



Organisation de nanoparticules de métaux nobles : application à la spectroscopie Raman exaltée de surface et à l'électrochimie

Lionel Chapus

► To cite this version:

Lionel Chapus. Organisation de nanoparticules de métaux nobles : application à la spectroscopie Raman exaltée de surface et à l'électrochimie. Cristallographie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066258 . tel-01695522

HAL Id: tel-01695522

<https://theses.hal.science/tel-01695522>

Submitted on 29 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale de chimie physique et chimie analytique de Paris Centre
(ED 388)

MONARIS (de la Molécule au Nano-Objet : Réactivité, Interactions et Spectroscopies)

LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques)

Organisation de nanoparticules de métaux nobles : application à la spectroscopie Raman exaltée de surface et à l'électrochimie

Chapus Lionel

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Alexa Courty et Emmanuel Maisonhaute

Présentée et soutenue publiquement le 29 Septembre 2017

Devant un jury composé de :

Mme. Tréguer-Delapierre Mona	Maître de conférences, Université de Bordeaux	Rapporteur
M. Sibert Eric	Chargé de recherche CNRS, Université de Grenoble-Alpes	Rapporteur
Mme. Jardat Marie	Professeur de l'UPMC	Examinatrice
M. Saviot Lucien	Directeur de recherche CNRS, Université de Bourgogne	Examineur
Mme. Courty Alexa	Professeur de l'UPMC	Directrice de thèse
M. Maisonhaute Emmanuel	Professeur de l'UPMC	Co-directeur de thèse

A mes parents et à ma grand-mère

Remerciements

Je remercie tout d'abord les Professeurs Christophe Petit et François Huet pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire respectif, le MONARIS (De la MOlécule aux NAno-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies) et le LISE (Laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques).

Je tiens ensuite à remercier Mme. Tréguer-Delapierre Mona (ICMCB, Université de Bordeaux) ainsi que Mr. Sibert Eric (Université de Grenoble Alpes) pour avoir jugé ce travail de thèse en acceptant d'être rapporteurs. Merci à Mme. Marie Jardat (PHENIX, Université Pierre et Marie Curie) d'avoir accepté la présidence de jury. Je tiens aussi à remercier Mr. Lucien Saviot (ICB, Université de Bourgogne) pour l'intérêt qu'il a pu porter à ce travail.

Je remercie très sincèrement mes directeurs de thèse, Pr. Alexa Courty au MONARIS et Pr. Emmanuel Maisonhaute au LISE pour avoir encadré cette thèse sans qui elle n'aurait pas été possible. Merci pour votre patience, soutiens et vos conseils que vous avez prodigués lors de ces 3 ans de thèses.

Mes remerciements vont également aux personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer lors de cette thèse. Je tiens donc à remercier Eli Sutter (Université du Nebraska), Pierre-Antoine Albouy (LPS, Université Paris-Sud), Michaël Walls (LPS, Université Paris-Sud), Hervé Portalès (MONARIS, UPMC), Suzanne Joiret (LISE, UPMC), Patricia Beaunier (LRS, UPMC), Bernd Schöllhorn (LEM, Université Paris Diderot), Claire Fave (LEM, Université Paris Diderot), Sihem Groni (LEM, Université Paris Diderot), Vincent Noël (ITODYS, Université Paris Diderot), Johannes Richardi (MONARIS, UPMC), Jeremie Margueritat (ILM, Université Claude Bernard) et Nicolas Goubet (MONARIS, UPMC) ainsi que Pierre Aubertin (LISE et MONARIS, UPMC).

Je remercie le Labex Michem pour avoir financé cette thèse.

Je remercie aussi tous ceux avec qui j'ai pu partager ces 3 années aux laboratoires MONARIS et LISE, Florence Billon, Françoise Pilier, Ivan Lucas, Carlos Sanchez Sanchez, Alain Pailleret, Vincent Vivier, Mireille Turmine, Isabelle Lefèbvre, Axel Desnoyer, Patrice Sébastien, Mylène Colmar, Imad Arfoui, Isabelle Lisiecki, Anh-Tu Ngo, Sylvie Noinville, Caroline Salzemann, Bruno Mabedene, Ludovic Bellot-Gurlet et Benoît Tremblay.

