz et ν_2 = 11 GHz associés aux particules P1 (D_1 = 87 nm) et P2 (D_2 = 95 nm). La partie basse fréquence du spectre des deux dimères est quant à elle marquée par la contribution de deux bandes Raman totalement dépolarisées, comme indiqué par l'identité des spectres enregistrés en configuration de polarisation VV et VH. Ces deux modes de très basse fréquence correspondent aux

modes dipolaires transverse et longitudinal symétriques du dimère (par ordre de fréquence croissante), dont les fréquences ont été calculées par la méthode des éléments finis, comme illustré pour le dimère *a* dans la figure 5.6.C (les spectres calculés ont été normalisés par rapport au mode transverse). La mesure sur dimère unique conforte donc notre interprétation initiale concernant la bande basse fréquence mesurée avec les assemblées. La suppression de la contribution inhomogène de l'élargissement permet de révéler, en plus du mode longitudinal déjà identifié, la diffusion par le mode dipolaire transverse des dimères.

On notera que la quantité calculée et comparée au spectre expérimental dans la figure 5.6.C est le déplacement induit par la vibration $U_{z/y}$ dans les directions z (suivant l'axe du dimère) et y (perpendiculaire à l'axe du dimère) pour les modes longitudinal et transverse respectivement. Ce calcul donne accès à la fréquence des modes mais ne permet pas de comparer les courbes expérimentales et calculées sur une même échelle d'intensité. Pour cela il serait nécessaire d'établir un modèle théorique permettant de prendre en compte le couplage plasmon - vibration au sein d'un dimère dans le calcul des intensités diffusées. Cette problématique ne sera pas abordée dans cette thèse.

Il est attendu que l'hybridation des modes dipolaires, telle que observée pour des dimères en contact, ait également lieu au sein de dimères enchâssés en matrice possédant une plus grande distance de séparation. Dans ce cas l'énergie acoustique est transmise par la matrice support de l'hybridation. Nous caractérisons maintenant la dépendance de l'hybridation vis-à-vis des paramètres de la matrice gouvernant l'interaction, à savoir la distance de séparation et le rapport de son impédance acoustique à celle des particules vibrantes.

5.4 Paramètres gouvernant l'hybridation

Cette discussion est basée sur l'hybridation des modes dipolaires de deux sphères en interaction dans le cas des modes longitudinaux symétrique et anti-symétrique. De façon très similaire au cas de l'hybridation des plasmons [89], trois régimes de séparation peuvent être dissociés pour un dimère en matrice (diamètre des sphères D, séparation d), comme illustré figure 5.7.A :

— $d/D > 2$: pas d'interaction acoustique. La fréquence $\nu_{\ell=1}$ du dimère correspond à la fréquence ν_0 du mode dipolaire des nanoparticules isolées en matrice.

— $0.5 < d/D < 2$: régime d'interaction faible. On observe l'hybridation des modes dipolaires des deux nanoparticules et la naissance des modes longitudinaux symétrique et anti-symétrique du dimère. Seul le mode symétrique est actif en Raman. L'interaction est majoritairement dipolaire ($\ell = 1$).

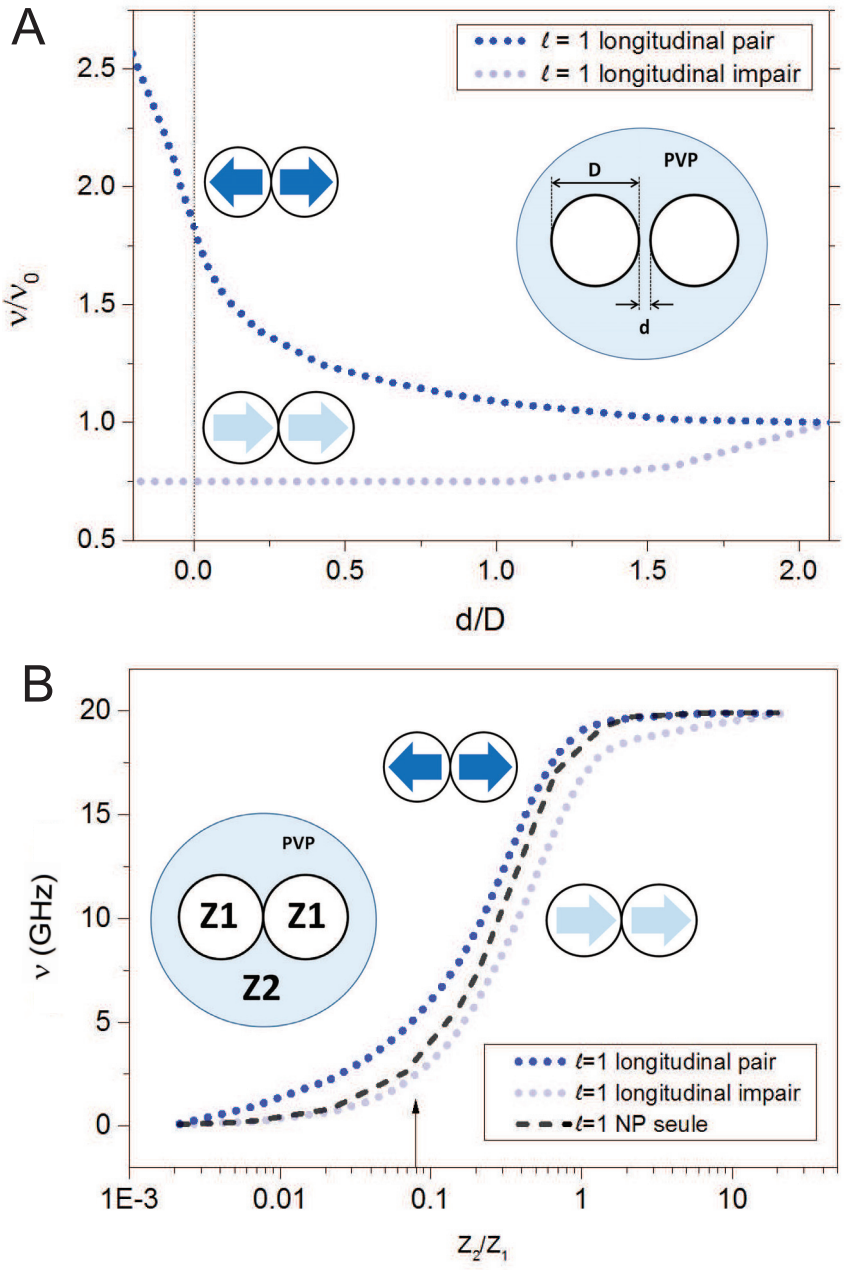


FIGURE 5.7 – A. Calcul des fréquences des modes dipolaire longitudinal symétrique et anti-symétrique d'un dimère en matrice (PVP) de nanoparticules d'or de diamètre D en fonction de la séparation normalisée d/D. Les fréquences sont normalisées à la fréquence ν_0 du mode dipolaire d'une sphère seule en matrice. B. Calcul des fréquences des modes dipolaire longitudinal symétrique et anti-symétrique d'un dimère d'or en matrice de PVP (D_1 = D_2 = 100 nm, d = 0 nm) en fonction du rapport des impédances acoustiques Z_2/Z_1 (Z_2 = matrice, Z_1 = NP). La fréquence du mode dipolaire d'une sphère seule (D = 100 nm) est également représentée (noir). la valeur de Z_2/Z_1 correspondant aux conditions expérimentales des dimères mesurés est représentée par une flèche verticale.

— $d/D < 0.5$: régime d'interaction forte. Le mode symétrique est marqué par une dépendance accrue vis-à-vis de la distance de séparation, résultant de l'hybridation des modes multipolaires supérieurs (ℓ = 2,3...). L'effet d'une légère interpénétration des sphères ($d/D < 0$) est également représenté. Le mode anti-symétrique n'est pas affecté par l'hybridation des ordres supérieurs.

Seul peut être sondé en Raman le régime de séparations $d/D < 0.5$ car si les nanoparticules sont trop éloignées, le couplage des plasmons à l'origine de la forte absorption dans le rouge et de la détection des modes dipolaires hybridés devient trop faible, affaiblissant en conséquence l'efficacité de la diffusion.

Le second paramètre important gouvernant l'hybridation acoustique est le rapport d'impédances acoustiques Z_2/Z_1 où $Z_2 = \rho^{PVP} v_L^{PVP}$ est l'impédance de la matrice et $Z_1 = \rho^{NP} v_L^{NP}$ est l'impédance des nanoparticules (figure 5.7.B). Pour deux nanoparticules en contact, la fréquence des modes symétrique et anti-symétrique devient nulle lorsque $Z_2/Z_1 \to 0$ en raison de la nature translationnelle de la vibration dipolaire. Ceci contraste avec les modes de Lamb usuels ($\ell \neq 1$) pour lesquels la fréquence aux faibles rapports d'impédance tend vers la fréquence (non nulle) d'une sphère libre (voir figure 2.4 pour le mode de respiration). Lorsque $Z_2/Z_1 > 10^2$, la matrice est trop rigide pour permettre l'interaction acoustique, et la vibration est "bloquée" à l'intérieur des nanoparticules (déplacement nul à la surface). Les fréquences des modes symétrique et anti-symétrique rejoignent alors la fréquence d'une sphère seule et il n'y a plus d'hybridation. La valeur de Z_2/Z_1 correspondante au couple (PVP/or) est indiquée par une flèche verticale sur la figure.

Jusqu'à présent, nous nous sommes concentrés sur la partie basse fréquence du spectre Raman de nanoparticules couplées. Nous avons mis en évidence l'hybridation acoustique des nanoparticules en observant la diffusion Raman par des modes dipolaires longitudinal et transverse symétriques de dimères. Nous discutons à présent de la partie haute fréquence du spectre vibrationnel de ces objets uniques, correspondant au régime fréquenciel des modes de moment angulaire $\ell > 2$.

5.5 Exaltation des modes de haut moment angulaire

La question de l'activité Raman des modes de vibration de moment angulaire $\ell > 2$ en fonction de la taille des particules a été très étudiée par Montagna [62, 63] et Mattarelli [30, 64]. Ces auteurs ont montré que pour de petites particules diélectriques l'activité Raman des modes de respiration et des modes quadrupolaires est dominée par le mécanisme Raman alors que le mécanisme Brillouin est négligeable. Quand la taille de la sphère devient comparable à la longueur d'onde de la lumière, le mécanisme Brillouin devient significatif et est à l'origine de la diffusion par les modes de

vibration de moment angulaire $\ell > 2$. Nous allons maintenant voir comment la diffusion Raman par les modes de haut moment angulaire peut être exaltée lorsque les nanoparticules sont couplées. Pour cela, nous allons comparer le cas de la diffusion par une nanoparticule unique avec deux dimères uniques possédant différentes distances de séparation.

Dans la figure 5.8 sont rassemblés les spectres SMS et Raman basse fréquence d'une nanoparticule unique (D = 96 nm), du dimère *b* dont nous avons déjà discuté la partie basse fréquence du spectre, et d'un nouveau dimère *c* ($D_1 \approx D_2$ = 98 nm, d = 4 nm). Les positions des résonances plasmon longitudinales des deux dimères témoignent de la différence d'espacement entre les deux dimères. La longueur d'onde d'excitation (λ_0 = 647 nm) se situe dans le pied de la résonance longitudinale du dimère *b* et est en parfaite condition de résonance avec celle du dimère *c*. Ceci va nous donner l'opportunité d'étudier l'effet de l'accord de la longueur d'onde d'excitation avec les résonances plasmon des dimères.

Pour chacun des deux dimères et la particule unique, la fréquence du mode quadrupolaire est correctement reproduite par le modèle de la sphère libre. Pour le dimère *c* un second mode est distingué à la fréquence 16 GHz. Les deux candidats susceptibles de correspondre à ce pic de diffusion sont les modes relativement proches en fréquence (ℓ = 1, n = 1) et (ℓ = 3, n = 0). Dans le cas du dimère *b* on retrouve les deux bandes très intenses proche de la raie élastique correspondant aux modes dipolaires ℓ = 1 longitudinal et transverse symétriques du dimère. La partie haute fréquence du spectre est marquée par l'apparition d'une série de pics d'intensité importante qui ne sont observés ni dans le cas de la particule unique ni dans le cas du dimère *c*.

Les fréquences de chacune de ces bandes sont reportées pour les deux dimères dans la figure 5.9 en fonction du moment angulaire (les barres d'erreur correspondent aux largeurs de bande). Les fréquences calculées dans l'approximation d'une sphère libre avec le calculateur [91] sont également représentées. Puisque pour le dimère *b* les nanopoarticules P1 et P2 ont une taille différente, et les fréquences calculées sont représentées pour chacune des deux tailles. Un bon accord est obtenu et permet d'affecter sans ambiguïté chacune des bandes haute fréquence aux modes de sphère individuelle par ordre de moment angulaire croissant.

La comparaison entre les dimères *b* et *c* nous renseigne également sur l'intensité de l'exaltation en fonction de la distance de séparation. Pour le dimère *c*, peu de modes sont présents dans le spectre malgré le meilleur accord de la longueur d'onde d'excitation avec la résonance plasmon longitudinale. Deux effets peuvent être invoqués pour expliquer l'intensité de ces modes. Le premier effet est lié à une meilleure exaltation lorsque les nanoparticules sont plus proches (effet type SERS). Le second effet peut être lié à la ré-absorption des photons diffusés inélastiquement pour une excitation

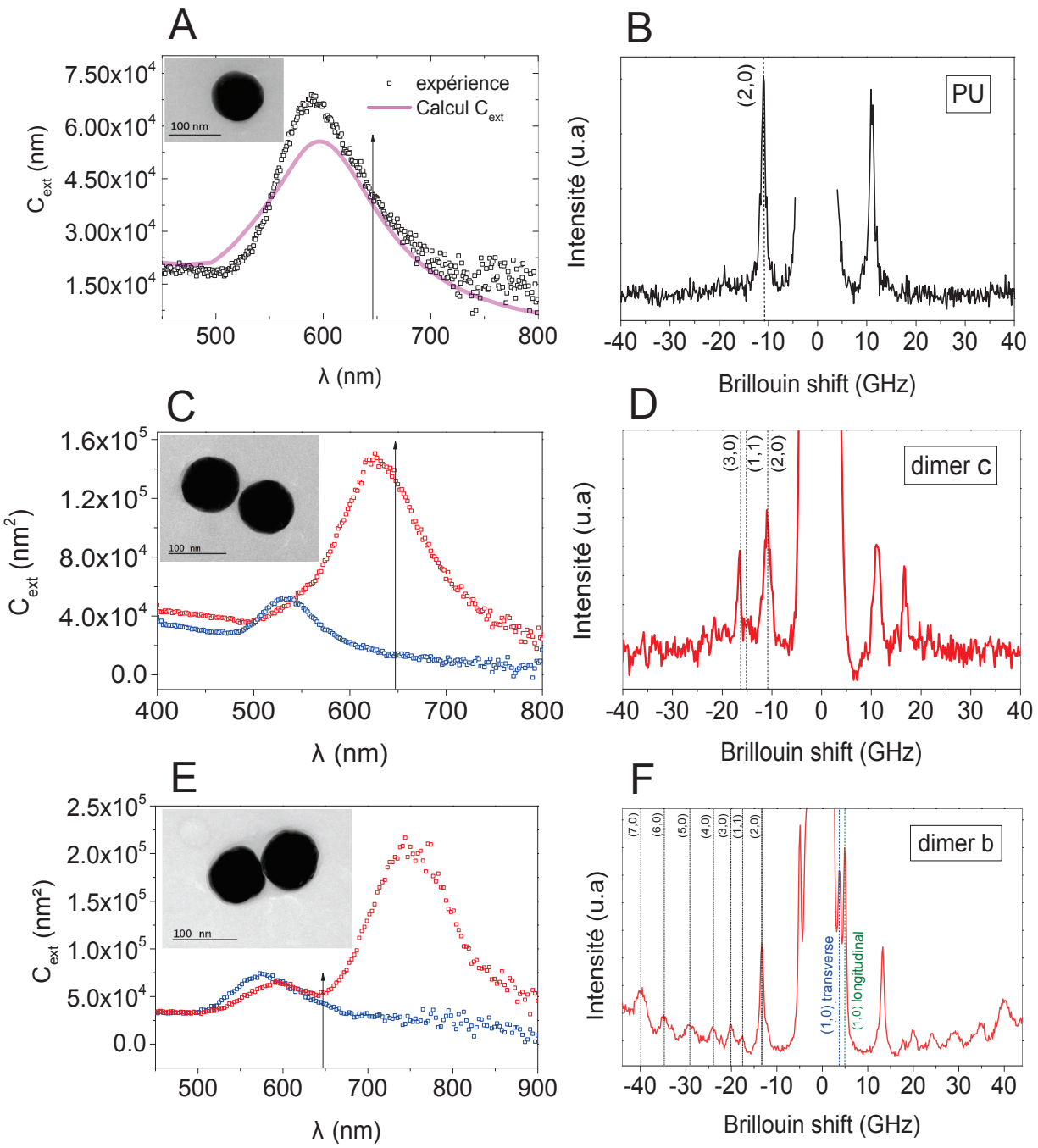


FIGURE 5.8 – A.C.E. Spectres SMS de la particule unique de diamètre D = 96 nm et des dimèrse *c* et *b*. B.D.F. Spectres Raman haute fréquence de la particule unique et des dimères *b* et *c* respectivement. La longueur d'onde d'excitation est indiquée par une flèche verticale dans les spectres SMS.

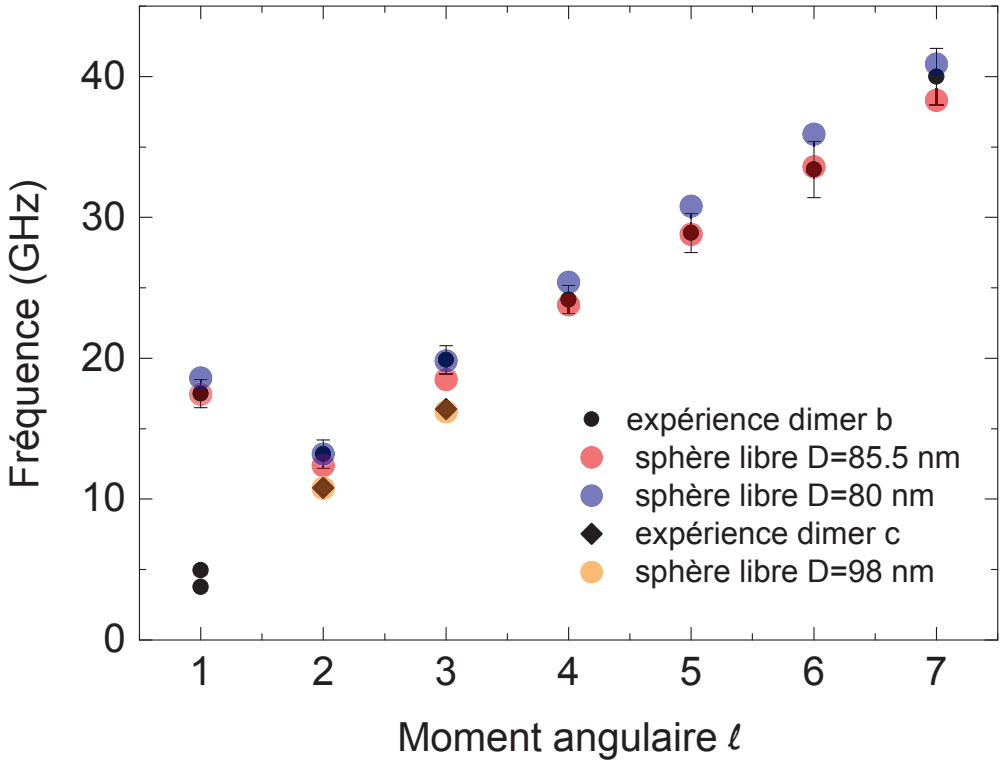


FIGURE 5.9 – Fréquences expérimentales des modes Raman du dimère *b* (cercles noirs) et c (losanges noirs) en fonction du moment angulaire ℓ. Les cercles de couleur correspondent aux fréquences calculées dans l'approximation d'une sphère libre [91]. Les barres d'erreur correspondent aux largeurs de bande.

très résonante, en raison de leur proximité énergétique avec le maximum d'absorption du plasmon.

L'excitation résonante de dimères a également permis de mettre en évidence la diffusion par les modes de haut moment angulaire au sein d'assemblées de nanoparticules de plus petite taille. La partie haute fréquence du spectre Raman des assemblées Au 18nm est présentée dans la figure 5.10.A et la position des pics expérimentaux est comparée aux fréquences fondamentales des modes de moment angulaire ℓ calculées pour une sphère libre de diamètre D = 18 nm [91] dans la figure 5.10.B. Malgré la largeur importante des bandes Raman il est possible d'identifier la diffusion par un nombre conséquent de modes de haut moment angulaire. La détection des modes $\ell >$ 2 pour une taille aussi petite que 18 nm semble indiquer que la diffusion ne résulte pas du même mécanisme Brillouin responsable de l'apparition de ces modes dans le spectre de grosses sphères diélectriques (D $\approx$ quelques centaines de nanomètres) [63]. Leur intensité importante est la conséquence de l'exaltation de la diffusion par l'excitation résonante du plasmon des dimères, comme vérifié avec la mesure sur dimères uniques.

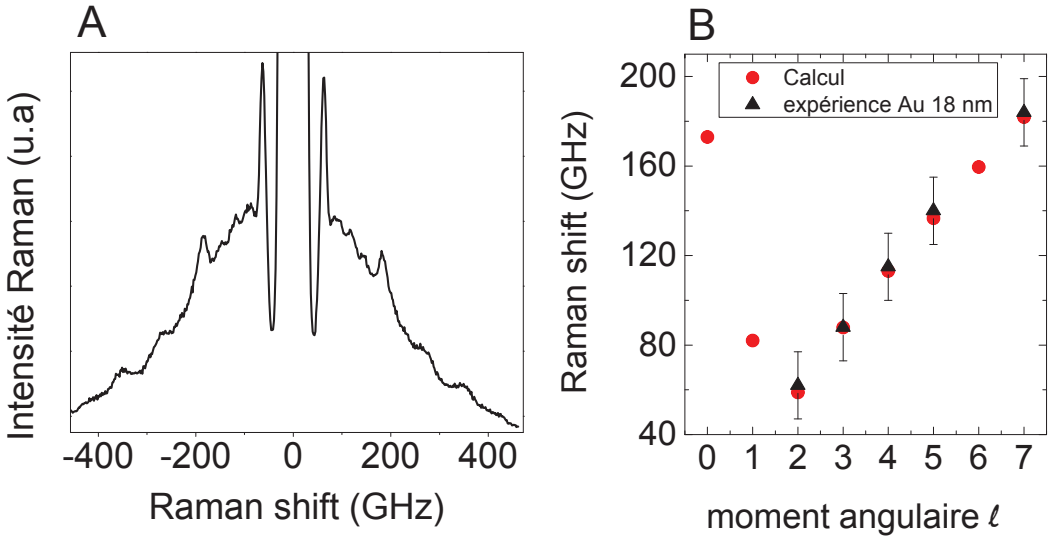


FIGURE 5.10 – A. Spectre Raman haute fréquence des assemblées de nanoparticules Au18nm et B. Comparaison des fréquences expérimentales avec le calcul des modes de moment angulaire ℓ pour une sphère libre de diamètre D = 18 nm. Les barres d'erreur correspondent aux largeurs expérimentales.

5.6 Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre nous ont permis de comprendre certains aspects de l'interaction acoustique entre nanoparticules métalliques. Si les effets d'exaltation de la diffusion Raman dus à l'excitation résonante du plasmon de surface sont bien connus pour des nanoparticules isolées, nous avons trouvé que ces effets sont encore plus exacerbés lorsque les nanoparticules sont couplées. En particulier l'utilisation du tandem Fabry-Pérot dans le rouge a permis, grâce à l'excitation résonante du plasmon de nanoparticules couplées, la détection de pics de diffusion à très basse fréquence associés aux modes dipolaires hybridés de molécules dimériques de nanoparticules. Grâce à la suppression de la contribution inhomogène de l'élargissement dans les expériences sur dimères uniques, il a été possible de détecter la diffusion par le mode dipolaire transverse des dimères, en plus du mode longitudinal déjà identifié avec les mesures sur assemblées. Nous avons également trouvé que la diffusion Raman par les modes de haut moment angulaire $\ell > 2$ non-hybridés de nanoparticules individuelles est exaltée de façon importante lorsque les nanoparticules forment un dimère. Une suite logique de ces travaux consistera à élucider le mécanisme sous-jacent à cette forte exaltation. Il faudra pour cela incorporer au modèle théorique le couplage de ces modes de vibration avec les résonances plasmoniques de dimères métalliques. Il sera alors possible de discuter des intensités de diffusion, en plus des fréquences de résonance que nous avons traitées tout au long de ce chapitre.

Chapitre 6

Propagation acoustique dans des nanopoudres d'oxyde sous pression

Dans les chapitres précédents nous nous sommes intéressés aux propriétés vibrationnelles individuelles d'assemblées de nano-objets. Les modes de vibration étudiés dans le cas des nanoplaquettes et des sphères d'or correspondent au confinement des phonons dont la longueur d'onde est comparable à la dimension de l'objet confinant. Le contact entre les nanoparticules/nanoplaquettes est alors gouverné par la présence des molécules organiques de surface à l'origine du couplage des dimères d'or et de l'effet de masse pour les plaquettes.

L'influence indirecte du couplage sur les propriétés individuelles des nanoparticules dans des assemblées ordonnées a été étudiée par diffusion Raman dans le cas de supracristaux de nanocristaux d'argent [4], mais ne permettent pas la mesure d'une "vitesse du son" du supracristal comme peuvent le faire les expériences pompe-sonde [15, 16, 17, 18, 19] qui permettent également de s'intéresser à des assemblées désordonnées [20]. Il a été montré en revanche que les opales, assemblées organisées de sphères diélectriques (D $\approx$ quelques dixièmes de micromètre), sont capables de d'accommoder la propagation de phonons acoustiques thermiques dont la longueur d'onde Λ est grande devant le diamètre D des sphères ($\Lambda/D \gg 1$) [59, 60]. Cette problématique a connu un regain d'intérêt depuis une trentaine d'années dans le cas des empilements granulaires désordonnés en raison des difficultés rencontrées dans la description des propriétés élastiques de ces milieux, notamment à cause de la non-linéarité des lois de contact. Ces propriétés mécaniques dans le cas de sédiments ou de sables sujets à de grandes contraintes, à la base de la stabilité des fonds marins, représentent une problématique importante pour des applications industrielles telles que le forage des fonds marins [92] ou encore l'évaluation des propriétés dynamiques des sols pour l'analyse de la réponse sismique [93].

Dans le présent chapitre nous nous intéressons aux propriétés vibrationnelles collectives d'assemblées de nanoparticules possèdant une surface libre de molécules organiques. Nous verrons comment l'étude des phonons de grande longueur d'onde ($\Lambda/D \gg 1$) des poudres nanométriques permet d'obtenir des informations sur l'élasticité macroscopique de telles assemblées ou encore sur l'état de surface des nanoparticules.

Afin de situer les questions physiques posées par la propagation d'ondes acoustiques dans les milieux nanogranulaires, nous faisons état dans les grandes lignes des développements théoriques relatifs à ces questions.

6.1 Propriétés élastiques d'un assemblage désordonné

6.1.1 Théorie de Hertz-Mindlin

La question de l'élasticité d'un milieu granulaire 3D désordonné composé de grains sphériques déformables peut être approchée par des théories de milieux effectifs basées sur l'approche de Hertz de la description du contact. La théorie de Mindlin permet de prendre en compte la coordinance C des grains (le nombre de points de contact) dans le calcul des constantes élastiques effectives d'un milieu granulaire. A titre illustratif, une sphère d'une coordinance C = 4 est illustrée schématiquement dans la figure 6.1. Lorsque ce milieu est soumis à une pression P, la dépendance en pression des constantes élastiques s'exprime comme [94] :

$$K_{eff} = \left[\frac{C^2(1-\phi)^2\mu^2}{18\pi^2(1-\nu)^2}P\right]^{1/3} \tag{6.1}$$

$$\mu_{eff} = \frac{5-4\nu}{5(2-\nu)}\left[\frac{3C^2(1-\phi)^2\mu^2}{2\pi^2(1-\nu)^2}P\right]^{1/3} \tag{6.2}$$

K_{eff} représente le module de compressibilité effectif, μ_{eff} le module de cisaillement

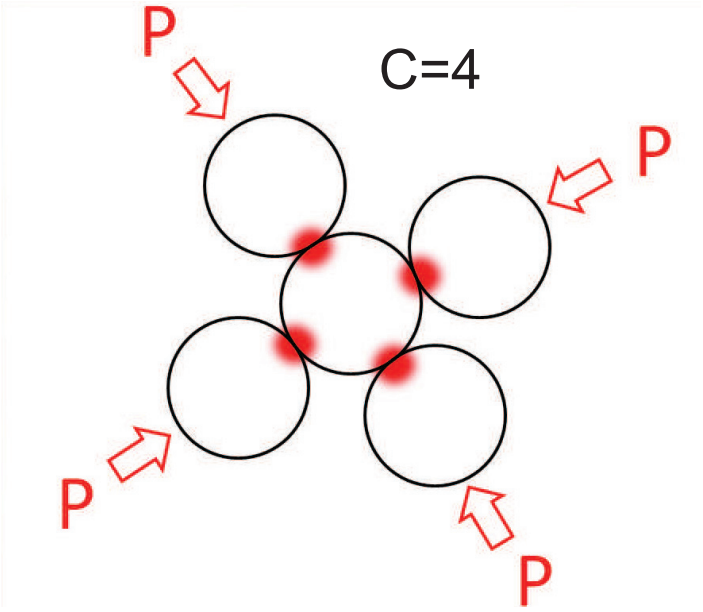


FIGURE 6.1 – Représentation schématique du contact entre sphères voisines pour une coordinance C = 4. L'application d'une pression de confinement P est également représentée.

effectif, et μ et ν les coefficients de cisaillement et de Poisson du matériau constituant les sphères et ϕ la porosité. La force de compression statique est remplacée par une pression de confinement macroscopique P. La théorie des milieux continus nous permet ensuite de remonter aux vitesses du son longitudinale v_L et transverse v_T du milieu effectif :

$$\mathrm{v}_L = \sqrt{\frac{K_{eff} + 4\mu_{eff}/3}{\rho_{eff}}} \tag{6.3}$$

$$\mathrm{v}_T = \sqrt{\frac{\mu_{eff}}{\rho_{eff}}} \tag{6.4}$$

On voit alors apparaître dans la vitesse des ondes acoustiques une caractéristique fondamentale qui vient directement de la description du contact par la théorie de Hertz :

$$\mathrm{v}_L, \mathrm{v}_T \propto P^{1/6} \tag{6.5}$$

6.1.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux de la littérature

Des résultats expérimentaux ont permis de tester cette dépendance vis-à-vis du paramètre Hertzien de puissance 1/6 dans le cas d'assemblées de sphères millimétriques ordonnées [95, 96, 97] et désordonnées [98]. Un échantillon représentatif de ces expériences est proposé dans la figure 6.2 tirée de la référence [98]. Ces résultats montrent une déviation au terme de puissance Hertzienne 1/6 aux faibles contraintes, régime pour lequel un exposant 1/4 est généralement tiré d'un ajustement allométrique. La pression de transition entre les deux régimes est généralement très faible, vers quelques centaines de kPa.

On peut résumer l'ensemble de ces résultats concernant la dépendance en puissance de la vitesse acoustique $\mathrm{v}_L \propto \mathrm{P}^{\beta}$ par :

$$\begin{cases} \beta = 1/4 : \text{faibles contraintes} \\ \beta = 1/6 : \text{fortes contraintes} \end{cases} \tag{6.6}$$

Ce comportement s'explique par un phénomène d'activation des contacts. Pour de faibles contraintes, tous les contacts ne sont pas actifs. Un contact est dit actif si les grains se touchent réellement et passif si il existe une petite distance de séparation entre les grains. Cet effet peut être dû par exemple à une polydispersité en taille des sphères ou une importante porosité à basse pression. Les propriétés élastiques du milieu granulaire sont alors régies par la double contribution de la mécanique des contacts (Hertz) et du désordre d'empilement qui participe à la déviation au comportement Hertzien. L'application d'une contrainte permet l'activation des contacts initialement passifs, une augmentation de la coordinance, et on observe une transition

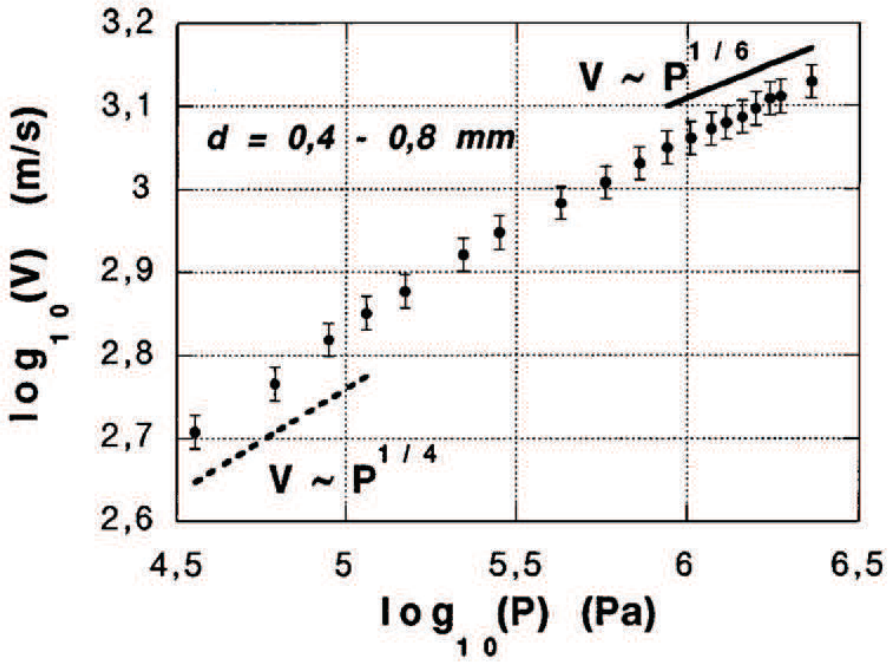


FIGURE 6.2 – A. Evolution de la vitesse des ondes acoustiques en fonction de la pression pour un assemblage de billes de verre désordonnées de diamètre d = 0.4 - 0.8 mm tiré de la référence [98]. Une transition depuis l'exposant non-hertzien 1/4 aux faibles contraintes vers l'exposant hertzien 1/6 est observé due à l'activation des contacts.

depuis l'exposant non-Hertzien 1/4 vers l'exposant Hertzien 1/6 après la fin d'activation des contacts.

6.1.3 Utilisation de la spectrométrie Brillouin

La mesure des vitesses acoustiques est communément réalisée par propagation ballistique. Une onde acoustique est générée par un transducteur piezoélectrique dans une cuve contenant les billes et un récepteur mesure le temps de parcours en fonction de la pression appliquée. L'excitation est typiquement un pulse d'une durée de quelques microscecondes avec un spectre large (10kHz - 1MHz). Nous allons à présent envisager une approche différente pour mesurer des propriétés élastiques d'un milieu nanogranulaire. La spectroscopie Brillouin a été utilisée pour mesurer les phonons acoustiques thermiques dans des nanopoudres d'oxyde. Par comparaison la diffusion Brillouin permet :

— de travailler avec un volume expérimental très réduit, et ouvre ainsi la porte aux mesures sur des billes nanométriques.

— l'utilisation combinée d'un dispositif de cellule à enclume de diamants (CED) permettant d'atteindre des pressions de plusieurs dizaines de GPa, bien au delà

des pressions généralement imposées dans les expériences avec des billes millimétriques ou micrométriques.

Nous allons ainsi pouvoir étendre notre connaissance du comportement Hertzien de milieux granulaires vers deux horizons encore peu explorés : le régime des très petites tailles (quelques nanomètres) et des très grandes pressions (plusieurs dizaines de GPa). Si Λ est la longueur d'onde des phonons acoustiques et D le diamètre des billes, le rapport $\Lambda/D \gg 1$ dans les expériences Brillouin sur nanopoudres ($\Lambda \approx 100$ nm et $D \approx$ quelques nm) reste similaire à celui des expériences basées sur l'utilisation de micro-billes et de transducteurs. Ceci assure la validité d'une approche utilisant une théorie de milieux effectifs. Une différence importante réside dans la nature des vibrations mesurées. Alors que les mesures ballistiques introduisent une perturbation dans le système (système hors équilibre), la spectroscopie Brillouin sonde les phonons thermiques à l'équilibre.

Les poudres nanométriques étudiées sont constituées de nanoparticules de TiO_2 et ZrO_2 synthétisées au laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne.

6.2 Résultats expérimentaux sur les nanopoudres d'oxyde

6.2.1 Présentation des échantillons

Les poudres de nanoparticules de TiO_2 et ZrO_2 ont été préparées par synthèse hydrothermale continue détaillée dans la référence [99]. Cette méthode de synthèse permet de produire différents lots de nanoparticules avec une taille en dessous de 10 nm. Afin de discuter de possibles effets liés à la taille des nanoparticules, deux échantillons de TiO_2 ont été étudiés, HT1 pour les plus petites nanoparticules et HT7 pour les plus grandes. Les diamètres moyens des nanoparticules issus de la caractérisation MET sont pour HT1 (3.6 ± 1.0) nm, HT7 (5.6 ± 1.4) nm. Les poudres de ZrO_2 étudiées sont quant à elles constituées de nanoparticules de diamètre 5 nm. Une image MET haute résolution pour la poudre HT7 est présentée figure 6.3.A. Ce cliché montre différents cristaux sphériques monocristallins, stabilisés dans la phase tétragonale anatase.

Dans les expériences Brillouin en cellule à enclume de diamant, une petite quantité de poudre est placée dans un trou circulaire de diamètre 200 μm percé par électroérosion dans un joint métallique. Ce joint est placé entre deux diamants comprimés l'un contre l'autre par injection d'un gaz dans une membrane. La pression est suivie à l'aide de la luminescence d'un petit rubis placé dans la chambre de compression. Aucun milieu transmetteur de pression n'est utilisé, les effets de tassement dans la poudre permettant d'assurer l'hydrostaticité dans la cellule. Une représentation schématique d'un chargement de poudre en CED est illustrée figure 6.3.B

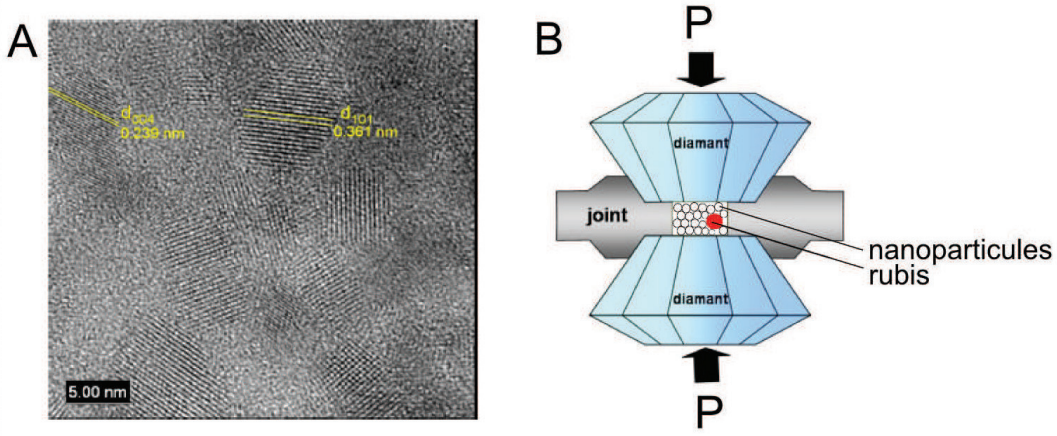


FIGURE 6.3 – A. Image MET haute résolution de la poudre HT7 montrant des nanoparticules de TiO_2 de diamètre moyen D= 3.6 nm [100]. B. Représentation schématique d'un chargement de poudres en CED (pas à l'échelle)

6.2.2 Mesures Brillouin

L'évolution avec la pression de la fréquence Brillouin de différentes nanopoudres dans la gamme [0-30] GPa est présentée dans les figures 6.4.A et B pour TiO_2 et ZrO_2. Les mesures sont faites en rétrodiffusion, configuration dans laquelle les modes acoustiques transverses sont peu actifs. Pour cette raison, seul le mode longitudinal de la poudre est détecté. Pour TiO_2, deux cycles en pression ont été réalisés afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats (bleu et rouge). La pression maximale atteinte est P $\approx$ 16 GPa. Une taille supérieur a également été étudiée avec l'échantillon HT7 (D = 5.6 nm) pour qui la pression maximale atteinte vaut $\approx$ 26 GPa. Aucune différence notable n'a été observée entre les échantillons HT1 et HT7 pour qui l'évolution de la fréquence Brillouin est fortement non linéaire. Après la redescente en pression (cercles rouges pleins pour HT1 run 2), la fréquence ne revient pas à la valeur initiale, indiquant l'effet irréversible de la compaction. Pour ZrO_2, le même comportement est observé. A titre de comparaison avec le milieu granulaire, un cristal de TiO_2 anatase massif a également été étudié (triangles noirs pleins). Pour le massif il n'a pas été possible de mesurer le signal Brillouin au-delà d'une pression de 5 GPa en raison de la transition vers la phase intermédiaire colombite qui a lieu à l'échelle macroscopique mais qui est frustrée à l'échelle nanométrique (les nanoparticules gardent la structure anatase). Le comportement haute pression de TiO_2 massif (droite noire) est une extrapolation linéaire des points basse pression.