Je remercie Simon Rano et Salvatore Costanzo avec qui j'ai passé de longue soirée à rédiger (et se plaindre). Je souhaite également remercier tous les doctorants et stagiaires qui ont contribué à égayer la vie du laboratoire et notamment Nour, Béa, Alina, Marie S. et Marie B., Béa, Stéphane, Antoine, Wafaa, Adrien M., Achraf, Jack, Wenchao, Marie-Charlotte, Larbi, Thomas, David, Guillaume ainsi que Farid, Lynda, Karima, Adrien G., Marlène, Romain B. et Romain B., Hela, Cairedine, Dali, Clément et Caroline.

Je remercie ma famille, mes parents et mes amis pour leur soutien tout le long de ces 3 années.

Tables des matières

INTRODUCTION GENERALE	13
1 CHAPITRE I. INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	17
I LES METAUX NOBLES.....	18
I.1 PRESENTATION DES METAUX ETUDIES	18
I.2 PROPRIETES PHYSIQUES SPECIFIQUES	19
I.2.1 <i>Structure cristalline</i>	19
I.2.2 <i>Resistance à la Corrosion</i>	20
I.2.3 <i>Propriétés optiques</i>	21
I.2.4 <i>Conduction thermique et électrique</i>	22
II PASSAGE A LA TAILLE NANOMETRIQUE.....	23
II.1 DES PROPRIETES PARTICULIERES.....	23
II.2 METHODES DE SYNTHESE DE NANOPARTICULES DE METAUX NOBLES	24
II.2.1 <i>Voie micellaire inverse</i>	24
II.2.2 <i>Décomposition organométallique</i>	25
II.2.3 <i>Transfert de phase liquide-liquide</i>	25
II.2.4 <i>Thermolyse</i>	26
II.2.5 <i>Réduction de sel métallique et organométallique</i>	26
II.3 SYNTHESE DE NANOPARTICULES BIMETALLIQUES DE METAUX NOBLES	29
II.3.1 <i>Alliages</i>	29
II.3.2 <i>Cœur-coquille</i>	30
II.3.2.1 Synthèse par co-réduction	31
II.3.2.2 Synthèse par germination	31
III PROPRIETES DES NANOPARTICULES METALLIQUES	32
III.1 PROPRIETES OPTIQUES ET RAMAN.....	32
III.1.1 <i>Propriétés optiques des nanoparticules</i>	32
III.1.1.1 Confinement des électrons au sein d'une nanoparticule	32
III.1.1.1 Plasmon de surface.	33
III.1.2 <i>La diffusion Raman</i>	34
III.1.3 <i>La diffusion Raman exaltée de surface</i>	36
III.1.4 <i>La diffusion Raman résonante de nanoparticules</i>	38
III.2 PROPRIETES DE CONDUCTION.....	40
III.3 APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE SERS	41
IV ORGANISATION 2D ET 3D DES NANOPARTICULES METALLIQUES	42
IV.1 METHODES DE DEPOT : VERS UNE ORGANISATION CONTROLEE.....	42
IV.1.1 <i>Formation d'interface par dépôt sur un mauvais solvant</i>	42
IV.1.1.1 Dépôt de goutte de solution colloïdale sur un substrat solide.....	43
IV.1.1.2 Formation d'interface	43
IV.1.1.3 Immersion du substrat dans la solution colloïdale	43
IV.2 EXEMPLE DE PARAMETRES INFLUENÇANT L'ORGANISATION DES NANOPARTICULES.	44
IV.2.1.1 Influence du solvant	44