Etant donnée l'expression de la fréquence Brillouin :

$$\nu_B(\phi, P) = \frac{2\mathrm{v}(\phi, P) n_{eff}(\phi, P)}{\lambda} \tag{6.7}$$

plusieurs paramètres sont susceptibles d'être responsables de l'augmentation de

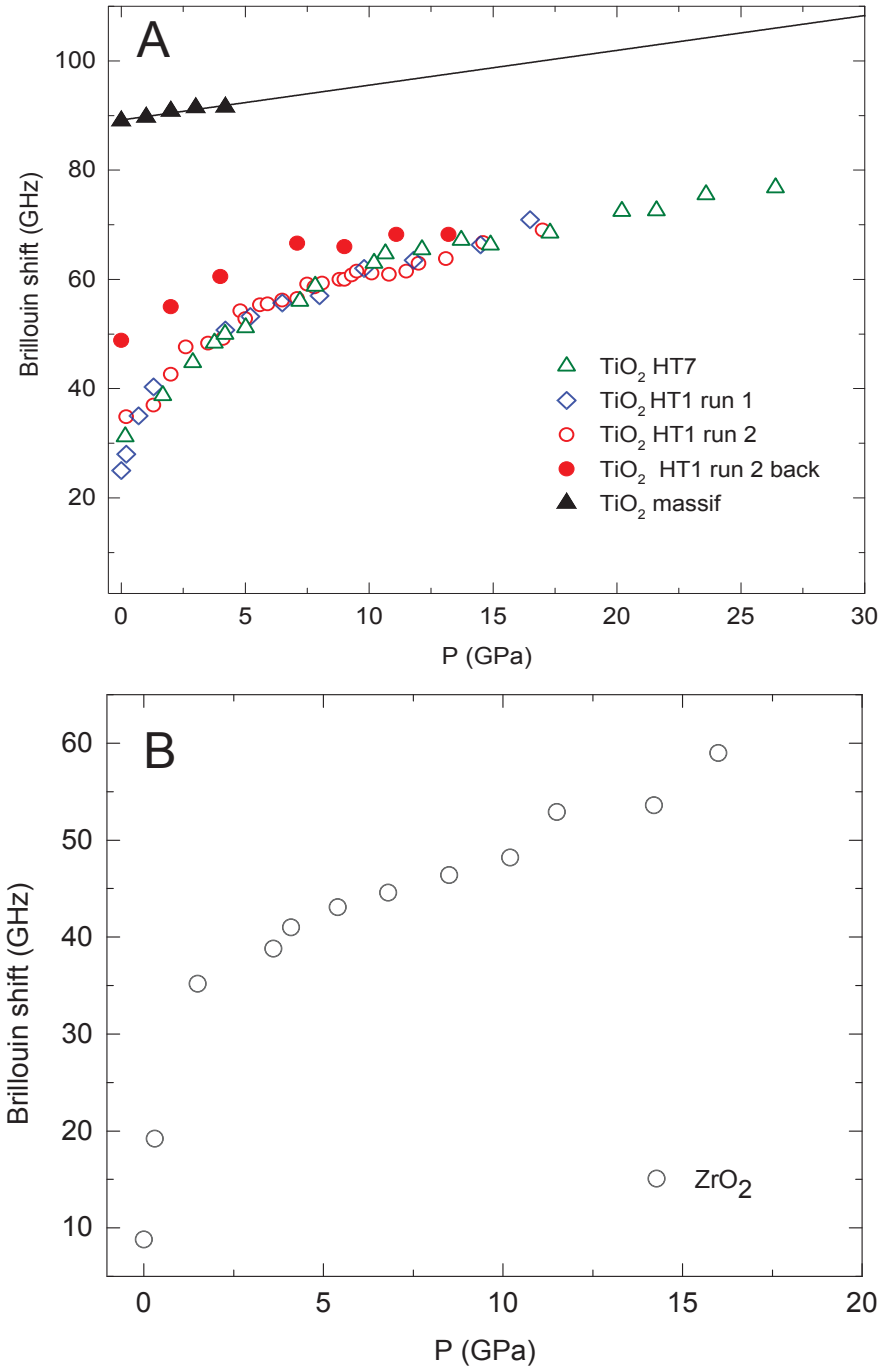


FIGURE 6.4 – A. Evolution avec la pression des fréquences Brillouin pour des nanopoudres de TiO_2 HT1 (D = 3.6nm) et HT7 (D = 5.6 nm) et pour un cristal anatase massif (noir). La droite noire est l'extrapolation aux hautes pressions de la fréquence Brillouin du massif. La redescente en pression est représentée pour TiO_2 HT1 pour le cycle 2 (cercles rouges pleins). B. évolution du Brillouin des nanopoudres de ZrO_2.

ν_B avec la pression, à savoir l'indice optique $n_{eff}(\phi, P)$ et la vitesse acoustique longitudinale v(ϕ, P). Nous ferons l'hypothèse dans la suite que dès les premiers points de pression (P > 1GPa) la porosité minimale typique d'un assemblage compact désordonné ϕ_{min} = 0.36 est atteinte. Il est alors possible de s'affranchir de la dépendance

des paramètres de l'équation 6.7 vis-à-vis de la porosité. L'indice optique effectif de la poudre reste constant lors de la compression et peut s'exprimer à l'aide de la théorie de Maxwell Garnett pour un milieu à deux composants TiO_2/ZrO_2 + air :

$$n_{eff}(\phi, P) = n_{eff}(\phi_{min}) = n_m \sqrt{\frac{1 + 2n_m^2 + 2\phi_{min}(1 - n_m^2)}{1 + 2n_m^2 - \phi_{min}(1 - n_m^2)}} \tag{6.8}$$

où n_m représente l'indice de TiO_2 ou ZrO_2 massif. Cette expression donne : $n_{eff}^{TiO_2}(\phi_{min})$ = 2.1 et $n_{eff}^{ZrO_2}(\phi_{min})$ = 1.8.

Il s'en suit que l'évolution avec la pression de la fréquence Brillouin ne résulte que de la dépendance en pression de la vitesse acoustique longitudinale v(ϕ_{min},P), gouvernée par le contact de Hertz entre les nanoparticules. L'équation 6.7 se réécrit donc :

$$\nu_B(P) = \frac{2\mathrm{v}(\phi_{min}, P) n_{eff}(\phi_{min})}{\lambda} \tag{6.9}$$

D'après l'équation 6.3, décrire ν_B(P) revient à décrire les coefficients élastiques effectifs K_{eff} et μ_{eff} de la poudre.

6.2.3 Confrontation avec la théorie de Hertz-Mindlin

Deux approches peuvent être utilisées pour comparer les résultats expérimentaux avec la théorie. L'approche communément rencontrée dans la littérature consiste à comparer les lois de puissance du comportement des vitesses acoustiques avec la pression $v \propto P^{\beta}$. Une autre approche consiste à estimer les coefficients élastiques du milieu effectif avec la théorie de Mindlin et en déduire les vitesses acoustiques attendues. Cette approche est peu rencontrée dans la littérature. Dans la suite nous allons aborder successivement les deux approches qui seront confrontées aux résultats expérimentaux obtenus sur les poudres.

Estimation des constantes élastiques des poudres

La théorie de Mindlin du contact permet d'estimer les constantes élastiques effectives des poudres avec les relations 6.1 et 6.2. L'utilisation de ces relations nécessite de fournir une valeur réaliste de la coordinance des nanoparticules et de la porosité du milieu. Cette estimation n'est pas triviale, mais le fait de travailler à très haute pression nous permet d'estimer que la coordinance est maximale. Pour un assemblage compact désordonné nous prendrons C_{max} = 9 en accord avec la référence [101]. Aux pressions étudiées les modules de cisaillement μ et de poisson ν dans les relations 6.1 et 6.2 doivent également prendre en compte la dépendance en pression des constantes élastiques du matériau. Celle-ci apporte une contribution supplémentaire aux constantes effectives de la poudre K_{eff} et μ_{eff} à haute pression et n'est pas prise en compte dans le calcul de Mindlin seulement basé sur l'évolution de la géométrie du contact.

TiO_2 possède une maille primitive tétragonale et une forte anisotropie élastique. La dépendance en pression des constantes μ et ν ne doit donc pas être estimée à partir du calcul pour une direction cristallographique particulière. Un moyen de contourner ce problème consiste à évaluer μ et ν à partir des vitesses acoustiques longitudinale v_L et transverse v_T calculées pour chaque pression et moyennée sur toutes les orientations cristallographiques. Ce calcul a été effectué avec un programme écrit par Lucien Saviot basé sur l'équation de Christoffel. On en déduit ensuite les coefficients de Lamé :

$$\lambda(P) = \rho(P)\left[\mathrm{v}_L^2(P) - 2\mathrm{v}_T^2(P)\right] \tag{6.10}$$

$$\mu(P) = \rho(P)\mathrm{v}_T^2(P) \tag{6.11}$$

Le second coefficient de Lamé correspond au module de cisaillement μ et le coefficient de Poisson est obtenu avec la relation :

$$\nu(P) = \frac{\lambda(P)}{2(\lambda(P) + \mu(P))} \tag{6.12}$$

On peut maintenant calculer les constantes effectives avec la dépendance en pression des constantes élastiques de TiO_2 :

$$K_{eff}(P) = \left[\frac{C_{max}^2(1-\phi_{min})^2\mu^2(P)}{18\pi^2(1-\nu(P))^2}P\right]^{1/3} \tag{6.13}$$

$$\mu_{eff}(P) = \frac{5-4\nu(P)}{5(2-\nu(P))}\left[\frac{3C_{max}^2(1-\phi_{min})^2\mu^2(P)}{2\pi^2(1-\nu(P))^2}P\right]^{1/3} \tag{6.14}$$

La vitesse acoustique de la poudre s'obtient ensuite avec la relation :

$$\mathrm{v}_M(P) = \sqrt{\frac{K_{eff}(P) + 4\mu_{eff}(P)/3}{(1-\phi_{min})\rho_{TiO_2}(P)}} \tag{6.15}$$

l'indice $(\cdot)_M$ dénotant que la vitesse est issue de la théorie de Mindlin. Nous avons fait l'approximation que la densité de la poudre est obtenue pour une porosité ϕ_{min} = 0.36 par :

$$\rho_{eff} = \phi_{min}\rho_{air} + (1-\phi_{min})\rho_{TiO_2} \approx (1-\phi_{min})\rho_{TiO_2} \tag{6.16}$$

Les coefficients élastiques calculés avec les relations 6.14 et 6.13 en fonction de la pression sont rassemblés dans la figure 6.5.A. Nous y comparons les valeurs de K_{eff} et μ_{eff} avec (cercles pleins) et sans (cercles vides) la prise en compte de la dépendance en pression des coefficients élastiques de TiO_2. Un ajustement allométrique permet de déduire le coefficient β pour chaque cas, montrant que la prise en compte des effets de pression internes aux nanoparticules induisent un léger décalage depuis l'exposant $1/3 \rightarrow 1/2.7$ dans la loi de puissance des constantes élastiques. Les vitesses acoustiques pour ces deux situations sont ensuite calculées avec la relation 6.15 et sont comparées

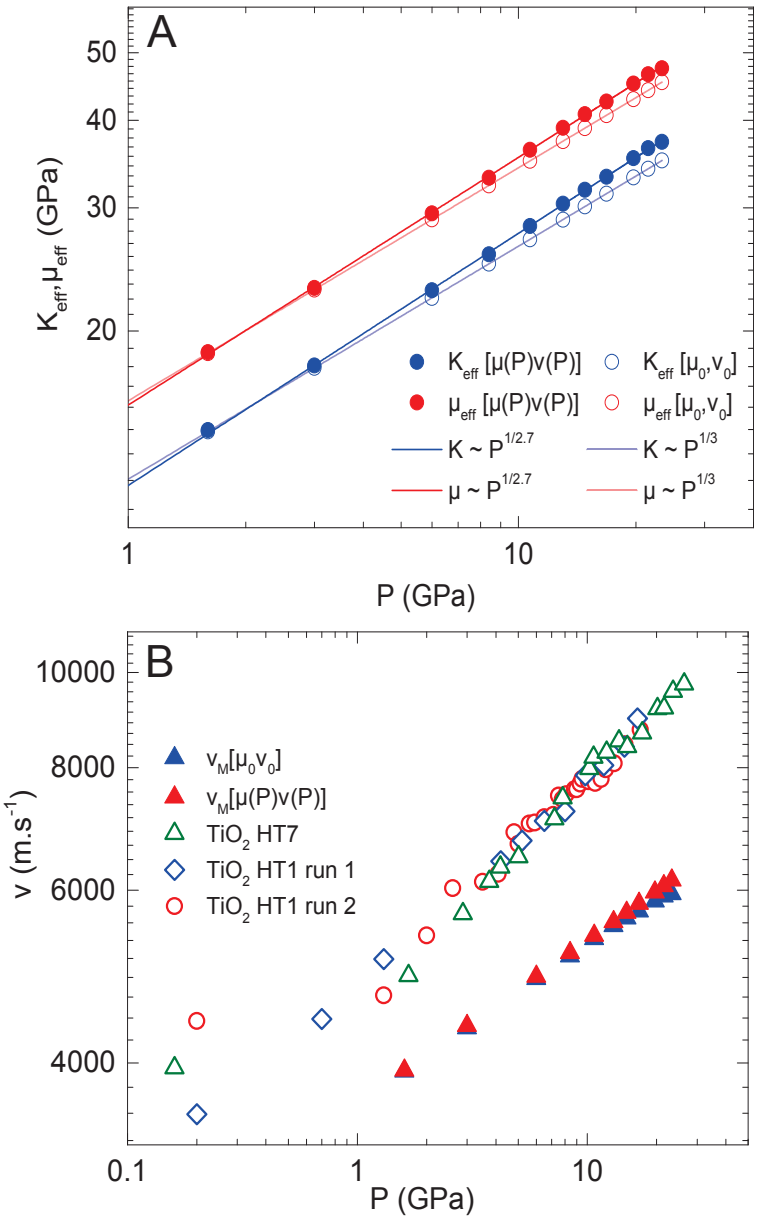


FIGURE 6.5 – A. Modules de compressibilité (bleu) et de cisaillement (rouge) effectifs de la poudre de TiO_2 HT1 calculés avec la théorie de Mindlin avec (cercles plein) et sans (cercles vides) la prise en compte de la dépendance en pression des constantes élastiques de TiO_2. L'ajustement conduit à un coefficient $\beta = 1/2.7$ et $\beta = 1/3$ respectivement. B. Comparaison avec l'expérience des vitesses acoustiques calculées avec la théorie de Mindlin (équation 6.15) avec (triangles rouges) et sans (triangles bleus) la prise en compte de la dépendance en pression des constantes élastiques de TiO_2.

aux vitesses expérimentales dans la figure 6.5.B. Deux résultats en découlent :

— les vitesses calculées avec la théorie de Mindlin sous-estiment les vitesses expérimentales d'un facteur 2 à 1.2 en fonction de la pression.

— la loi de puissance gouvernant l'évolution de la vitesse expérimentale est nettement différente de celle prédite par la théorie de Mindlin (les échelles sont logarithmiques).

Dans la suite du chapitre nous allons nous intéresser à l'origine de ces écarts (valeur absolue et loi de puissance) et tenter de proposer une interprétation pour expliquer ce comportement.

Discussion sur le facteur β des poudres

Nous avions vu dans l'introduction théorique de ce chapitre que deux cas de figures pouvaient être rencontrés en fonction du régime de force appliquée à la surface des sphères. Nous les rappelons ici : $v \propto P^{\beta}$ avec

$$\begin{cases} \beta = 1/4 : \text{faibles contraintes} \\ \beta = 1/6 : \text{fortes contraintes} \end{cases} \tag{6.17}$$

La valeur de β = 1/6 correspondant aux fortes contraintes doit être remplacée par la valeur β = 1/5.4 si l'on prend en compte la dépendance en pression des constantes élastiques du matériau, mais cette modulation peut varier d'un matériau à l'autre. Les vitesses acoustiques des poudres de TiO_2 et ZrO_2 sont représentées en échelle logarithmique dans les figures 6.6.A et B. respectivement et sont ajustées avec une fonction allométrique de type y = αP^{β}. Les valeurs pour α et β obtenues pour chaque échantillon sont regroupées dans le tableau 6.1

coefficient	TiO_2 HT1 (1)	TiO_2 HT1 (2)	TiO_2 HT7	ZrO_2
α	58.6±9	53.4±9	30.9±5	26±10
$1/\beta$	4.7±0.3	4.5±0.3	4.2±0.3	4.1±0.3

TABLE 6.1 – Paramètres d'ajustement des vitesses acoustiques des poudres de TiO_2 et ZrO_2 en fonction de la pression avec une fonction de type y=αP^{β}.

Au vu des résultats de la littérature [98, 95, 102], on s'attendrait à ce que l'activation des contacts responsable de la transition du régime de puissance β = 1/4 vers le régime Hertzien β = 1/6 soit largement atteint pour une pression de quelques GPa. De façon surprenante, il n'en est rien et l'ensemble des données s'aligne autour d'une valeur de β = 1/4 avec un écart de 15% et 12% pour TiO_2 HT1 (1) et HT1 (2), 4% pour

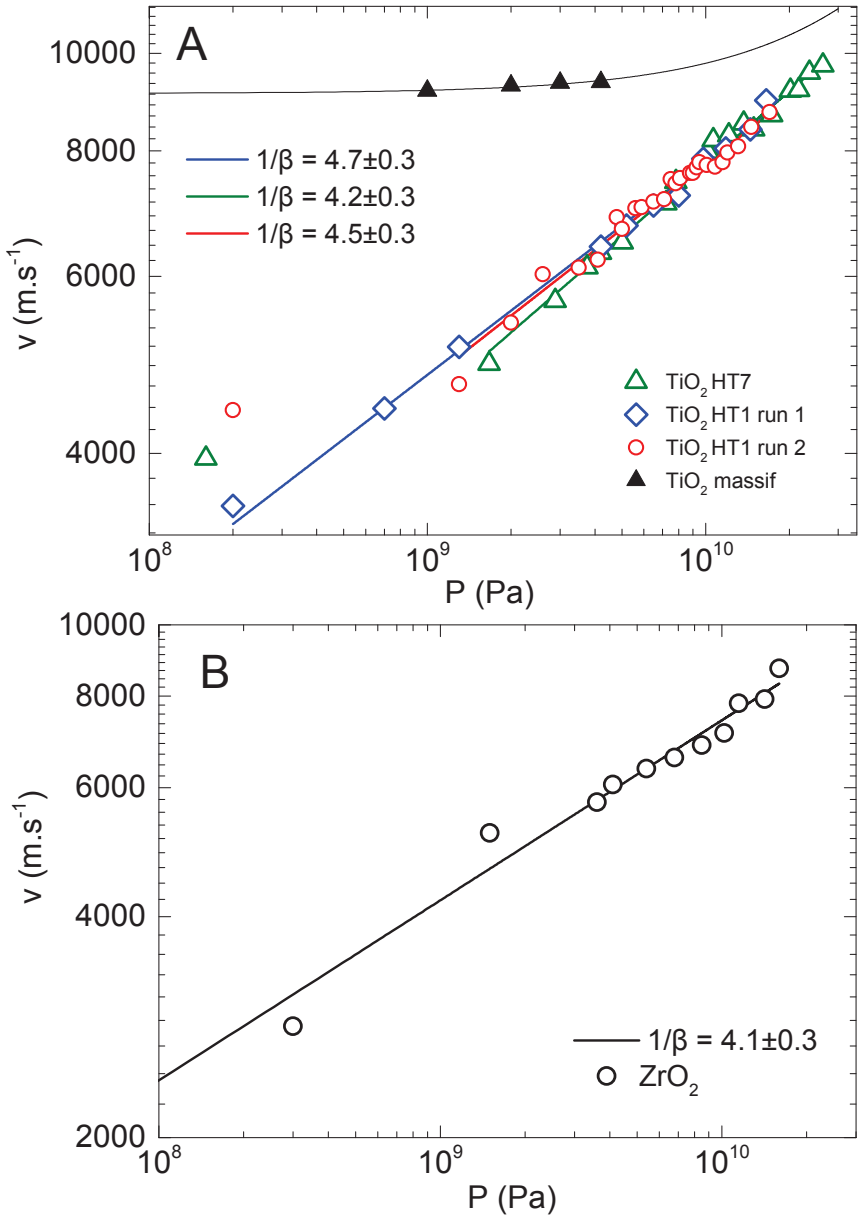


FIGURE 6.6 – Evolution des vitesses acoustiques longitudinales des poudres de A.TiO_2 et B. ZrO_2 en fonction de la pression. La vitesse d'un cristal massif TiO_2 anastase est également représentée (triangles noir + droite noire). Sont également représentés les ajutements des données expérimentales par une fonction allométrique.