IV.2.1.2	Influence de la température et du ligand.....	45
IV.2.1.3	Influence du substrat	45
CHAPITRE II. ORGANISATION DE NANOPARTICULES DE METAUX NOBLES (AU, AG ET CU) :		
PROPRIETES OPTIQUES ET SERS		47
I ORGANISATION 3D DE NANOPARTICULES D'OR, D'ARGENT ET DE CUIVRE.....		49
I.1	NATURE DES NPS ETUDIEES	49
I.2	METHODES DE DEPOT UTILISEES POUR LA FABRICATION DES ORGANISATIONS 3D.....	49
I.3	ÉTUDE DE L'EFFET DE LA METHODE DE DEPOT, DE LA TAILLE DES NPS ET DE LA NATURE DES LIGANDS SUR L'ORGANISATION 3D DES NANOPARTICULES AG, AU ET CU	51
I.3.1	Organisation 3D des NPs $C_{12}SAu_{5nm}$ et $C_{12}SAg_{5nm}$	51
I.3.2	Organisation 3D des NPs $C_{18}NAu_{11nm}$	53
I.3.3	Organisations 3D de NPs $C_{18}NCu_{9nm}$	56
II PROPRIETES OPTIQUES DES ORGANISATIONS 3D DE NPS D'OR, D'ARGENT ET DE CUIVRE		57
II.1	INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DES ASSEMBLAGES 3D SUR LEUR REPONSE OPTIQUE.....	57
II.2	ABSORBANCE DES ORGANISATIONS 3D DE NANOPARTICULES (AU, AG ET CU).....	59
II.2.1	Protocole expérimental.	59
II.2.2	Modélisation	62
II.2.2.1	Modèle de Maxwell Garnett.....	62
II.2.2.2	Prise en compte de l'effet du substrat	63
II.2.3	II.2.3 Etudes des organisations de NPs Au, Ag	64
II.3	ÉTUDE DES PROPRIETES SERS DES ORGANISATIONS 3D DE NANOPARTICULES D'OR, D'ARGENT ET DE CUIVRE .	66
II.3.1	Effet de la nature du métal sur les propriétés SERS	67
II.3.2	Effet de la taille des nanoparticules et de la distance interparticules sur les propriétés SERS	72
II.4	ÉTUDE DE LA PERFORMANCE SERS DES SUPERCRISTAUX VIA L'UTILISATION DE MOLECULES DE REFERENCE EN SERS	74
III CONCLUSION		77
CHAPITRE III. ORGANISATION A 2D DE NANOPARTICULES D'OR POUR COUPLER L'ELECTROCHIMIE AU SERS		
I INTERET DU COUPLAGE ELECTROCHIMIE/RAMAN.....		81
I.1	ÉTAT DE L'ART	82
I.2	OBJECTIFS DE L'ÉTUDE	84
II CARACTERISATION DES ORGANISATIONS ET DES MOLECULES ETUDIEES.....		86
II.1	FABRICATION DE SUBSTRAT SERS 2D	86
II.2	SYSTEMES MOLECULAIRES	88
II.2.1	6,6'-(4-morpholinophenylazanediy) dihexane-1-thiol (MPADT)	88
II.2.2	4-nitrothiophenol (4-NTP)	90
III ELECTROREFLECTANCE		92
III.1	PRINCIPE DE LA MESURE.....	92
III.2	RESULTATS	94
III.3	COMPARAISON AVEC L'ARGENT	95