TiO_2 HT7 et < 1% pour ZrO_2. Ce résultat semble indiquer qu'un autre mécanisme modifie la loi de puissance du contact inter-grain des poudres. La vitesse acoustique des poudres de TiO_2 soumises à une pression P = 26 GPa atteint pourtant 90 % de la valeur attendue pour TiO_2 massif (droite noire figure 6.6). Cela signifie que la poudre devient tellement compactée que les propriétés élastiques macroscopiques commencent à être semblables à celles d'un cristal massif. Il est alors légitime de se poser des questions sur l'évolution des contacts entre les grains dans des conditions si extrêmes.

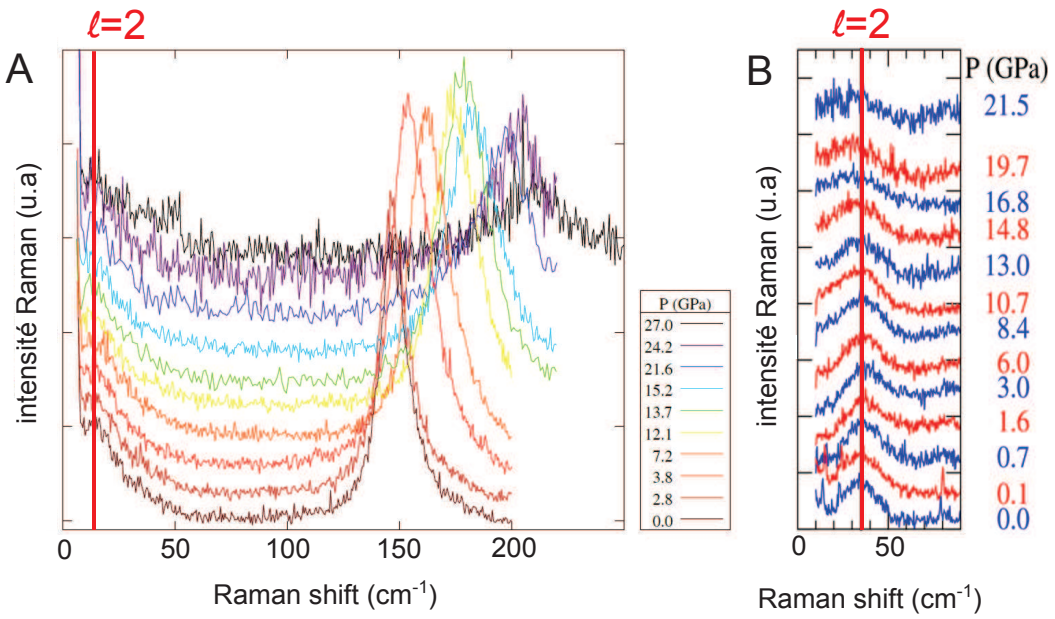


FIGURE 6.7 – Evolution avec la pression du mode de vibration quadrupolaire des nanoparticules de TiO_2 pour les échantillons A. HT7 et B. HT1. Pour HT7 le phonon optique E_g situé vers $\sigma_{E_g}(P_{amb}) \approx 150$ cm^{-1} est également représenté.

L'étude des modes de Lamb des nanoparticules de TiO_2 sous pression a permis de montrer que même à des pressions supérieures à 20 GPa, les nanoparticules peuvent être considérées comme isolées les unes des autres d'un point de vue mécanique. Cette isolation se traduit pour le mode de vibration quadrupolaire par une indépendance de la fréquence de résonance vis-à-vis de la pression appliquée comme illustré figure 6.7.A pour HT7 (spectres enregistrés avec le Z40) et 6.7.B pour HT1 (spectres Lucien Saviot, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne). Les figures 6.7.A et 6.7.B sont tirées de l'article dédié à l'étude des vibrations acoustiques et optiques des nanoparticules de TiO_2 sous pression. Les travaux réalisés sur ce sujet durant ma thèse (partie concernant le Raman basse fréquence) ne sont pas plus détaillés dans ce chapitre, mais sont disponibles dans l'article correspondant situé en annexe. Seules nous intéressent ici les informations sur l'état de surface des nanoparticules que peut fournir l'étude des modes de Lamb. En accord avec des études précédentes sur les nanopoudres de ZrO_2 [54], l'isolation mécanique peut être attribuée à l'adsorption de quelques monocouches d'eau à la surface des nanoparticules, transformée en glace aux pressions étudiées. L'adsorption d'eau en surface des nano-oxydes est un phénomène qui a été largement établi, voir par exemple la thèse de Catherine Pighini [100]. On peut alors supposer que la conservation de l'exposant $\beta = 1/4$ soit une conséquence de la modification du contact par la présence de cette couche de surface.

6.2.4 Vers un modèle coeur-coquille

Nous n'avons évoqué jusque là que l'activation des contacts comme source de transition vers le régime de puissance Hertzienne β = 1/6. En réalité, le comportement hertzien macroscopique des sphères dépend également de l'état de surface des nanoparticules. A la lumière de l'interprétation des expériences Raman basse fréquence qui semblent converger vers une isolation mécanique des nanoparticules de TiO_2 [55] et ZrO_2 [54] à haute pression, la question est maintenant de comprendre l'effet d'une couche de glace sur le comportement élastique macroscopique des poudres. En d'autres termes, il faut implémenter la théorie de Hertz du contact inter-grain d'un paramètre supplémentaire lié à l'épaisseur de cette couche et à ses propriétés élastiques.

Dans ses travaux, De Gennes a envisagé une telle situation en s'intéressant à l'exposant Hertzien de billes métalliques recouvertes d'une couche d'oxyde en surface (épaisseur max 10 nm pour des billes millimétriques) [14]. Il base son interprétation sur un modèle de coeur dur - coquille molle, et démontre que la présence d'une coquille molle altère la compressibilité de façon drastique qui se manifeste non pas par un simple ramollissement élastique mais par un changement profond dans les lois de puissance du contact de Hertz. Les modules élastiques de la coquille sont supposés très faibles par rapport à ceux du coeur, de sorte qu'une grande partie de la compression a lieu au niveau de la coquille, qui peut alors subir une déformation plastique sous haute pression.

Le modèle coeur-coquille conduit à une dépendance du module élastique effectif μ_{eff} d'une assemblée de sphères de diamètre D vis-à-vis de la pression P, de l'épaisseur e de la coquille ainsi que le coefficient élastique μ_c de la coquille [14] :

$$\mu_{eff} = \left[\frac{\mu_c P D}{e}\right]^{1/2} \tag{6.18}$$

Il faut préciser que ce modèle ne s'intéresse qu'à la loi de puissance des coefficients élastiques liée à la présence de la coquille, et ne prend donc pas en compte des effets liés à l'environnement exact des grains, comme peut le faire la théorie de Mindllin [94]. On retrouve donc un coefficient β = 1/2 pour les modules élastiques et par conséquent un coefficient β = 1/4 pour les vitesses. Si l'on en revient à présent au coefficient β obtenu à partir de l'ajustement des courbes expérimentales à la lumière des travaux de De Gennes , il est possible d'envisager un scénario ou l'adsorption de quelques monocouches de glace change la réponse élastique macroscopique des poudres d'oxyde sous pression en raison de la modification de l'interface entre les nanoparticules. Cette situation est illustrée schématiquement figure 6.8 et comparée avec le cas sans coquille de glace. L'élasticité du contact à haute pression est alors gouvernée par la déformation plastique de la couche coquille. Ce scénario permettrait d'expliquer pourquoi la transition vers l'exposant Hertzien β = 1/6 n'est pas observée au delà de la pression

de fin d'activation des contacts. On pourrait également interpréter les valeurs anormalement élevées des vitesses expérimentales par rapport à celles prédites par la théorie de Mindlin comme une conséquence de l'augmentation des constantes élastiques effectives de la poudre par un effet de cimentation entre les nanoparticules.

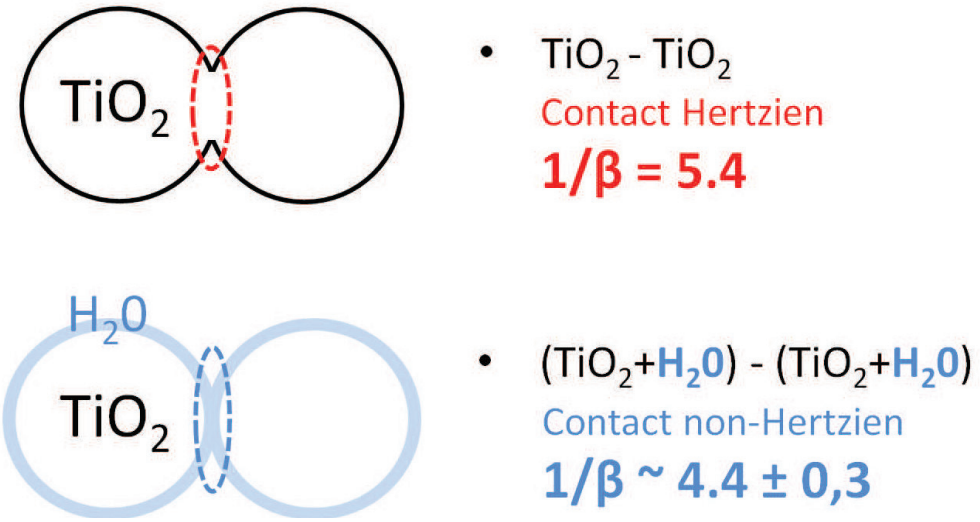


FIGURE 6.8 – Représentation schématique du contact entre deux nanoparticules avec et sans couche d'eau.

6.3 Conclusion

Pour conclure, nous avons étudié les modes acoustiques se propageant dans des poudres nanométriques d'oxydes pour deux matériaux : TiO_2 et ZrO_2. L'utilisation de la spectroscopie Brillouin combinée avec un dispositif de cellule à enclume diamant nous a permis d'explorer la mécanique Hertzienne des sphères dans deux directions nouvelles par rapport aux approches conventionnelles : le régime des très petites tailles et celui des très haute pressions. La transition induite par pression depuis le régime de puissance $\beta = 1/4$ vers le régime Hertzien $\beta = 1/6$ attendue à basse pression due à l'activation des contacts n'a pas été observée jusqu'à des pressions de 26 GPa. Nous avons montré que, dans le cas de TiO_2 à haute pression, l'exposant Hertzien devient $\beta = 1/5.4$ en prenant en compte l'effet de la pression sur les constantes élastiques de ZrO_2 et TiO_2. Parallèlement, les résultats de diffusion Raman basse fréquence indiquent que les modes de vibration acoustiques confinés peuvent être interprétés dans le cadre d'un modèle de sphère libre, témoignant de l'isolation mécanique des nanoparticules en raison d'une fine couche d'eau adsorbée en surface. De ce fait, la présence d'une couche d'eau (à l'état de glace sous pression) autour des nanoparticules à haute pression modifie la loi du contact inter-grain comparé au cas de sphères libres. La comparaison avec le coefficient $\beta = 1/4$ prédite par un modèle coeur - coquille est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Le scénario proposé selon lequel la loi de puissance

du contact de Hertz est modifiée par la présence d'une couche de glace autour des nanoparticules semble donc justifié, à la fois du point de vue des expériences Raman basse fréquence et de celui des expériences Brillouin.

Chapitre 7

Conclusion Générale et perspectives

D'un point de vue général, ces travaux de thèse ont porté sur l'exploration des effets d'interaction acoustique entre nano-objets depuis le cas simple de l'interaction entre deux nanoparticules jusqu'à des interactions plus complexes au sein d'assemblées de nanoparticules, en passant par l'effet de l'interaction d'une nanostructure avec la masse non négligeable de ses ligands de surface.

L'étude des modes de vibration 1D de nanoplaquettes colloïdales a permis de mettre en évidence un effet de nanobalance, lié dans ce cas précis, au poids des ligands organiques gréffés à la surface des nanoplaquettes. Cet effet, d'autant plus marqué que l'épaisseur de la nanoplaquette est petite ($\approx$ 1 nm), se traduit par un abaissement de la fréquence de vibration ($\approx$ 50 %) par rapport au cas d'une nanoplaquette dépourvue de ligands. A noter que cet effet n'avait pas été décelé dans les études Raman basse fréquence de nanoparticules métalliques ($\rho \approx$ 10 000 à 20 000 kg.m^3) issues aussi de synthèses colloïdales, du fait de ratios $M_{NP}/M_{ligands} \gg 1$ (malgré des tailles nanométriques). Les expériences sous pression ont pu montrer que le mode de respiration devenait sensible lorsque une matrice impose des conditions aux limites contraignant la vibration. La mise en évidence de cet effet de nanobalance à partir des vibrations acoustiques des nanoplaquettes semiconductrices suscite une caractérisation plus détaillée de la sensibilité du résonateur vis-à-vis de la molécule de surface. Une première étape de cette caractérisation est de tester l'influence du poids moléculaire des ligands organiques en étudiant des plaquettes habillées avec différentes molécules. Ce travail fait actuellement l'objet d'un stage encadré par Benoit Mahler (équipe Luminescence, ILM). Les grandes surfaces spécifiques et fonctionnalisables de ces objets permettent d'envisager une grande sensibilité à des phénomènes d'adsorption/désorption, reconnaissance antigène/anticorps, etc... L'utilisation de cet effet en milieu liquide mériterait donc d'être examinée.

L'étude des nanoparticules métalliques couplées par la présence d'un polymère a permis de montrer que les effets d'exaltation de la diffusion Raman liés à l'excitation du plasmon de couplage de nanoparticules métalliques conduisent à l'observation de modes de vibration acoustiques couplés. L'obtention de ces résultats a été possible grâce à l'utilisation du tandem dans le rouge, qui a permis de sélectionner la réponse des particules couplées par excitation du plasmon de couplage. Une autre conséquence

de ces effets d'exaltation (trois à quatres ordres de grandeur) est la détection des modes de haut moment angulaire dont l'intensité est normalement négligeable pour le régime de taille étudié. L'évidence expérimentale de ce phénomène se rapproche des effets bien connus de SERS moléculaire avec des structures métalliques couplées, à la différence que les modes de vibration exaltés sont de nature acoustique rendus localisés par le confinement.

Ces effets, caractérisés au niveau élémentaire de dimères, sont à la base de la propagation d'ondes Brillouin dans des assemblées de nanoparticules. Sur la base de ces résultats, il serait intéressant de caractériser la propagation des ondes acoustiques dans des supracristaux de nanoparticules afin d'étudier les effets de cohérence à des échelles bien supérieures au dimère. En ce sens les supracristaux de nanoparticules de métal noble (Ag, Au et plus récemment Cu), synthétisés au laboratoire Monaris (Pr. A. Courty et Dr. H. Portalès) apparaissent comme des objets d'étude très prometteurs. Parallèlement, une étude théorique est actuellement en cours pour comprendre les mécanismes sous-jacents à ces phénomènes d'exaltation (collaboration avec Jean Lermé, équipe Ag Nano, ILM). Enfin les études sur nano-objets uniques ouvrent la voie à la caractérisation d'autres géométries d'objets, et apportent de nouvelles possibilités par rapport à l'approche pompe-sonde pour laquelle les mesures sur objet unique sont déjà fonctionnelles.

Lorsque le nombre de nanoparticules en interaction devient grandement supérieur au cas "simple" d'un dimère, la propagation des phonons acoustiques de grande longueur d'onde devient possible et le milieu nanogranulaire se comporte comme un milieu continu. La spectroscopie Brillouin s'est avérée utile pour caractériser les propriétés élastiques macroscopiques d'un tel milieu dans le cas de nanopoudres d'oxyde, moyennant une interprétation basée sur une théorie de milieu effectif. Le suivit des modes de nanoparticule sous haute pression a permis de mettre en évidence l'isolation mécanique des nanoparticules malgré les effets de compaction, du fait de la présence de quelques monocouches d'eau en surface des nanoparticules. Cette donnée s'est révélée essentielle pour expliquer la loi de puissance décrivant l'évolution de la vitesse du son longitudinale dans une assemblée nanogranulaire. Afin de vérifier si l'on retrouve un comportement Hertzien dans le cas où la couche d'eau n'est pas présente il serait nécessaire de réaliser des expériences dans lesquelles l'état de la surface est contrôlé. Cela est possible en étudiant par exemple des nanoparticules de Y_2O_3 non exposées à l'humidité ambiante, synthétisées et conservées sous atmosphère d'argon (collaboration D. Machon, équipe Nanomatériaux pour l'énergie, ILM). Une autre possibilité consiste à étudier des nanopoudres frittées, donnant lieu à des nanocéramiques aux propriétés mécaniques, acoustique et optiques recherchées. L'effet du frittage se manifeste par la formation de cous et permet donc de contrôler la nature du contact inter-grain. Comme nous l'avons montré, ces effets qui nécessitent d'être caractérisés pour prédire les lois de comportement des nanocéramiques, sont susceptibles d'être caractérisés par spectroscopie Brillouin. De telles études sont actuellement en cours,

en collaboration avec L. Saviot (laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne) et la plateforme de frittage-flash (université de Bourgogne).

Annexe A

Article sur les vibrations de nanoparticules de TiO_2 sous pression

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C

Article

pubs.acs.org/JPCC

Optical and Acoustic Vibrations Confined in Anatase TiO_2 Nanoparticles under High-Pressure

L. Saviot,*[,†] D. Machon,[‡] L. Debbichi,[†] A. Girard,[‡] J. Margueritat,[‡] P. Krüger,[†,§] M. C. Marco de Lucas,[†] and A. Mermet[‡]

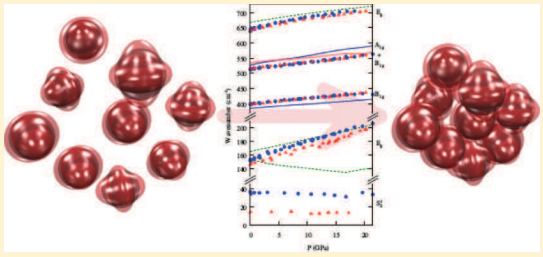
[†]Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne, 9 av. A. Savary, BP 47870, F-21078 Dijon Cedex, France

[‡]Université de Lyon, Institut Lumière Matière, CNRS, UMR 5586, Université Lyon 1, F-69622 Villeurbanne Cedex, France

[§]Department of Nanomaterials Science, Chiba University, Chiba 263-8522, Japan

Supporting Information

ABSTRACT: The effect of an applied high pressure on the optical and acoustic vibrations of small anatase TiO_2 nanoparticles is studied using Raman scattering. All the Raman peaks show a significant variation of their frequency with pressure, except for the low-frequency peak which is due to acoustic vibrations confined in the nanoparticles. These variations (or lack thereof) are compared to first-principles calculations of the stiffness tensor and phonons of bulk anatase TiO_2 as a function of pressure. In particular, the variation of the shape of the low-frequency peak is explained by the increase of the elastic anisotropy of anatase TiO_2 as pressure is increased.



INTRODUCTION

There have been various studies of anatase TiO_2 nanoparticles (NPs) at high-pressure during the past few years. This is in part because TiO_2 is attracting a lot of attention as a material of choice for applications in photocatalysis,[1] photochemical cells,[2] optoelectronic,[3] and chemical sensors.[4] This is also because applying high-pressure enables one to understand, modify, and control the properties of NPs. In particular, several Raman scattering studies have been reported, focusing mainly on the phase transitions of the NPs as a function of their size and capping molecules.[5−9] The goal of the present work is to explore two additional directions. As in a previous work by some of us,[10] we pay attention to the full inelastic light-scattering spectrum, including the low-frequency Raman frequency range. As a result, an additional Raman peak due to confined acoustic vibrations is measured, providing more insight into the dynamics. In addition, we use first-principles calculations of the phonon dispersion and of the elastic constants as a function of pressure to support the interpretation of the experimental data.

Of particular interest is the low-frequency Raman frequency range, where acoustic vibrations confined in the nanoparticles emerge. To the best of our knowledge, only two previous studies have reported measurements of confined acoustic vibrations in NPs at high pressure. The breathing vibration of silver NPs embedded in a glass matrix was observed at high pressure using time-resolved femtosecond transient absorption measurements.[11] In a previous work, some of us reported low-frequency Raman measurements for a nanopowder of ≃5 nm zirconia NPs for which two vibrational eigenmodes (breathing and quadrupolar) were observed.[10] In both cases, the frequency of the breathing mode of the NPs was shown to increase with pressure. For the zirconia NPs, the quadrupolar vibration frequency was almost pressure-independent while a small increase was theoretically predicted. Both kinds of vibrations are always Raman-active,[12] but in the case of TiO_2 NPs, the Raman scattering cross section of the breathing mode is much smaller than that of the quadrupolar mode,[13] as predicted for ionic materials.[14] This provides us with the opportunity to study in more detail the behavior of the quadrupolar mode as a function of applied pressure.

The lowest frequency acoustic eigenmodes of NPs can be reliably calculated in the framework of continuum elasticity, even for very small NPs.[15,16] The parameters used in this approach are the mass density and the elasticity coefficients of the bulk material. These parameters are expected to change as high pressure is applied. They are not known experimentally for anatase TiO_2, in particular as a function of pressure. Therefore, we calculated them using first-principles methods. The phonon dispersion curves were also calculated and compared with the measured Raman-active phonons. Indeed, the knowledge of the shape of the optical phonon dispersion curves near the center of the Brillouin zone is of interest, since it is the main parameter governing the frequency shift observed in NPs compared to the bulk material due to the spatial confinement of the phonons.[17,18]

Received: March 10, 2014
Revised: April 18, 2014
Published: April 21, 2014

ACS Publications © 2014 American Chemical Society

dx.doi.org/10.1021/jp502409e | J. Phys. Chem. C 2014, 118, 10495−10501

The Journal of Physical Chemistry C Article

Unlike previous high-pressure experiments, we started from a set of samples for which confined acoustic modes have already been observed. We believe this makes a significant difference. Usually, only the average size of the NPs is determined experimentally, for example, from the broadening of the peaks in the XRD pattern. However, the width of the size distribution can play a significant role because the Raman scattering cross section is often strongly size-dependent. This factor alone may explain some of the contradictions reported in the literature. For example, a typical d^5 dependence of the intensity of the low-frequency Raman peak is expected in the general case, where d is the diameter of the NPs.[19] This dependence certainly biases the Raman response from an assembly of nanoparticles such that when the size distribution is broad, no well-defined low-frequency Raman peak can be observed; instead one observes a shoulder on the elastic peak, which is hard to distinguish from quasielastic scattering. Observing a low-frequency Raman peak is therefore a valuable indication that the size distribution is narrow and that it has no dramatic consequences on the shape of the optical phonon Raman peaks.

METHODS

Samples. TiO_2 nanopowders have been prepared by continuous hydrothermal synthesis as detailed elsewhere.[13] The samples from ref 13 with the smallest (HT1) and largest (HT7) nanoparticles were considered in this study, in order to discuss the size dependence of the spectra. X-ray diffraction, Raman scattering, transmission electron microscopy (TEM), and BET measurements have shown that they consist of anatase TiO_2 NPs. The TEM average diameter of the nanoparticles for sample HT1 is 3.6 nm (standard deviation 1.0 nm). For sample HT7, it is 5.6 nm (standard deviation = 1.4 nm).

Inelastic Light Scattering. Different experimental setups have been used to measure the inelastic light-scattering spectra. The excitation was provided by a 532 nm laser. A homemade setup with a high throughput was used for measurements above 100 cm^{-1} for both samples. The low-frequency spectra were measured using an Horiba Jobin-Yvon T64000 setup for sample HT1 and a Dilor Z40 setup for sample HT7. The Dilor Z40 setup (quintuple monochromator, single-channel detection) is more suitable for very low-frequency measurements (larger NP sizes) despite its lower sensitivity. High pressure was produced in a membrane diamond anvil cell with low-fluorescence diamonds. The samples were placed into a 125 μm chamber drilled in an indented stainless-steel gasket. Intentionally, no pressure-transmitting medium was used during these experiments so that the powder itself acts as a quasi-hydrostatic pressure-transmitting medium. The fluorescence of ruby was used as a pressure gauge.

First-Principles Calculations. Density functional calculations on bulk TiO_2 anatase were performed in the local density approximation, using the Vienna ab initio simulation package (VASP)[20,21] with the ultrasoft pseudopotential method (USPP) for the electron−ion interactions. To ensure high accuracy, the energy cutoff of the plane-wave basis was set to 500 eV and k-point sampling was done on a dense 12 × 12 × 8 Monkhorst−Pack grid.[22] After optimization of the lattice parameters, the phonon frequencies were calculated in a 2 × 2 × 1 supercell by using the direct method.[23] In this method, the force constants are determined numerically by displacing individual atoms out of their equilibrium positions and calculating the resulting interatomic forces. Here these forces were calculated ab initio with the VASP code for displacements of ±0.03 Å. The coefficients of the stiffness tensor C_{ij} were evaluated from the stress−strain approach.[24]

RESULTS

Raman Results. To illustrate the overall evolution of the Raman spectra from TiO_2 nanoparticles under pressure, Figure 1 displays the case of sample HT1 upon compression and subsequent decompression. At low pressure, the spectra show essentially four Raman bands over the 20−600 cm^{-1} spectral range (see also Figures S1−S3 in the Supporting Information). A fifth contribution lying at about 650 cm^{-1} was also followed working with an uspshifted spectral window. The pressure evolution of the frequencies of these five Raman bands for both samples HT1 and HT7 (solid symbols) are reported in Figure 2, together with our first-principles calculations for bulk anatase (lines). As detailed above, different experimental setups were used and some experiments were repeated to confirm the reproducibility. The wavenumbers for each Raman peak were obtained by fitting the spectra using a Gaussian peak shape except for the most intense Raman peak, which was fitted using a "split Lorentzian" (Lorentzian with a different width on both sides of the maximum) to take into account its asymmetric line shape. A background signal (weak photoluminescence, second-order Raman scattering, detector dark current, etc.) was removed from the spectra before the fitting procedure. It was obtained by connecting the points in-between the five Raman peaks using a cubic spline interpolation.

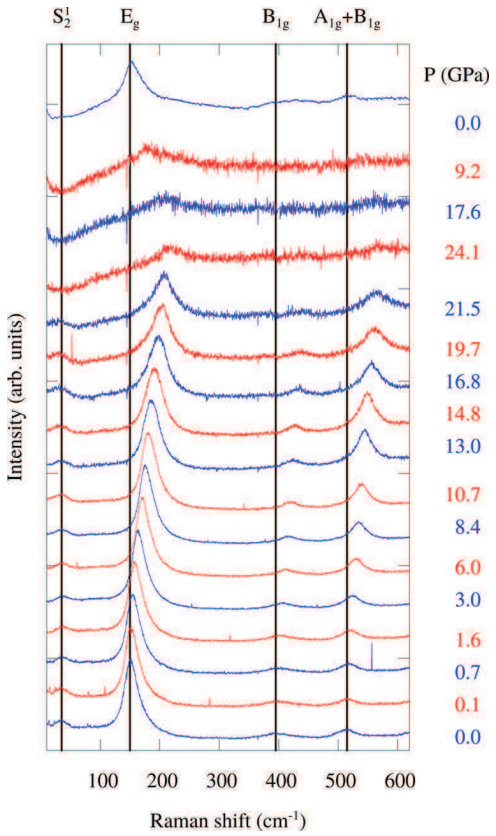


Figure 1. High-pressure Raman spectra of HT1. From bottom to top, the pressure is increased from room pressure up to 24.1 GPa, and then it is decreased back to room pressure. The vertical lines are guides for the eye.

dx.doi.org/10.1021/jp502409e | J. Phys. Chem. C 2014, 118, 10495−10501

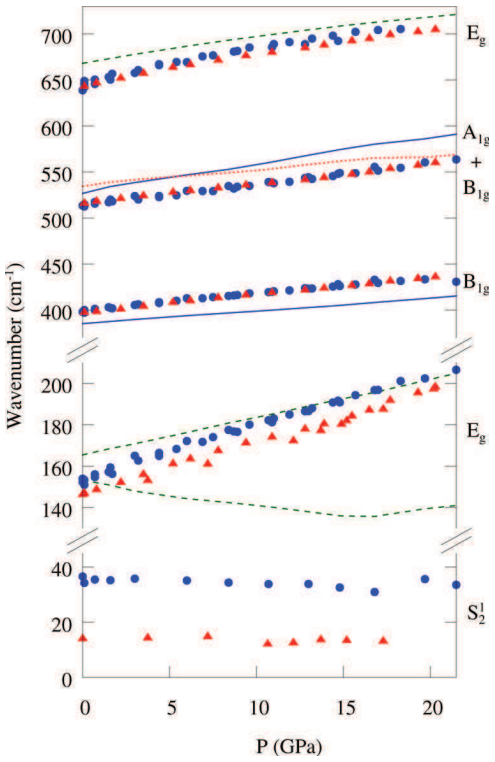


Figure 2. Wavenumbers of the Raman-active phonons as a function of applied pressure. The dashed green, solid blue, and dotted red lines are for the E_g, B_{1g}, and A_{1g} phonons in bulk anatase TiO_2, respectively. The blue ● and the red ▲ are for samples HT1 and HT7, respectively.

Figure 2 informs both about the size and pressure dependencies of the different frequencies. First, comparing the two nanoparticle sizes (● and ▲), one observes that out of the five Raman peaks, the one which is the most sensitive to the size of the NPs is the low-frequency Raman peak. This peak is assigned to the fundamental spheroidal vibration with angular momentum $l = 2$ (noted S_2^1) in agreement with previous works.[13] The next sensitive peak is the most intense Raman peak (E_g) near 150−200 cm^{-1}, for which the points corresponding to HT7 are always significantly below those for HT1. Note that in this frequency region the NPs data do not feature the other E_g bulk anatase peak near 200 cm^{-1}. Indeed, in bulk anatase spectra, this $E_g(2)$ peak is usually observed as a weak high frequency peak close to the very intense lower frequency peak $E_g(1)$ so that in the case of NPs, it is smoothed out by confinement and size distribution effects. The highest frequency Raman peak $E_g(3)$ is hardly size-dependent, and the other Raman peaks show no size dependence, within experimental accuracy. With regard to the sensitivity with respect to applied pressure, the trends are opposite. The low-frequency Raman peak is almost pressure-independent, while all the optical phonon peaks shift significantly toward higher frequencies while increasing the applied pressure.

Figure 1 displays a phase transition starting above 21.5 GPa for sample HT1. Broader features are observed, even during decompression. But the most intense Raman peak of anatase does not disappear. Therefore, the high-pressure phase is a more disordered phase probably made of amorphous TiO_2 and anatase. Such a transition has already been reported for anatase TiO_2 NPs coated by organic molecules.[7] Indeed organic precursors were used for the synthesis of our samples. Remaining organic species at the surface of the NPs are therefore unavoidable, even if the samples were washed several times with bidistilled water.

Looking at the evolution of the low-frequency peak with pressure, one observes that it disappears above 21.5 GPa. Not only does the Raman peak disappear, but a minimum is observed at the same frequency. This result is surprising because confined acoustic vibrations exist in NPs whether they have a crystal lattice structure or not. For example, they have been observed for larger silica[25] and polystyrene[26] nanospheres. While a modest frequency shift might be expected during the phase transition to the more disordered phase, it does not explain the disappearance of the low-frequency Raman peak. In a previous work,[10] we observed the effect of a crystal−crystal phase transition on the intensity of the low-frequency Raman peaks for ZrO_2 NPs. While increasing the pressure, the intensity ratio of the quadrupolar S_2^1 peak and the breathing S_0^1 peak decreased. In the present case, no new low-frequency Raman peak is observed at the expected frequency of the S_0^1 peak (≃80 cm^{-1}). This result is not well understood at this point. One possible cause for the disappearance of the S_2^1 peak is that the NPs broke into smaller parts during the crystal−amorphous phase transition. Another possibility is cold sintering, which would significantly shift the peak to very low frequencies as the size of the nanoparticles increases. One last possibility is that the Raman scattering cross-section for the acoustic modes confined in amorphous TiO_2 NPs is much lower than for anatase TiO_2, for unknown reasons. With regard to the sample HT7 (see Figures S1 and S3 in the Supporting Information), a crystal−crystal phase transition toward the baddeleyite lattice structure is observed at high pressure in agreement with the literature.[7] In that case, the low-frequency Raman peak survives the transition as already observed for ZrO_2 NPs. But due to the poor signal-to-noise ratio of the spectra measured at high pressure and the proximity of the low-frequency Raman peak to the elastic peak, the position could not be determined reliably at high pressure and is therefore not reported in Figures 2 and 4.

First-Principles Calculations. The calculations of phonon properties of TiO_2 anatase under external pressures were performed by applying hydrostatic pressures matching those in the compression phase of Figure 1 (see Tabs. S1−S3 in the Supporting Information). Eighteen phonon branches exist for anatase TiO_2 because the primitive cell contains 6 atoms. The 18 zone-center modes are classified as $\Gamma_{vib} = A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{1g} + B_{2u} + 3E_g + 3E_u$. The three acoustic modes have symmetries $A_{2u} + E_u$, and the other are optical modes. The six even modes (subscript g) are Raman active. In the following, we will distinguish modes having the same irreducible representation by appending an index number and sorting by increasing frequencies {for example $\nu[E_g(1)] < \nu[E_g(2)] < \nu[E_g(3)]$}. The frequencies as a function of pressure obtained in this work are reported in Figure 2. The calculated phonon dispersion branches at P = 0 and 21.5 GPa are shown in Figure 3. The dispersion curves around the center of the Brillouin zone are underlined in this figure for the Raman-active optical phonons.

By comparing the zero and high-pressure phonon band structure in Figure 3, it is seen that most bands move up by a few percent in agreement with the overall increase of Raman peak frequencies in Figure 2. The most important exception to this rule is the lowest band, which goes down and even becomes purely imaginary (represented as negative frequencies in the figure) at two points on the Γ−X line. The occurrence of

dx.doi.org/10.1021/jp502409e | J. Phys. Chem. C 2014, 118, 10495−10501

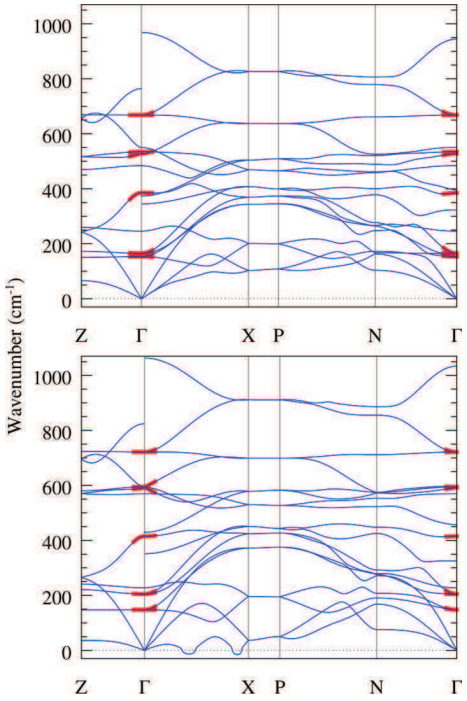


Figure 3. Calculated phonon dispersion curves for TiO_2 anatase at 0 (top) and 21.5 GPa (bottom). The branches of the Raman active phonons are underlined with a thicker red line near the center of the Brillouin zone. As usual, negative wavenumbers correspond to pure imaginary frequencies.

pure imaginary frequencies provides clear evidence for the instability of the anatase structure under high pressure. This qualitatively agrees with the observed phase transitions toward either a more disordered phase for the smallest nanoparticles (HT1) or a crystal phase (baddeleyite) for the largest ones (HT7).

Confined Acoustic Vibrations. The frequencies of the acoustic vibrations confined in the NPs are calculated using a continuum elasticity model. Indeed such models have been shown to be very reliable, even for very small NPs.[27,28] In a previous work,[10] some of us used a simplified isotropic model to calculate the acoustic frequencies of the NPs. In the present work, the stiffness tensor obtained from the first-principles calculation is available and elastic anisotropy is taken into account using the method presented in ref 29. The mass of each NP does not change under applied pressure but the mass density of anatase TiO_2 does (by a few percents). Therefore, the mass density variation $\rho(P)$ is also taken into account to determine the variation of the diameter of the NPs as a function of pressure $d(P)$ using $\rho(P)d(P)^3 = \rho(0)d(0)^3$.

■ DISCUSSION

Low Frequency Raman. Acoustic vibrations confined in small NPs can result in additional Raman peaks.[13,30] The frequencies of these vibrations are generally calculated using a free sphere model,[31] i.e., assuming that no force is applied at the surface of the NP. Such an approach may seem inappropriate for NPs under an applied high pressure. Indeed, coupled vibrations exist when NPs are brought into contact,[32] and they can result in significant frequency shifts.[19] However, this coupling strongly depends on the nature of the interface between neighbor NPs. It was demonstrated in a previous work[10] that a few monolayers of adsorbed water on the surface of small zirconia NPs are enough to prevent such a coupling, even at high pressure. The same outcome is expected in the present case.

Using the mass density and elastic stiffness tensor obtained by the first-principles calculations performed in this work, we have calculated the low-frequency Raman peak position and compared it to measured values. Only the eigenmodes coming from the quadrupolar isotropic mode (fundamental spheroidal mode with $l = 2$ also noted S_2^1) are considered in agreement with the previous assignment for the low-frequency Raman peak.[13] Due to the tetragonal anisotropic elasticity, the point group of interest is D_{4h} and the 5-fold degenerate S_2^1 eigenmode splits into $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$. The normalized variation $\nu(P)/\nu(0)$ of the frequency ν of these acoustic modes as a function of pressure P is shown in Figure 4 (left) together with the experimental variation for both samples.

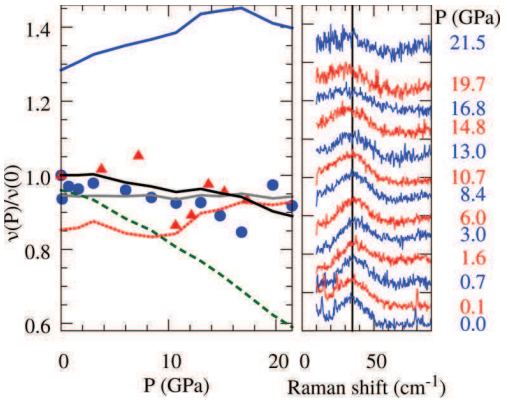


Figure 4. Left: normalized confined acoustic mode frequencies as a function of applied pressure. Experimental values are plotted with blue ● and red ▲ for HT1 and HT7, respectively. The lines correspond to calculations of the quadrupolar anisotropic vibrations using the first-principles calculations of this work. The corresponding irreducible representations are B_{1g}, B_{2g}, A_{1g}, and E_g from top to bottom, respectively, for $P > 10$ GPa. The thicker black line corresponds to the degeneracy-weighted average of these frequencies. Right: low-frequency spectra of sample HT1 as a function of applied high pressure. The spectra were normalized and vertically shifted for clarity. The vertical line at 35 cm^{-1} is a guide for the eye to assess the peak shift.

In accordance with the previous model, the low-frequency Raman spectrum of a single NP would in principle be composed of 4 peaks. But ensemble measurements with possible NP polycrystallinity result in Raman peaks, which are broadened by the size and shape distributions of the NPs in the samples. This inhomogeneous broadening is large enough for the different peaks to overlap. It is therefore more relevant to compare the experimental frequencies with the average of the five calculated frequencies. As can be seen in Figure 4, the averaged and experimental frequencies are almost pressure-independent. However, the calculated frequencies of the five modes at high pressure are spread over a larger frequency range than at ambient pressure. This is mainly due to the significant decrease of the E_g frequency, resulting from the decrease of C_{44}, as pressure is increased. This qualitatively agrees with the experimental spectra in Figure 1, whose low-frequency range is zoomed in Figure 4 (right). The rather sharp low-frequency Raman peak at $P = 0$ becomes significantly broader when the applied high-pressure reaches 10 GPa and more. This is more

obvious on the low-frequency side of the peak where the valley between the Raman peak and the elastic peak is significantly less pronounced for the highest applied pressures. In accordance with our calculations, this is because of the contribution of the E_g modes (degeneracy 2), whose frequency decreases by about 40% when increasing the pressure from 0 to 20 GPa. Note that the presence of quasi-elastic scattering would have the opposite effect. Indeed, quasi-elastic scattering disappears at high pressure, and the valley would become deeper and deeper as P is increased.[10] A broadening is also predicted on the high-frequency side due to the B_{1g} frequency increase. But it is less pronounced and less noticeable in the Raman spectra because this mode has degeneracy 1 instead of 2 for E_g.