III.4	CONCLUSION	96
IV	ÉLECTROCHIMIE ET RAMAN	97
IV.1	PREPARATION DU SUBSTRAT	97
IV.2	ÉLECTROCHIMIE SUR LES ORGANISATIONS 2D DE NPS D'OR FONCTIONNALISEES PAR DU MPADT	98
IV.3	ÉLECTROCHIMIE SUR LES ORGANISATIONS 2D DE NPS D'OR FONCTIONNALISEES PAR DU 4TNP	102
IV.3.1	NPs d'or de 11 nm.....	102
IV.3.2	NPs d'or de 6,6 nm.....	105
IV.3.3	NPs d'or de 5,4 nm.....	109
IV.4	4-NTP : CALCUL DU FACTEUR D'EXALTATION	110
IV.4.1	MPADT.....	111
IV.4.2	4-NTP	111
V	CONCLUSION.....	112
	CHAPITRE IV SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DE NPS BI-MÉTALLIQUES	113
I	SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NPS AU@AG	115
I.1	SYNTHÈSE PAR GERMINATION.....	115
I.2	CARACTÉRISATION	117
I.2.1	MET.	117
I.2.2	STEM-HAADF / EELS	121
I.3	PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET VIBRATIONNELLE.....	123
I.3.1	Propriétés optiques	123
I.3.2	Diffusion RAMAN basse fréquence.....	126
I.3.2.1	Modélisation d'un système cœur-coquille bimétallique pour le calcul des fréquences vibrationnelles	127
I.3.2.2	Résultats expérimentaux sur Au@Ag.....	128
II	SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES NPS AG@AU	134
II.1	SYNTHÈSE	134
II.2	CARACTÉRISATION MET	135
II.2.1	Détermination du diamètre moyen des NPs	135
II.3	CARACTÉRISATIONS STEM-HAADF ET EELS.....	136
II.4	PROPRIÉTÉS OPTIQUES.....	137
III	SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES ALLIAGES (CU@AU).....	139
III.1	SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION.....	139
III.1.1	Synthèse	140
III.1.2	Caractérisation par microscopie électronique	141
III.1.2.1	MET	141
III.1.2.2	MEB-SDE.....	141
III.1.2.3	MET haute résolution	142
III.2	PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET VIBRATIONNELLES.....	144
III.2.1	Propriétés optiques	144
III.2.2	Diffusion RAMAN basse fréquence	146
IV	CONCLUSIONS	148

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	149
BIBLIOGRAPHIE	153
ANNEXES	167

Symboles et abréviations

Symboles

Nom	Unités	Signification
$\vec{E}_0$	V.m ⁻¹	champ électrique extérieur
$\vec{F}_L$	N	Force de Lorentz
h_{supra}	nm	épaisseur des supracristaux
$\vec{D}$	V.m ⁻¹	Champ électrique induit
D_{NP}	nm	diamètre des nanoparticules
$\vec{E}$	V.m ⁻¹	champ électrique
$E_{0,laser}$	V.m ⁻¹	norme du champ électrique créé par le laser
E_{loc}	V.m ⁻¹	norme du champ électrique local
G_{SERS}	Ø	facteur d'exaltation SERS global
G_{SP}	Ø	facteur d'exaltation d'un supracristal
G_{chim}	Ø	facteur d'exaltation SERS dû aux effets chimiques
G_{e-mag}	Ø	facteur d'exaltation SERS dû au champ électromagnétique
$I_{0,T}$	Ø	Intensité lumineuse transmise par le substrat
I_{AS}	Ø	Intensité anti-Stokes
I_{Alu}	Ø	Intensité lumineuse réfléchie par l'aluminium
$I_{CS,supra}$	Ø	Intensité de la vibration C-S sur le spectre Raman d'un supracristal
$I_{CS,pur}$	Ø	Intensité de la vibration C-S sur le spectre Raman du produit pur
I_R	Ø	Intensité lumineuse réfléchie par un supracristal
I_T	Ø	Intensité lumineuse transmise par un supracristal
$I_{laser,supra}$	Ø	Intensité du laser pour le spectre Raman d'un supracristal
$I_{laser,pur}$	Ø	Intensité du laser pour le spectre Raman du produit pur
N_C	Ø	nombre de couches de nanoparticules dans un supracristal
N_{SC}	Ø	indice optique du supracristal
N_{Thiol}	Ø	nombre de thiol autour d'une nanoparticule