The same calculation was also performed with the mass density and elastic stiffness tensor reported in ref 33. The results (not shown here) agree with what is reported above, namely that the average frequency decreases slightly with increasing pressure, and that the E_g frequency decreases significantly, resulting in broader Raman peak at high pressure.

As explained before, on the basis of the results of a previous work,[10] we neglected up to now the coupling with neighbor NPs by considering isolated free NPs. At this point, we can revisit this assumption. Two effects are predicted for coupled vibrations of nanospheres:[29] a "damping" of the vibrations and also a frequency increase. The latter effect is not seen in our experiments. Since the observed broadening of the peak can be explained in the framework of the free sphere model, we again come to the conclusion that there is no experimental proof of an interparticle coupling on the confined acoustic vibrations, even at $P \approx 20$ GPa.

Optical Phonons. *Pressure Variations.* The $E_g(1)$ and (2) modes will be considered later. For the other optical phonons, the agreement between the calculated and measured frequencies is in general quite good, as can be seen in Figure 2. There are discrepancies up to about 10 cm^{-1} regarding the position of the calculated optical phonon frequencies compared to the measured ones. The pressure dependencies calculated in this work and in ref 33 match quite well. These also agree with the experimental measurements for the bulk material[34] and also for the two NPs samples. At $P = 0$, the A_{1g} mode frequency is larger than the B_{1g} one, in agreement with recent experimental results on bulk anatase.[35] But note that both calculations predict that the opposite is true at high pressure.

Pressure Variation of $E_g(1)$ and (2). We pay special attention to the two lowest frequency optical modes because they concern the most intense Raman peak and also because Figure 2 shows a more complex behavior as P increases. At $P = 0$, the intense Raman peak is assigned to $E_g(1)$. The much weaker Raman peak observed for $E_g(2)$ in bulk anatase is not observed in small NPs due at least in part to the significant broadening of the peaks. This assignment has to be reconsidered at high pressure. The frequency of the intense $E_g(1)$ Raman peak in bulk anatase increases with P, while the frequency of $E_g(2)$ decreases slightly for $P < 6$ GPa, according to the measurements reported in ref 34 (see Figure 5). At higher pressures, there is a crystal−crystal phase transition in bulk anatase toward the α-PbO2-type phase. The frequency variations in this pressure range are qualitatively reproduced by the calculation of Albuquerque et al.[33] but not by our calculations (see Figure 5). At higher pressures, the anatase structure is stable for small NPs up to about 20 GPa. By extrapolating the experimental pressure variations of the

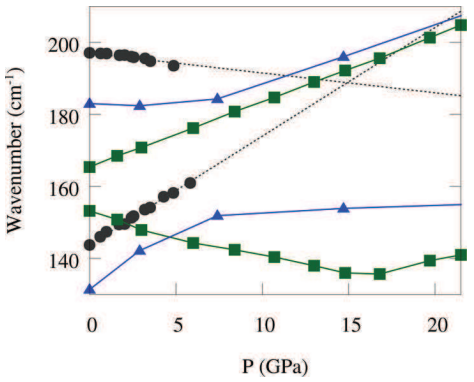


Figure 5. Variation of the $E_g(1)$ and (2) optical phonon wavenumbers for bulk anatase TiO_2 as a function of pressure. The lines with green ■ and those with blue ▲ are for the first-principles calculations presented in this work and in ref 33, respectively. The black ● are measurements from ref 34. The black dotted lines are linear extrapolations of the experimental data.

frequencies of $E_g(1)$ and $E_g(2)$ for bulk anatase, we predict that the two frequencies would match near $P \approx 15$ GPa (see dotted lines in Figure 5). Since these two vibrations share the same irreducible representation, they cannot be degenerate and an anticrossing pattern must exist. In other words, the intense Raman peak must belong to the $E_g(1)$ branch for $P <$ or ≈ 15 GPa and to the $E_g(2)$ branch for $P >$ or ≈ 15 GPa. This anticrossing behavior is rather well-reproduced by the calculation of Albuquerque et al.[33] but at a lower pressure ($P \approx 7$ GPa). In our calculations (lines with ■ in Figure 5), a hint of anticrossing may be guessed near $P \approx 0$, where the two frequencies are very close. But in both calculations, the wavenumber of the $E_g(1)$ phonons is less than 160 cm^{-1}, whatever the P value and there is almost no variation with pressure above 10 GPa. It is therefore not possible to assign the peak near 200 cm^{-1} observed for both HT1 and HT7 to $E_g(1)$.

To summarize, we predict by three independent ways (extrapolation of experimental data and two different calculations for bulk anatase) that the intense Raman peak does not belong to the same phonon branch at $P = 0$ and 20 GPa. This agrees with our measurements at high pressure for which the frequency and the frequency variation of the most intense Raman peak matches the calculated frequency of $E_g(2)$ and not the one of $E_g(1)$. But because of the nonobservation of the $E_g(2)$ contribution near $P = 0$ for small NPs, there is no direct experimental evidence of the anticrossing between $E_g(1)$ and (2) in our Raman spectra. The frequency of the most intense Raman peak increases almost linearly with P, and there is no evidence of a double peak or of a significantly broader peak near $P \approx 15$ GPa. Of course, such a pattern is more difficult to observe for NPs because of the additional broadening of the Raman peaks due to the small sizes.

Finally, note that contrary to previous reports,[5,6] the experimental frequency and line width of the intense E_g peak increases monotonically and no minimum was observed at low applied pressures within experimental accuracy. Note that such a decrease in the line width of a peak as pressure is increased may result from a broad size distribution. Indeed in a sample where large and small NPs coexist, smaller NPs may not experience the applied high pressure from the beginning because the arrangement of the NPs may still evolve as compaction increases. As a result, if a Raman peak is also broadened by the size distribution, then the contribution of the

dx.doi.org/10.1021/jp502409e | J. Phys. Chem. C 2014, 118, 10495−10501

larger NPs will be modified at low applied pressures, while the contribution of the smaller NPs will be almost unchanged. This may result in a narrowing of some Raman peaks for which the shifts due to an applied pressure and the one due to confinement have the same sign. Therefore, the narrow size distribution in our sample, which we assess from the existence of a low-frequency Raman peak, may explain our result.

Confined Optical Vibrations. The optical vibrations are different for the bulk material and for NPs. There are therefore two origins for the disagreement between the calculated and measured frequencies in Figure 5. First there are limitations in our first-principles calculations, and the frequencies may be shifted with respect to measurements on bulk anatase TiO_2. This can be checked below 6 GPa where the anatase structure of bulk TiO_2 is stable. Second, there is an additional shift due to the small size of the NPs, which is discussed below. Additional shifts may exist, which are related to the stoichiometry or the coating of the NPs but they will not be considered here.

Calculating the additional shift due to the finite size of the NPs goes beyond the scope of this paper. But we note that the main factor governing the magnitude of this shift is the shape of the corresponding phonon dispersion curves near the center of the Brillouin zone (Γ). This is the case in the phenomenological so-called "phonon confinement model"[17] and other analytical calculations.[18] In both cases, the dispersion curves are assumed to be isotropic (i.e., the phonon dispersion is the same whatever the propagation direction). This does not obviously hold for crystals. In order to apply the model, the exact phonon dispersions must be replaced by approximate isotropic ones. For simplicity, the latter can be obtained by averaging over the different propagation directions. In order to do so for the tetragonal structure of anatase, we use the dispersion curves plotted in Figure 3 and, more specifically, the shape around Γ along Γ−Z, Γ−X, and Γ−N. To approximate the 3D average, the weight of the dispersion along Γ−X and Γ−N must be twice the weight of the dispersion along Γ−Z. Figure 3 can therefore be used to predict how the frequency of a given Raman-active phonon is modified due to confinement in small NPs. From this figure, we deduce that the E_g modes, which are seen to display a nonzero curvature near the Γ points, are expected to be more sensitive to size than the other Raman-active modes. In particular, all the phonon branches going through the $E_g(2)$ phonon at 0 and 21.5 GPa present a minimum at Γ, resulting in a strong size-dependence for this mode in agreement with the experiment.

CONCLUSION

The complete Raman spectra of small anatase TiO_2 NPs have been studied as a function of applied pressure. The instability of the anatase TiO_2 structure at high pressure is predicted from first-principles calculations through the appearance of phonons with pure imaginary frequencies. This manifests experimentally as phase transitions toward either a more disordered phase for the smallest nanoparticles or a crystal phase (baddeleyite) for the largest ones. A well-defined low-frequency Raman peak is observed as pressure is increased. This is shown to be a straightforward way to assess that the size distribution is and remains narrow. Using the stiffness tensor of anatase as a function of pressure which we obtained through first-principles calculations, we have shown the significant role played by elastic anisotropy in the modifications of the low-frequency Raman peak as the applied pressure is increased. The 5-fold degeneracy of the quadrupolar vibrations (S_2^1) at the origin of this peak is lifted by elastic anisotropy. This effect alone explains the modification of the spectra (i.e., the broadening of the peaks and a slight downshift with pressure of their centers of mass). As in a previous work,[10] no mechanical coupling between neighbor nanoparticles in the THz frequency range has been demonstrated, even at 20 GPa. We attribute this result to the small area of the contact between neighbor NPs and to the species (water, organic precursors) adsorbed at the surface of the NPs, which act as efficient acoustic insulators even at high-pressure. For optical phonons, the size dependence of the Raman peak frequency is in agreement with the curvature of the dispersion branches near the center of the Brillouin zone. The experimental variation of the frequencies with applied pressure agrees with our first-principles calculations. An anticrossing pattern between the lowest two E_g phonons as pressure is increased is also predicted.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Additional first-principles results (stiffness tensor components and phonon frequencies at the center of the Brillouin zone as a function of pressure) and Raman measurements (optical phonons of both samples and low-frequency measurements for sample HT7) are also provided. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: lucien.saviot@u-bourgogne.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge funding from Conseil régional de Bourgogne through a PARI SMT6 grant. Calculations were performed using HPC resources from DSI-CCUB (Université de Bourgogne).

REFERENCES

(1) Pillai, S. C.; Periyat, P.; George, R.; McCormack, D. E.; Seery, M. K.; Hayden, H.; Colreavy, J.; Corr, D.; Hinder, S. J. Synthesis of High-Temperature Stable Anatase TiO_2 Photocatalyst. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1605−1611.

(2) Grätzel, M. Photoelectrochemical Cells. *Nature* **2001**, *414*, 338−344.

(3) Crossland, E. J. W.; Noel, N.; Sivaram, V.; Leijtens, T.; Alexander-Webber, J. A.; Snaith, H. J. Mesoporous TiO_2 Single Crystals Delivering Enhanced Mobility and Optoelectronic Device Performance. *Nature* **2013**, *495*, 215−219.

(4) Baraton, M.-I.; Merhari, L. Surface Chemistry of TiO_2 Nanoparticles: Influence on Electrical and Gas Sensing Properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 1399−1404.

(5) Hearne, G. R.; Zhao, J.; Dawe, A. M.; Pischedda, V.; Maaza, M.; Nieuwoudt, M. K.; Kibasomba, P.; Nemraoui, O.; Comins, J. D.; Witcomb, M. J. Effect of Grain Size on Structural Transitions in Anatase TiO_2: A Raman Spectroscopy Study at High Pressure. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 134102.

(6) Swamy, V.; Kuznetsov, A.; Dubrovinsky, L. S.; Caruso, R. A.; Shchukin, D. G.; Muddle, B. C. Finite-Size and Pressure Effects on the Raman Spectrum of Nanocrystalline Anatase TiO_2. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 184302.

(7) Machon, D.; Daniel, M.; Bouvier, P.; Daniele, S.; Le Floch, S.; Melinon, P.; Pischedda, V. Interface Energy Impact on Phase Transitions: The Case of TiO_2 Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22286−22291.

(8) Li, Q.; Liu, R.; Cheng, B.; Wang, L.; Yao, M.; Li, D.; Zou, B.; Cui, T.; Liu, B. High Pressure Behaviors of Nanoporous Anatase TiO_2. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 1396−1399.
(9) Machon, D.; Daniel, M.; Pischedda, V.; Daniele, S.; Bouvier, P.; LeFloch, S. Pressure-Induced Polyamorphism in TiO_2 Nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 140102.
(10) Saviot, L.; Machon, D.; Mermet, A.; Murray, D. B.; Adichtchev, S.; Margueritat, J.; Demoisson, F.; Ariane, M.; Marco de Lucas, M. C. Quasi-Free Nanoparticle Vibrations in a Highly Compressed ZrO_2 Nanopowder. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 22043−22050.
(11) Christofilos, D.; Voisin, C.; Del Fatti, N.; Vallée, F. Femtosecond Nonlinear Optical Spectroscopy of the Acoustic Vibration of Metal Nanoparticles Under High Pressure. *High Pressure Res.* **2002**, *22*, 277−281.
(12) Duval, E. Far-Infrared and Raman Vibrational Transitions of a Solid Sphere: Selection Rules. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 5795−5797.
(13) Pighini, C.; Aymes, D.; Millot, N.; Saviot, L. Low-Frequency Raman Characterization of Size-Controlled anatase TiO_2 Nanopowders Prepared by Continuous Hydrothermal Syntheses. *J. Nanopart. Res.* **2006**, *9*, 309−315.
(14) Mattarelli, M.; Montagna, M.; Rossi, F.; Chiasera, A.; Ferrari, M. Mechanism of Low-Frequency Raman Scattering from the Acoustic Vibrations of Dielectric Nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 153412-1−153412-4.
(15) Saviot, L.; Combe, N.; Mlayah, A. Number of Observable Features in the Acoustic Raman Spectra of Nanocr ystals. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 075405.
(16) Sauceda, H. E.; Mongin, D.; Maioli, P.; Crut, A.; Pellarin, M.; Del Fatti, N.; Vallée, F.; Garzón, I. L. Vibrational Properties of Metal Nanoparticles: Atomistic Simulation and Comparison with Time-Resolved Investigation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25147−25156.
(17) Campbell, I. H.; Fauchet, P. M. The Effects of Microcrystal Size and Shape on the One Phonon Raman Spectra of Crystalline Semiconductors. *Solid State Commun.* **1986**, *58*, 739−741.
(18) Trallero-Giner, C.; Debernardi, A.; Cardona, M.; Menéndez-Proupén, E.; Ekimov, A. I. Optical Vibrons in CdSe Dots and Dispersion Relation of the Bulk Material. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 4664−4669.
(19) Saviot, L.; Murray, D. B.; Caputo, G.; Marco de Lucas, M. C.; Pinna, N. THz Nanocrystal Acoustic Vibrations from ZrO_2 3D Supercrystals. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 8108.
(20) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758−1775.
(21) Kresse, G.; Hafner, J. *Ab initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558−561.
(22) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188−5192.
(23) Parlinski, K.; Li, Z. Q.; Kawazoe, Y. First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic ZrO_2. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4063−4066.
(24) Le Page, Y.; Saxe, P. Symmetry-General Least-Squares Extraction of Elastic Coefficients from *ab initio* Total Energy Calculations. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 174103.
(25) Still, T.; Mattarelli, M.; Kiefer, D.; Fytas, G.; Montagna, M. Eigenvibrations of Submicrometer Colloidal Spheres. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2440−2444.
(26) Mattarelli, M.; Montagna, M.; Still, T.; Schneider, D.; Fytas, G. Vibration Spectroscopy of Weakly Interacting Mesoscopic Colloids. *Soft Matter* **2012**, *8*, 4235−4243.
(27) Combe, N.; Huntzinger, J. R.; Mlayah, A. Vibrations of Quantum Dots and Light Scattering Properties: Atomistic versus Continuous Models. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 205425-1−205425-12.
(28) Combe, N.; Chassaing, P.-M.; Demangeot, F. Surface Effects in Zinc Oxide Nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 045408-1−045408-9.
(29) Saviot, L.; Murray, D. B. Acoustic Vibrations of Anisotropic Nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 214101-1−214101-11.
(30) Sattler, K. *Handbook of Nanophysics*; Taylor and Francis: 2010; Chapter 11, p 11.
(31) Lamb, H. On the Vibrations of an Elastic Sphere. *Proceedings of the London Mathematical Society* **1881**, *s1−13*, 189−212.
(32) Saviot, L.; Murray, D. B. Vibrations of Weakly-Coupled Nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 235432-1−235432-7.
(33) Albuquerque, A. R.; Maul, J.; Longo, E.; dos Santos, I. M. G.; Sambrano, J. R. Hydrostatic and [001] Uniaxial Pressure on Anatase TiO_2 by Periodic B3LYP-D* Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7050−7061.
(34) Ohsaka, T.; Yamaoka, S.; Shimomura, O. Effect of Hydrostatic Pressure on the Raman Spectrum of Anatase (TiO_2). *Solid State Commun.* **1979**, *30*, 345−347.
(35) Giarola, M.; Sanson, A.; Monti, F.; Mariotto, G.; Bettinelli, M.; Speghini, A.; Salviulo, G. Vibrational dynamics of anatase TiO_2: Polarized Raman Spectroscopy and *ab initio* Calculations. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 174305.

Annexe B

Fonctionnement du Tandem Fabry-Pérot

Le fonctionnement du spectromètre Brillouin repose sur la combinaison de deux cavités Fabry-Pérot montées en série, appelé tandem. Nous exposons ici les principes de l'interférométrie Fabry-Pérot pour en arriver ensuite à la description du fonctionnement du tandem.

B.1 Propriétés d'un interféromètre type Fabry-Pérot

Une cavité Fabry-Pérot (FP) est constituée de deux miroirs plans parallèles mis en regard l'un de l'autre avec une distance de séparation L_1. Pour une distance L_1 donnée, la cavité ainsi formée ne transmettra que certaines longueurs d'ondes λ déterminées par la fonction de transmission T de l'interféromètre :

$$T = \frac{\tau_0}{1 + (4F^2/\pi) sin^2(2\pi L_1/\lambda)} \tag{B.1}$$

Dans cette équation $0<\tau_0<1$ représente la transmission maximum possible, et est déterminée par les pertes dans le système. F est la finesse de l'interféromètre. La finesse est un facteur de qualité dépendant de la réflectivité des miroirs et de la planéité des surfaces. Cette grandeur caractéristique d'un interféromètre de Fabry-Pérot est reliée à l'intervalle spectral libre $\Delta\nu$ (écart entre deux ordres consécutifs) et la largeur d'un pic $\delta\nu$:

$$F = \frac{\Delta\nu}{\delta\nu} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1 - R} \tag{B.2}$$

Les quantités $\Delta\nu$ et $\delta\nu$ sont représentées dans la figure B.2.A. Pour évaluer la finesse de notre spectromètre il est donc nécessaire de connaître la réflectivité des miroirs constituant la cavité. L'évolution du coefficient de transmission avec la longueur d'onde pour un des miroirs de la cavité est représenté dans la figure B.1. Le revêtement de surface a été optimisé pour pouvoir travailler dans le bleu et dans le rouge avec les longueurs d'ondes 407 nm et 647 nm disponibles comme excitation Raman. Deux minimums de transmission sont observés en conséquence à ces longueurs d'onde, correspondant à un maximum du coefficient de réflexion. La finesse du spectromètre est

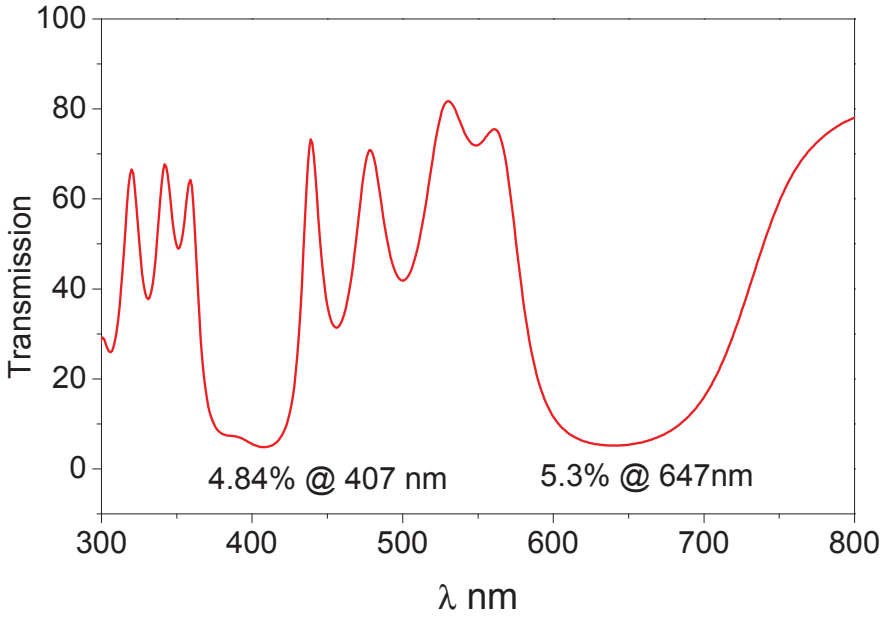


FIGURE B.1 – coefficient de transmition d'un des miroirs d'une des deux cavités Fabry-Pérot en fonction de la longueur d'onde de la lumière. Les minimums de transmition sont optimisés aux longueurs d'ondes 407 nm et 647 nm diponibles pour les expériences Raman avec une excitation dans le bleu et dans le rouge.

sensiblement la même à ces deux longueurs d'ondes pour R=0.95 : F $\approx$ 61.

Les longueurs d'onde transmises par la cavité seront celles pour lesquelles le coefficient de transmission T de la cavité donné par l'équation B.1 est maximum. Cela est le cas lorsque le dénominateur s'annule à la condition pour l'ordre p :

$$L_1 = p\lambda/2 \tag{B.3}$$

ou encore

$$\nu = \frac{pc}{2L_1} \tag{B.4}$$

Dans ce cas seules les fréquences correspondant à des valeurs entières de p seront transmises par la cavité. La figure B.2.A illustre cette situation pour la première des deux cavités constituant le spectromètre dénommée FP1. Trois ordres consécutifs ν_p, ν_{p+1} et ν_{p-1} séparés de $\Delta\nu$ sont représentés. Pour un espacement donné de la cavité, les fréquences ne correspondant pas à des valeurs entières de p ont une transmission nulle, et en changeant l'espacement de la cavité différentes fréquences de la lumière incidente seront alors transmises.

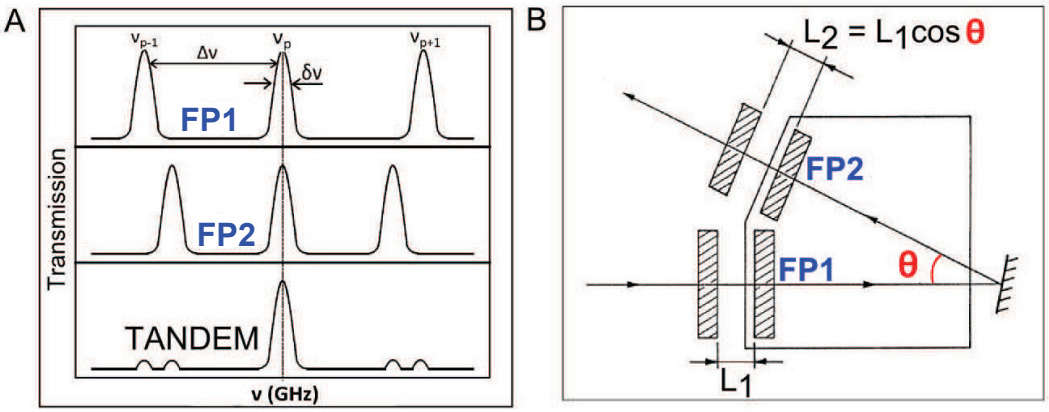


FIGURE B.2 – A. Intensité transmise par la cavité FP1, FP2 et le tandem de haut en bas. Pour le tandem, les ordres non coincidents ne sont presque pas transmis. B. Schéma de principe d'un tandem de cavités Fabry-Pérot en séries FP1 et FP2.

On définit également le contraste de la cavité comme le rapport de l'intensité d'un pic de transmission sur l'intensité minimale :

$$C = \frac{I_{MAX}}{I_{min}} = \left[\frac{1+R}{1-R}\right]^2 \tag{B.5}$$

En prenant R=0.95 le contraste pour pour une seule cavité vaut C=1.5·10^3 ce qui est insuffisant pour résoudre un pic de diffusion Brillouin pour lequel le rapport d'intensité avec le pic de diffusion Rayleigh vaut $I_R/I_B \approx 10^{10}$. Pour palier ce problème une solution consiste à faire de multiples allers retours de la lumière dans la cavité. Pour n passages dans la cavité le contraste s'écrit alors :

$$C = \left[\frac{1+R}{1-R}\right]^{2n} \tag{B.6}$$

Pour trois allers retours n=3 et C $\approx 10^9$ et le contraste est nettement amélioré par un multi-passage dans la cavité. En revanche l'usage d'une cavité unique présente un défaut majeur qui est le recouvrement des ordres supérieurs. Pour éviter le mélange des ordres (p et p + 1), l'astuce développée par JR Sandercock consiste à utiliser deux cavités Fabry-Pérot en série.

B.2 Principe du tandem

Le fonctionnement du spectromètre Brillouin est basé sur la disposition en série de deux cavités Fabry-Pérot où l'espacement de la seconde cavité est légèrement différent de celui de la première. Les deux cavités sont représentées schématiquement figure B.2.B. Les axes des deux cavités ont une différence d'orientation d'un angle θ,

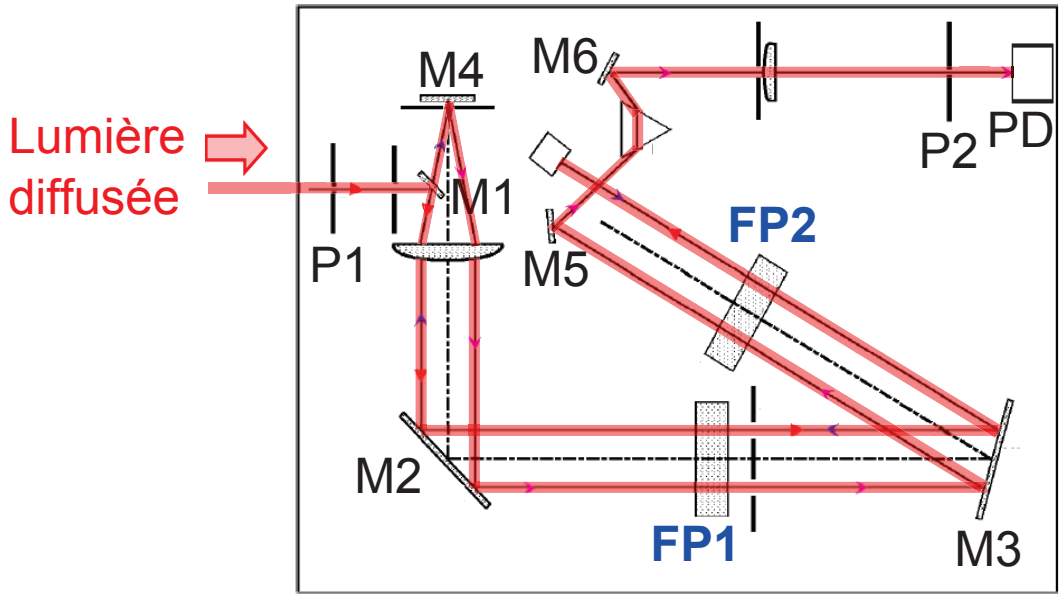


FIGURE B.3 – Schéma de principe du Tandem. Le trajet de la lumière est indiqué en rouge, les cavités FP en bleu et les éléments optiques principaux (miroir + trou d'entrée/sortie) en noir.

ce qui génère une différence de chemin optique dans chaque cavité. Pour un espacement L_1 de la première cavité, l'espacement de la seconde sera L_2=$L_1 cos\theta$. Typiquement L_2/L_1=0.95. Les fréquences transmises par la combinaison des deux cavités doit donc satisfaire simultanément $\nu = \frac{pc}{2L_1}$ et $\nu = \frac{qc}{2L_2}$ pour des valeurs entières de p et q. La transmission de lumière passant dans FP1 et FP2 est alors représentée figure B.2.A. Grâce à la différence de chemin optique entre les deux cavités les ordres supérieurs ne sont plus coïncidant et leur intensité est réduite à la zone de recouvrement. Cette intensité résiduelle est généralement très faible mais peut dans certaines conditions apparaître dans un spectre Brillouin comme un pic de très faible intensité connu sous le nom de "ghost".

Le trajet de la lumière dans le spectromètre Brillouin est détaillé dans la figure B.3. La lumière diffusée par l'échantillon est collectée et re-focalisée dans le trou d'entrée P_1 du tandem. Après les réflexions successives sur les miroirs M1 et M2, la lumière passe par la première cavité FP1 puis par FP2 après réflexion sur M3. Un prisme à 90° défléchit le faisceau dans le plan vertical et le renvoie vers FP2 puis FP1 pour un second passage. Le troisième passage est possible grâce au miroir M4 qui défléchit le faisceau dans le plan horizontal et le renvoie vers FP1 puis FP2. Après ce dernier passage le faisceau est réfléchi par le miroir M5 et arrive au détecteur en passant par un second prisme, le miroir M6, la lentille de focalisation et le trou de sortie. Le détecteur utilisé est une photodiode avalanche. Pour une description plus détaillée du fonctionnement du tandem le lecteur pourra se reporter à la référence [103]. Comme nous l'avons vu, le contraste de l'interféromètre dépend exclusivement de la réflectivité des miroirs à la

longueur d'onde de travail. Afin de pouvoir changer de longueur d'onde d'excitation, deux jeux de miroir sont disponibles. Le premier est optimisé à la longueur d'onde 532nm et le second permet, grâce au revêtement réalisé au Laboratoire des Matériaux Avancés (LMA) à Villeurbanne, de travailler dans le bleu et dans le rouge (voir figure B.1 pour la caractérisation de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde). En raison de la faible efficacité de diffusion pour les hautes longueurs d'onde ($I_{diff} \propto [1/\lambda_0]^4$), l'utilisation du tandem dans le rouge est peu fréquente. Malgré tout nous verrons que l'utilisation du tandem dans le rouge a permis des observations inédites sur le couplage des vibrations de nanoparticules (chapitre 4).

Annexe C

Mesures de diffraction sous pression des nanoplaquettes de CdS

Le suivi en pression in-situ du diffractogramme des plaquettes CdS 4 MC et 14 MC a été réalisé avec un diffractomètre micro focaliségrâce à une cellule à enclumes de diamant à vis spécialement adaptée pour le diffractomètre micro-focalisé Oxford Xcalibur Mova de l'Institut des Sciences Analytiques de Villeurbanne. Ce diffractomètre est spécialement dédidé à l'analyse des monocristaux les plus petits grâce à son faisceau de 150 μm de diamètre. La longueur d'onde du rayonnement X utilisé est exclusivement celle du molybdène ($\lambda_{K_{\alpha 1}}$ = 0.071 nm). Les plaquettes sont chargées avec un rubis pour le suivi de la pression et de l'huile de paraffine pour milieu transmetteur de pression. Les diffractogrammes obtenus pour les échantillons 4 et 14 MC sont représentés figure C.1.A et B. Le pic de diffraction intense vers 2θ = 20° est dû à l'inévitable signal du joint métallique. Les pics principaux de la phase zinc blende sont indiqués par des trait verticaux pointillés et labellisés. La transition vers la phase cristalline haute pression rocksalt a lieu vers $P_{trans}^{14MC} \approx 5$ GPa pour CdS 14 MC et $P_{trans}^{4MC} \approx 7$ GPa pour CdS 4 MC. Le volume de la maille cubique est calculé à partir du paramètre de maille a_{111} (figure C.2).

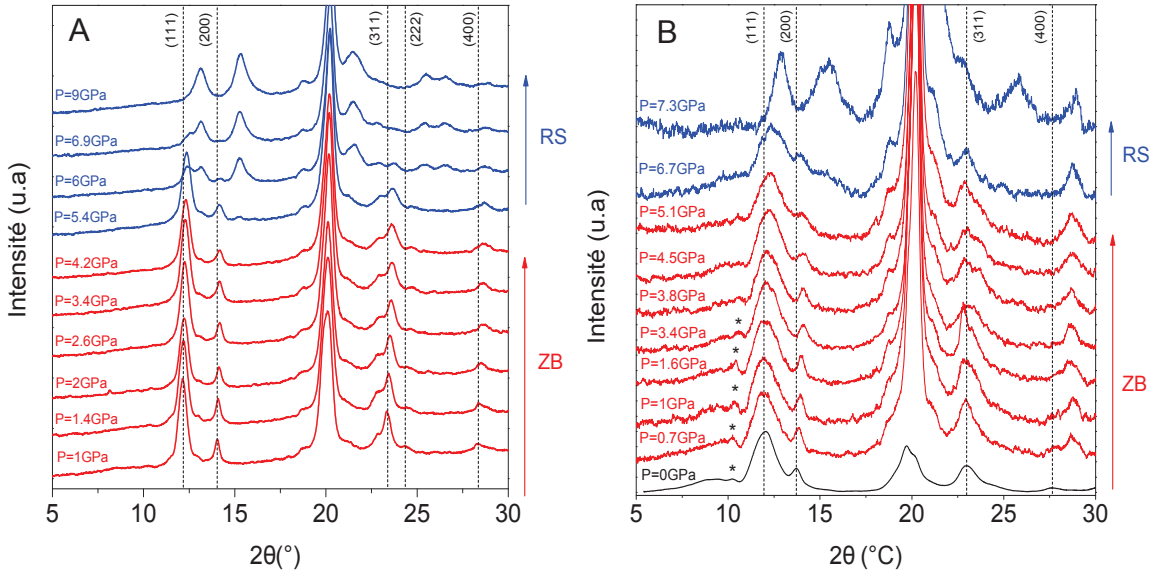


FIGURE C.1 – Diffractogrammes des nanoplaquettes de A.CdS 14 MC et B. CdS 4MC sous pression en rouge pour la phase zinc blende et bleu pour la phase rocksalt haute pression. La position des pics de diffraction principaux associés la phase zinc blende sont marqués d'un trait vertical et labellés avec les indices correspondant.

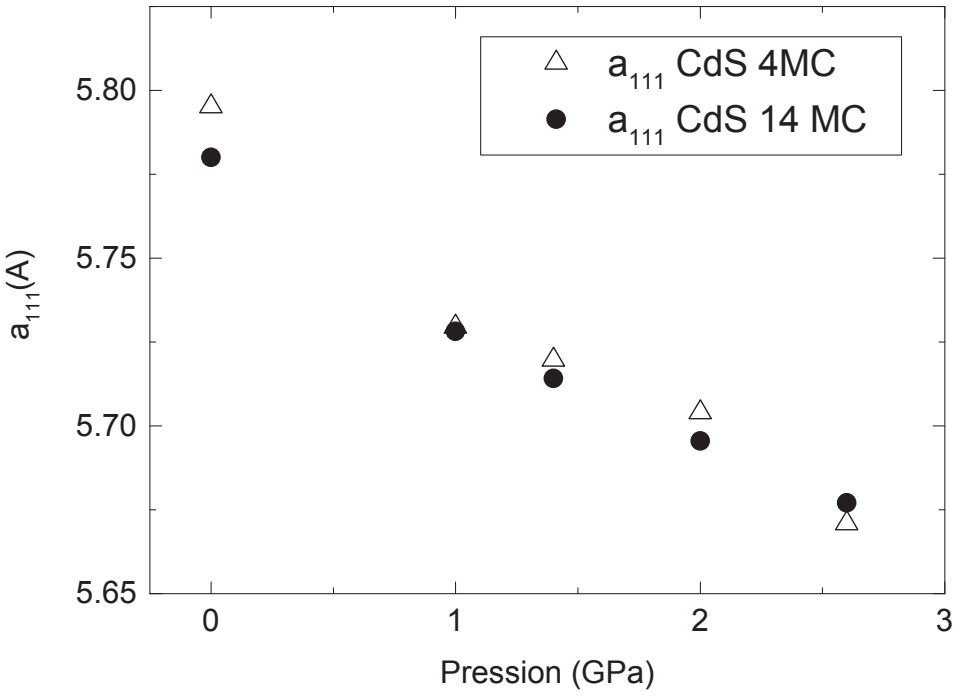


FIGURE C.2 – évolution du paramètre de maille a_{111} des nanoplaquettes CdS 4 MC et 14 MC avec la pression.

Bibliographie

[1] M Fernanda Cardinal, Denis Mongin, Paolo Maioli, Benito Rodr, Luis M Lizmarza, Natalia Del Fatti, and Fabrice Valle. Acoustic Vibrations in Bimetallic Au @ Pd Core Shell Nanorods. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012.

[2] H Baida, D Christofilos, P Maioli, A. Crut, N Del Fatti, and F Vallée. Ultrafast nonlinear spectroscopy of a single silver nanoparticle. *J. Raman Spectrosc.*, 42(10) :1891–1896, 2011.

[3] Aurélien Crut, Paolo Maioli, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallée. Acoustic vibrations of metal nano-objects : Time-domain investigations. *Phys. Rep.*, 549 :1–43, 2015.

[4] A Courty, A Mermet, P a Albouy, E Duval, and M P Pileni. Vibrational coherence of self-organized silver nanocrystals in f.c.c. supra-crystals. *Nat. Mater.*, 4(5) :395–8, May 2005.

[5] Daniel B. Murray and Lucien Saviot. Phonons in an inhomogeneous continuum : Vibrations of an embedded nanoparticle. *Phys. Rev. B*, 69(9) :094305, March 2004.

[6] H Portales, N Goubet, L Saviot, S Adichtchev, D B Murray, A Mermet, E Duval, and M-P Pileni. Probing atomic ordering and multiple twinning in metal nanocrystals through their vibrations. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 105(39) :14784–9, September 2008.

[7] H Portales, N Goubet, S Sirotkin, and E Duval. Crystallinity segregation upon selective self-assembling of gold colloidal single nanocrystals. *Nano Lett.*, 12(10) :5292–5298, 2012.

[8] G. Bachelier, J. Margueritat, A. Mlayah, J. Gonzalo, and C. Afonso. Size dispersion effects on the low-frequency Raman scattering of quasispherical silver nanoparticles : Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 76(23) :235419, December 2007.

[9] Jeremie Margueritat, Jose Gonzalo, Carmen N Afonso, Adnen Mlayah, Daniel B Murray, and Lucien Saviot. Surface plasmons and vibrations of self-assembled silver nanocolumns. *Nano Lett.*, 6(9) :2037–2042, 2006.

[10] Nicolas Large, Lucien Saviot, Jérémie Margueritat, José Gonzalo, Carmen N Afonso, Arnaud Arbouet, Pierre Langot, Adnen Mlayah, and Javier Aizpurua. Acousto-plasmonic hot spots in metallic nano-objects. *Nano Lett.*, 9(11) :3732–3738, November 2009.

[11] C Voisin, D Christofilos, N Del Fatti, and F Vallée. Environment effect on the acoustic vibration of metal nanoparticles. *Phys. B Condens. Matter*, 316-317 :89–94, 2002.

[12] Aurélien Crut, Paolo Maioli, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallée. Time-domain investigation of the acoustic vibrations of metal nanoparticles : Size and encapsulation effects. *Ultrasonics*, 56 :98–108, 2015.

[13] S Sirotkin, E Cottancin, L Saviot, E Bernstein, and A Mermet. Growth of glass-embedded Cu nanoparticles : A low-frequency Raman scattering study. *Phys. Rev. B*, 85(20), 2012.

[14] P.-G. De Gennes. Static compression of a granular medium : the "soft shell" model. *Europhys. Lett.*, 35(2) :145–149, 1996.

[15] P. Ruello, A. Ayouch, G. Vaudel, T. Pezeril, N. Delorme, S. Sato, K. Kimura, and V. Gusev. Ultrafast Acousto-Plasmonics in Gold Nanoparticles Superlattice. July 2015.

[16] Wenyu Huang, Wei Qian, and Mostafa a. El-Sayed. Coherent Vibrational Oscillation in Gold Prismatic Monolayer Periodic Nanoparticle Arrays. *Nano Lett.*, 4(9) :1741–1747, September 2004.

[17] Isabelle Lisiecki, Dario Polli, Cong Yan, Giancarlo Soavi, Eugène Duval, Giulio Cerullo, and Marie-Paule Pileni. Coherent longitudinal acoustic phonons in three-dimensional supracrystals of cobalt nanocrystals. *Nano Lett.*, 13(10) :4914–9, October 2013.

[18] Isabelle Lisiecki, Valérie Halté, Christophe Petit, Marie-Paule Pileni, and Jean-Yves Bigot. Vibration Dynamics of Supra-Crystals of Cobalt Nanocrystals Studied With Femtosecond Laser Pulses. *Adv. Mater.*, pages NA–NA, September 2008.