N_e	m^{-3}	densité d'électron
$N_{thiol,pur}$	$\emptyset$	Nombre de thiol sondé en Raman dans le cas du produit pur
$N_{thiol,supra}$	$\emptyset$	nombre de thiol dans un supracristal
$\vec{P}$	V.m^{-1}	moment dipolaire
S_{laser}	cm^2	surface du faisceau laser
d_{BB}	nm	distance bord à bord entre deux nanoparticules
k_1	$\emptyset$	partie imaginaire de l'indice optique du supracristal
k_B	J.K^{-1}	constante de Boltzmann
m_e	kg	masse de l'électron
n_1	$\emptyset$	partie réelle de l'indice optique du supracristal
$\vec{v}$	m.s^{-1}	vitesse de l'électron
v_F	m.s^{-1}	vitesse de Fermi des électrons dans le métal
$\bar{\alpha}$	$\emptyset$	polarisabilité d'une molécule
α_{Tomlin}	$\emptyset$	terme relatif à l'absorbance d'un supracristal
γ_{Tomlin}	$\emptyset$	terme relatif aux interférences optiques d'un supracristal
δ_H	$\text{MPa}^{1/2}$	paramètre de Hildebrand
ϵ_0	F.m^{-1}	constante diélectrique du vide
ϵ_{NP}	$\emptyset$	constante diélectrique d'une nanoparticule
ϵ_{SC}	$\emptyset$	constante diélectrique d'un supracristal
ϵ_b	$\emptyset$	polarisabilité induite par les électrons
ϵ_e	$\emptyset$	constante diélectrique de l'environnement de la nanoparticule
ϵ_m	$\emptyset$	constante diélectrique du métal
θ_{obs}	rad	angle d'observation de la lumière
λ_{pp}	nm	longueur d'onde de résonance plasmon
ν_0	Hz	fréquence laser
ν_{vib}	Hz	fréquence de la vibration considérée
ω_p	eV	pulsation plasma
A	$\emptyset$	Absorbance

h	J.s	constante de Planck
M	g.mol^{-1}	masse molaire
R	$\emptyset$	Réflectance
T	$\emptyset$	Transmittance
σ_M	S.m^{-1}	conductivité de l'élément M massif
ω_{pp}	eV	pulsation de résonnance plasmon
R	m	rayon d'une nanoparticule
c	m.s^{-1}	vitesse de la lumière
e	C	charge électrique de l'électron
g	$\emptyset$	coefficient caractérisant le mécanisme de collision supplémentaire introduit par réduction de la taille de la nanoparticule
l	s^{-1}	libre parcours moyen des électrons dans le métal
n	$\emptyset$	indice optique
q	$\emptyset$	compacité des nanoparticules au sein du supracristal
t	s	variable temps
Γ	kg.s^{-1}	coefficient de frottement de l'électron
γ	eV	taux de collision électronique intrinsèque
θ	rad	angle de diffraction en SAXRD
λ	nm	longueur d'onde
ω	eV	pulsation du champ électrique
ΔN	m^{-3}	nombre d'électron injectés dans chaque nanoparticule
$C_{eff,s}$	$\mu\text{F.cm}^{-2}$	capacité surfacique effective
a_{app}	m	rayon apparent
ρ	$\Omega.\text{m}$	résistivité du matériau
F	C.mol^{-1}	constante de Faraday

Abréviations

DDT	1-Dodécanethiol
TBAB	Tert-ButylAmine Borane
PPh ₃	Triphénylphosphine
oDCB	ortho-dichloro benzène
C ₁₂ NCu _{9nm}	nanoparticules de cuivre de 10 nm de diamètre habillées de dodecylamine
C ₁₂ SAg _{5.5nm}	nanoparticules d'argent de 5.5 nm de diamètre habillées de dodécanethiol
C ₁₂ SAu _{5.4nm}	nanoparticules d'or de 5.4 nm de diamètre habillées de dodécanethiol
C ₁₈ NAu _{11nm}	nanoparticules d'or de 11 nm de diamètre habillées d'oleylamine
ESM	Électrode au sulfate mercurieux ($E^{\circ} = 0.656 \text{ V vs ESH}$)
SERS	Surface Enhanced Raman Spectroscopy
ESH	Électrode standard à hydrogène

Introduction générale

Les nanoparticules (NPs) constituent la base de la nanotechnologie et trouvent de nombreuses applications dans des domaines très variés tels que la santé, l'environnement, l'électronique, le transport et les produits de consommation et de soins. Afin de remplir ces fonctions, les NPs doivent être synthétisées, passivées pour contrôler leur réactivité chimique, et les stabiliser contre l'agrégation afin d'atteindre les objectifs de performance spécifique. La chimie des nanoparticules métalliques plus spécialement celle des métaux nobles est un domaine en pleine expansion. Ces dernières possèdent en effet des propriétés uniques différentes de celles du matériau massif correspondant. Ces propriétés sont largement influencées par plusieurs paramètres dont les plus importants sont la taille, la forme, et l'environnement local de ces nanoparticules. La taille des NPs peut en effet varier de quelques atomes (clusters) à des objets de plusieurs dizaines de milliers d'atomes. Les NPs peuvent être composées d'un ou de plusieurs constituants métalliques. Leur composition est alors soit homogène (monométallique ou d'alliage) ou bien hétérogène (NPs dites "cœur-coquille"). Les formes des NPs peuvent aussi être extrêmement diverses. Des NPs sous formes de sphères, de cubes, d'étoiles ou encore de bâtonnets ont été reportées dans la littérature.

Les nanoparticules de métaux nobles possèdent une résonance de plasmon de surface localisé (PSLs) résultant de l'oscillation collective des électrons de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique. La résonance plasmon confère à ces nanoparticules un nombre de propriétés optiques uniques. La position et l'intensité des bandes de résonances plasmon dans un spectre d'absorption dépendent de la forme et de la taille des NPs. Ce phénomène s'explique par le fait que les nanoparticules métalliques peuvent absorber une radiation électromagnétique de longueur d'onde plus grande que la taille des particules. Cet effet est notable particulièrement dans la partie visible du spectre d'absorption pour les métaux nobles tels que l'or, l'argent et le cuivre. La résonance des PSL s'accompagne d'une forte exaltation du champ électromagnétique au voisinage de la nanoparticule. C'est grâce à ces phénomènes d'exaltation consécutive à l'excitation des PSL que le SERS a été mis en évidence et s'est imposé comme une technique de pointe pour l'étude de trace de molécules organiques voire la détection de molécule unique. Il a été montré que la forme des nanoparticules influence fortement les gains SERS. Les gains les plus élevés ont été enregistrés pour des objets ayant des singularités telles que pointes, fissures etc. L'assemblage des NPs joue également un rôle important car il permet une exaltation importante et locale du champ électromagnétique dans les interstices entre deux NPs. La préparation de ces nanostructures couplées peut se faire soit par voie chimique soit par voie physique avec l'émergence des techniques de lithographie.

Ces régions (interstices, pointes etc.) hautement localisées où l'on a une exaltation intense du champ électromagnétique, due aux résonances plasmons de surface localisés, sont appelés « points chauds ».

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux nanoparticules d'or, d'argent et de cuivre. De plus, nous avons utilisé l'expertise du laboratoire d'accueil, le MONARIS, sur les synthèses "bottom-up" de NPs habillés de ligands alkyls. Les NPs d'or, d'argent et de cuivre sont ainsi synthétisées par réduction de complexes organométalliques. Elles sont caractérisées par une distribution en taille étroite (inférieure à 10%) et un diamètre faible (entre 5 et 10 nm). Cette faible polydispersité permet aux nanoparticules de s'auto-organiser en ce que l'on nomme des "supercristaux" c'est à dire, des organisations à trois dimensions ordonnées à longue distance. Ces supercristaux ont un intérêt particulier dans le domaine de la plasmonique. En effet, les nanoparticules s'organisent en structures compactes : cubique faces centrées. Cette organisation permet d'avoir une grande densité en NPs, et donc en points chauds. De plus, ces supercristaux sont de taille importante ($> 1\mu\text{m}^2$) ce qui permet d'étudier une surface homogène. Par ailleurs, l'organisation des nanoparticules présente une alternance de zones conductrices (cœur métallique) et isolantes (ligands organiques). Aussi, celles-ci sont également utilisées en nanoélectronique et en électrochimie. Les supercristaux sont donc de bons candidats afin de créer une plateforme pour la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS) couplée à l'électrochimie ce que nous avons exploré pendant cette thèse.