[19] Pierre-Adrien Mante, Hung-Ying Chen, Meng-Hsien Lin, Yu-Chieh Wen, Shangjr Gwo, and Chi-Kuang Sun. Selectively probing vibrations in a plasmonic supracrystal. *Appl. Phys. Lett.*, 101(10) :101903, 2012.

[20] Adil Ayouch, Xavier Dieudonné, Gwenaëlle Vaudel, Hervé Piombini, Karine Vallé, Vitalyi Gusev, Philippe Belleville, and Pascal Ruello. Elasticity of an assembly of disordered nanoparticles interacting via either van der Waals-bonded or covalent-bonded coating layers. *ACS Nano*, 6(12) :10614–21, December 2012.

[21] J W Lynn, H G Smith, and R M Nicklow. Lattice Dynamics of Gold. *Phys. Rev. B*, 8(8) :3493–3499, October 1973.

[22] H. Lamb. On the Vibrations of an Elastic Sphere. *Proc. London Math. Soc.*, s1-13(1) :189–212, November 1881.

[23] Love.A. *A treatise on the mathematical theory of elasticity*. Dover publ edition, 1944.

[24] Guillaume Bachelier. *Propriétés optiques de nano-structures métalliques et semiconductrices*. PhD thesis, 2004.

[25] C. Kittel. *Introduction to solid states physics*. Dunod univ edition, 1975.

[26] Hervé Portales. *Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice amorphe*. PhD thesis, 2001.

[27] Lucien Saviot and Daniel Murray. Longitudinal versus transverse spheroidal vibrational modes of an elastic sphere. *Phys. Rev. B*, 72(20) :205433, November 2005.

[28] Sergey Sirotkin. Low frequency modes from small nanoparticles (metal nanocrystals) to large nanospheres (viruses) : an inelastic light study. 2010.

[29] Lucien Saviot*, Caleb H Netting, and Daniel B. Murray*, Lucien Saviot, Caleb H Netting, and Daniel B Murray. Damping by Bulk and Shear Viscosity of Confined Acoustic Phonons for Nanostructures in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B*, 111(25) :7457–7461, 2007.

[30] Maurizio Mattarelli, Maurizio Montagna, Tim Still, Dirk Schneider, and George Fytas. Vibration spectroscopy of weakly interacting mesoscopic colloids. *Soft Matter*, 8(15) :4235, 2012.

[31] Ming-yaw Ng, Pyng Yu, Jau Tang, and Yia-chung Chang. Sound Wave Propagation Anisotropy in Silver Nanoprisms : Characterization of Photoinduced Multiple Modes Using the Symmetric Molecular Dynamics Method. (Md), 2013.

[32] P H Tan, W P Han, W J Zhao, Z H Wu, K Chang, H Wang, Y F Wang, N Bonini, N Marzari, N Pugno, G Savini, A Lombardo, and a C Ferrari. The shear mode of multilayer graphene. *Nat. Mater.*, 11(4) :294–300, April 2012.

[33] Shengxi Huang, Liangbo Liang, Xi Ling, Alexander a. Puretzky, David B. Geohegan, Bobby G. Sumpter, Jing Kong, Vincent Meunier, and Mildred S. Dresselhaus. Low-Frequency Interlayer Raman Modes to Probe Interface of Twisted Bilayer MoS2. *Nano Lett.*, 16(2) :1435–1444, 2016.

[34] Jiaxu Yan, Juan Xia, Xingli Wang, Lei Liu, Jer Lai Kuo, Beng Kang Tay, Shoushun Chen, Wu Zhou, Zheng Liu, and Ze Xiang Shen. Stacking-Dependent Interlayer Coupling in Trilayer MoS2 with Broken Inversion Symmetry. *Nano Lett.*, 15(12) :8155–8161, 2015.

[35] Changgu Lee, Hugen Yan, Le Brus, Tf Heinz, James Hone, and Sunmin Ryu. Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS2. *ACS Nano*, 4(5) :2695–700, 2010.

[36] H Peelaers and C. G. Van de Walle. Elastic Constants and Pressure-Induced Effects in MoS 2. *J. Phys. Chem. C*, 118(22) :12073–12076, 2014.

[37] Yanyuan Zhao, Xin Luo, Hai Li, Jun Zhang, Paulo T. Araujo, Chee Kwan Gan, Jumiati Wu, Hua Zhang, Su Ying Quek, Mildred S. Dresselhaus, and Qihua Xiong. Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS2 and WSe2. *Nano Lett.*, 13(3) :1007–1015, 2013.

[38] Rui He, Jia-An Yan, Zongyon Zongyou Yin, Zhipeng Ye, Gaihua Ye, Jason Cheng, Ju Li, and C H Lui. Coupling and Stacking Order of ReS2 Atomic Layers Revealed by Ultralow-Frequency Raman Spectroscopy. *Nano Lett.*, 16(2) :1404–1409, 2016.

[39] Jun Zhang, Zeping Peng, Ajay Soni, Yanyuan Zhao, Yi Xiong, Bo Peng, Jianbo Wang, Mildred S Dresselhaus, and Qihua Xiong. Raman spectroscopy of few-quintuple layer topological insulator Bi2Se3 nanoplatelets. *Nano Lett.*, 11(6) :2407–14, June 2011.

[40] Vincent Juvé, Aurélien Crut, Paolo Maioli, Michel Pellarin, Michel Broyer, Natalia Del Fatti, Fabrice Vallée, Natalia Del Fatti, and Fabrice Valle. Probing elasticity at the nanoscale : Terahertz acoustic vibration of small metal nanoparticles. *Nano Lett.*, 10(5) :1853–8, May 2010.

[41] Lucien Saviot, Daniel Murray, and Maria de Lucas. Vibrations of free and embedded anisotropic elastic spheres : Application to low-frequency Raman scattering of silicon nanoparticles in silica. *Phys. Rev. B*, 69(11) :113402, March 2004.

[42] Lucien Saviot, Daniel B Murray, Sergey Sirotkin, and Carmen Marco. Simple model for the vibrations of embedded elastically cubic nanocrystals. pages 1–6.

[43] Pablo M Jais, Daniel B Murray, Roberto Merlin, and Andrea V Bragas. Metal Nanoparticle Ensembles : Tunable Laser Pulses Distinguish Monomer from Dimer Vibrations. *Nano Lett.*, 11(9) :3685–3689, 2011.

[44] Matthew Pelton, John E Sader, Julien Burgin, Mingzhao Liu, Philippe Guyot-sionnest, and David Gosztola. Damping of acoustic vibrations in gold nanoparticles. 4(July), 2009.

[45] Yannick Guillet, Bertrand Audoin, Mélanie Ferrié, and Serge Ravaine. All-optical ultrafast spectroscopy of a single nanoparticle-substrate contact. *Phys. Rev. B*, 86(3) :35456, 2012.

[46] N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F Vallée, C. Flytzanis, N Del Fatti, F Valle, and F. Vallee. Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles. *J. Chem. Phys.*, 110(23) :11484–11487, 1999.

[47] Paul V Ruijgrok, Peter Zijlstra, Anna L Tchebotareva, and Michel Orrit. Damping of Acoustic Vibrations of Single Gold Nanoparticles Optically Trapped in Water. *Nano Lett.*, 12(2) :1063–1069, 2012.

[48] Kuai Yu, Peter Zijlstra, John E Sader, Qing-hua Xu, and Michel Orrit. Damping of Acoustic Vibrations of Immobilized Single Gold Nanorods in Di ff erent Environments. 2013.

[49] Euge'ne Duval. Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere : Selection rules. *Phys. Rev. B*, 46(9) :5795–5797, September 1992.

[50] Maurizio Montagna and Roberto Dusi. Raman scattering from small spherical particles. *Phys. Rev. B*, 52(14) :10080–10089, October 1995.

[51] S Adichtchev, S Sirotkin, G Bachelier, L Saviot, S Etienne, B Stephanidis, E Duval, and A Mermet. High-order vibration modes of bimetallic Ag-Au nanoparticles embedded in glass. *Phys. Rev. B*, 79(20) :1–4, 2009.

[52] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, and A. Ekimov. Size-selective resonant Raman scattering in CdS doped glasses. *Phys. Rev. B*, 57(1) :341–346, January 1998.

[53] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, I.a. Kudriavtsev, and A.I. Ekimov. Size dependence of acoustic and optical vibrational modes of CdSe nanocrystals in glasses. *J. Non. Cryst. Solids*, 197(2-3) :238–246, May 1996.

[54] Lucien Saviot, Denis Machon, Alain Mermet, Daniel B. Murray, Sergey Adichtchev, Jérémie Margueritat, Frédéric Demoisson, Moustapha Ariane, and María del Carmen Marco de Lucas. Quasi-Free Nanoparticle Vibrations in a Highly Compressed ZrO 2 Nanopowder. *J. Phys. Chem. C*, 116(41) :22043–22050, October 2012.

[55] L. Saviot, D. Machon, L. Debbichi, A. Girard, J. Margueritat, P. Krüger, M. C. Marco de Lucas, and A. Mermet. Optical and Acoustic Vibrations Confined in Anatase TiO 2 Nanoparticles under High-Pressure. *J. Phys. Chem. C*, 118(19) :10495–10501, May 2014.

[56] M. H. Kuok, H. S. Lim, S. C. Ng, N. N. Liu, and Z. K. Wang. Brillouin Study of the Quantization of Acoustic Modes in Nanospheres. *Phys. Rev. Lett.*, 90(25) :255502, June 2003.

[57] H. Kriegs, G. Petekidis, G. Fytas, R. S. Penciu, E. N. Economou, and a. B. Schofield. Phonons in suspensions of hard sphere colloids : Volume fraction dependence. *J. Chem. Phys.*, 121(16) :7849–7854, 2004.

[58] W. Cheng, J. J. Wang, U. Jonas, W. Steffen, G. Fytas, R. S. Penciu, and E. N. Economou. The spectrum of vibration modes in soft opals. *J. Chem. Phys.*, 123(May 2015) :2005–2008, 2005.

[59] Y Tanaka, S Tamura, A V Akimov, A B Pevtsov, S F Kaplan, A A Dukin, V G Golubev, D R Yakovlev, M Bayer, Home Search, Collections Journals, About Contact, My Iopscience, and I P Address. Phononic properties of opals. *J. Phys. Conf. Ser.*, 92(1) :012107, December 2007.

[60] Alexey S Salasyuk, Alexey V Scherbakov, Dmitri R Yakovlev, Andrey V Akimov, Alexander A Kaplyanskii, Saveliy F Kaplan, Sergey A Grudinkin, Alexey V Nashchekin, Alexander B Pevtsov, Valery G Golubev, Thorsten Berstermann, Christian Brüggemann, Michael Bombeck, Manfred Bayer, Hypersonic Crystal, Manfred Bayer, Hypersonic Crystal, Alexander A Kaplyanskii, Saveliy F Kaplan, Sergey A Grudinkin, Alexey V Nashchekin, Alexander B Pevtsov, Valery G Golubev, Thorsten Berstermann, Christian Bru, Michael Bombeck, and Manfred Bayer. Filtering of Elastic Waves by Opal-Based Hypersonic Crystal. *Nano Lett.*, 10(4) :1319–1323, 2010.

[61] C Mechri, P Ruello, D Mounier, J M Breteau, I Povey, M Pemble, S G Romanov, and V Gusev. Optoacoustic characterization of synthetic opals. *J. Phys. Conf. Ser.*, 92(1) :012030, December 2007.

[62] M Montagna. Brillouin and Raman scattering from the acoustic vibrations of spherical particles with a size comparable to the wavelength of the light. *Phys. Rev. B*, 77(4) :45418, January 2008.

[63] T. Still, M. Mattarelli, D. Kiefer, G. Fytas, and M. Montagna. Eigenvibrations of Submicrometer Colloidal Spheres. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(16) :2440–2444, 2010.

[64] M. Mattarelli, M. Montagna, F. Rossi, A. Chiasera, and M. Ferrari. Mechanism of low-frequency Raman scattering from the acoustic vibrations of dielectric nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 74(15) :153412, October 2006.

[65] B Palpant. Quadrupolar vibrational mode of silver clusters from plasmon-assisted Raman scattering. *Phys. Rev. B*, 60(24) :107–111, 1999.

[66] S Sirotkin, E Cottancin, L Saviot, E Bernstein, and A Mermet. Growth of glass-embedded Cu nanoparticles : A low-frequency Raman scattering study. *Phys. Rev. B*, 85(20) :205435, 2012.

[67] a Nelet, A Crut, A Arbouet, N Del Fatti, F Vallée, H Portalès, L Saviot, and E Duval. Acoustic vibrations of metal nanoparticles : high order radial mode detection. *Appl. Surf. Sci.*, 226(1-3) :209–215, March 2004.

[68] a. Courty, I. Lisiecki, and M. P. Pileni. Vibration of self-organized silver nanocrystals. *J. Chem. Phys.*, 116(18) :8074–8078, 2002.

[69] H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Fujii, S. Hayashi, N. Del Fatti, and F. Vallée. Resonant Raman scattering by breathing modes of metal nanoparticles. *J. Chem. Phys.*, 115(8) :3444–3447, 2001.

[70] G. Bachelier and A. Mlayah. Surface plasmon mediated Raman scattering in metal nanoparticles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 69(20) :1–7, 2004.

[71] Pierre Billaud, Salem Marhaba, Nadia Grillet, Emmanuel Cottancin, Christophe Bonnet, Jean Lerme, Jean-Louis Vialle, Michel Broyer, Michel Pellarin, Jean Lermé, Jean-Louis Vialle, Michel Broyer, and Michel Pellarin. Absolute optical extinction measurements of single nano-objects by spatial modulation spectroscopy using a white lamp. *Rev. Sci. Instrum.*, 81(4) :1–12, 2010.

[72] Nadia Grillet, L Universite Claude, and Bernard Lyon. *Optical response of single silver nano-objects : plasmonic coupling and photo-oxidatio*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2011.

[73] Lucien Saviot. *Etude par diffusion Raman du confinement des vibrations optiques et acoustiques dans des nanoparticules de CdSe et de silicium poreux*. PhD thesis, 1995.

[74] M. Ivanda, K. Babocsi, C. Dem, M. Schmitt, M. Montagna, and W. Kiefer. Low-wave-number Raman scattering from CdS x Se 1 x quantum dots embedded in a glass matrix. *Phys. Rev. B*, 67(23) :235329, June 2003.

[75] Sandrine Ithurria and Benjamin Abecassis. Phonon Line Emission Revealed by Self-Assembly of Colloidal. (4) :3332–3340, 2013.

[76] Bo Zhou, Guanjun Xiao, Xinyi Yang, Quanjun Li, Kai Wang, and Yingnan Wang. Pressure-dependent optical behaviors of colloidal CdSe nanoplatelets. *Nanoscale*, 7(19) :8835–42, May 2015.

[77] Benjamin Abécassis, Mickael D. Tessier, Patrick Davidson, and Benoit Dubertret. Self-assembly of CdSe nanoplatelets into giant micrometer-scale needles emitting polarized light. *Nano Lett.*, 14(2) :710–715, 2014.

[78] Silvia Pedetti. Développement de diodes électroluminescentes à base de solutions de nanofeuillets colloïdaux synthétisés par voie chimique. 2015.

[79] Sandrine Ithurria. *Syntheses et caracterisations de nanoparticules de semiconducteurs II-VI de geometries controlees*. PhD thesis, 2010.

[80] S H Tolbert and a P Alivisatos. The Wurtzite to Rock-Salt Structural Transformation in Cdse Nanocrystals under High-Pressure. *J. Chem. Phys.*, 102(11) :4642–4656, 1995.

[81] R. Martn-Rodrguez, J. Gonz ? ?lez, R. Valiente, F. Aguado, D. Santamara-P ? ?rez, and F. Rodrguez. Reversibility of the zinc-blende to rock-salt phase transition in cadmium sulfide nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, 111(6) :0–7, 2012.

[82] Rui Zhao, Pan Wang, Bin-bin Yao, Ting-ting Hu, Tian-ye Yang, Bing-xin Xiao, Shuang-ming Wang, Chuan-hai Xiao, and Ming-zhe Zhang. Co effect on zinc blende–rocksalt phase transition in CdS nanocrystals. *RSC Adv.*, 5(23) :17582–17587, 2015.

[83] Zhongwu Wang, Xiao-Dong Wen, Roald Hoffmann, Jae Sung Son, Ruipeng Li, Chia-Chen Fang, Detlef-M Smilgies, and Taeghwan Hyeon. Reconstructing a solid-solid phase transformation pathway in CdSe nanosheets with associated soft ligands. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 107(40) :17119–17124, 2010.

[84] James A Corll. Effect of Pressure on the Elastic Parameters and Structure of CdS. *Phys. Rev.*, 157(3) :623–626, 1967.

[85] Anna L Tchebotareva, Meindert A Van Dijk, Paul V Ruijgrok, Vincent Fokkema, Marcel H S Hesselberth, Meindert A van Dijk, Paul V Ruijgrok, Vincent Fokkema, Marcel H S Hesselberth, Markus Lippitz, and Michel Orrit. Acoustic and Optical Modes of Single Dumbbells of Gold Nanoparticles. *ChemPhysChem*, 10(1) :111–114, 2009.

[86] Lucien Saviot and Daniel B. Murray. Vibrations of weakly coupled nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 81(23) :235432, June 2010.

[87] Gang Chen, Yong Wang, Miaoxin Yang, Jun Xu, Sook Jin Goh, Ming Pan, and Hongyu Chen. Measuring Ensemble-Averaged Surface-Enhanced Raman Scattering in the Hotspots of Colloidal Nanoparticle Dimers and Trimers. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(11) :3644–3645, 2010.

[88] Isabel Romero, Javier Aizpurua, Garnett W. Bryant, and F. Javier García De Abajo. Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles : singular response in the limit of touching dimers. *Opt. Express*, 14(21) :9988, 2006.

[89] Jean Lermé and Jean Lerme. Plasmon Hybridization Model for a Nanoparticle above a Dielectric Interface : Dielectric Effects, Comparison with the Dimer System, Range of Applicability, and Limits. *J. Phys. Chem. C*, 119(36) :21087–21104, 2015.

[90] P Nordlander*, and C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and M. I. Stockman, P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and M. I. Stockman. Plasmon hybridization in nanoparticle dimers. *Nano Lett.*, 4(5) :899–903, 2004.

[91] Lucien Saviot. http ://lucien.saviot.free.fr/lamb/index.html.

[92] T S Yun, J C Santamarina, and C Ruppel. Mechanical properties of sand, silt, and clay containing tetrahydrofuran hydrate. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 112(B4), 2007.

[93] M H T Rayhani and M H El Naggar. Dynamic Properties of Soft Clay and Loose Sand from Seismic Centrifuge Tests. *Geotech. Geol. Eng.*, 26(5) :593–602, 2008.

[94] Gary Mavko. *The Rock Physics Handbook, Second Edition*. 2009.

[95] Bruno Gilles and Christophe Coste. Low-frequency behavior of beads constrained on a lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 90(17) :174302, 2003.

[96] Christophe Coste and Bruno Gilles. Sound propagation in a constrained lattice of beads : High-frequency behavior and dispersion relation. *Phys. Rev. E*, 77(2) :21302, 2008.

[97] Christophe Coste and Bruno Gilles. Sound propagation in a lattice of elastic beads : Time of flight, dispersion relation and time-frequency analysis. *Phys. Procedia*, 3(1) :433–441, 2010.

[98] X. Jia, C. Caroli, and B. Velicky. Ultrasound Propagation in Externally Stressed Granular Media. *Phys. Rev. Lett.*, 82(9) :1863–1866, 1999.

[99] Catherine Pighini, Daniel Aymes, Nadine Millot, Lucien Saviot, and Lucien Saviot*. Low-frequency Raman characterization of size-controlled anatase TiO2 nanopowders prepared by continuous hydrothermal syntheses. *J. Nanoparticle Res.*, 9(2) :309–315, June 2006.

[100] Catherine Pighini Synth. *Syntheses de nanocristaux de TiO2 anatase a distribution de taille controlee. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et l etude des proprietes de surface*. PhD thesis, 2007.

[101] W O Smith, Paul D Foote, and P F Busang. Packing of Homogeneous Spheres. *Phys. Rev.*, 34(9) :1271–1274, November 1929.

[102] J D Goddard. Nonlinear Elasticity and Pressure-Dependent Wave Speeds in Granular Media. *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.*, 430(1878) :105–131, 1990.

[103] J.R. Sandercock. Operator manual "Tandem Fabry-Pérot Interferometer". *JRS Sci. Instrum.*, 1999.