Le chapitre I constitue une introduction générale permettant de définir ce travail de thèse. Nous décrivons tout d'abord les propriétés optiques et de conduction des métaux massifs. Par la suite, plusieurs méthodes de synthèse de NPs monométalliques mais aussi bimétalliques par voie chimique sont relatées. Ensuite, les propriétés optiques liées à la diminution de taille des objets sont expliquées. De plus, les principes de la diffusion Raman (exaltée ou non) ainsi que les propriétés de conduction des NPs sont présentés. Finalement, nous présentons différentes méthodes de dépôts afin d'obtenir des supercristaux ainsi que les paramètres influençant leur formation.

Le chapitre II porte sur l'étude des propriétés optiques et SERS des supercristaux constitués de NPs d'or, d'argent ou de cuivre de 5 à 11 nm de diamètre. Tout d'abord, nous décrivons les différentes méthodes utilisées afin d'obtenir des supercristaux avec les différentes NPs étudiées. Puis nous présentons la morphologie et la cristallinité des supercristaux obtenus par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X aux petits angles. Puis nous décrivons leurs propriétés optiques en fonction de leur épaisseur (déterminée par AFM) et de la nature du métal. Les spectres d'absorbances des supercristaux mesurés à l'aide du microscope confocale couplé au spectromètre Raman sont ensuite comparés aux spectres simulés par un modèle simple basé sur la théorie de Maxwell-Garnett. Nous avons ainsi pu déterminer la profondeur maximale de pénétration pour différentes longueurs d'onde dans la gamme du visible. En parallèle, les spectres Raman ont été enregistrés à différentes longueurs d'onde d'excitation, nous permettant d'observer l'influence de l'épaisseur mais aussi de la longueur d'onde du laser incident sur la réponse SERS des supercristaux. Finalement, nous donnons les facteurs d'exaltation calculés pour des supercristaux constitués de nanoparticules d'or ou d'argent.

Dans le chapitre III, nous étudions la possibilité d'utiliser des NPs d'or afin de pouvoir coupler le SERS à l'électrochimie. En effet, l'électrochimie est une méthode qui permet de détecter de faibles quantités de molécules bien que moins sensible que le SERS et de déclencher des réactions de transfert d'électron grâce au contrôle du potentiel. Dans notre cas, la voltammétrie cyclique a été utilisée afin d'induire une modification de la structure moléculaire de deux molécules. Cette réaction d'oxydoréduction sera suivie par SERS afin de confirmer chaque étape de la réaction en observant les modifications du spectre SERS correspondant. Dans ce cas-ci nous utiliseront non pas des supercristaux mais des monocouches 2D de nanoparticules d'or plus conductrices et présentant un taux de couverture homogène et reproductible.

Le dernier chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation de nanoparticules bimétalliques constituées d'or, d'argent ou de cuivre. Premièrement nous nous sommes intéressés à des nanoparticules de type cœur-coquille avec un cœur d'or et une coquille d'argent (Au@Ag). Nous tirons profit de la synthèse des NPs d'or qui ont une faible polydispersité et nous ajoutons une coquille d'argent afin d'étudier l'influence du couplage or-argent sur la position et notamment sur l'intensité de la bande plasmon avec la variation de l'épaisseur de la coquille. En effet, le but principal de l'ajout d'argent est d'augmenter l'intensité de la bande plasmon et donc l'efficacité SERS des NPs d'or. Deuxièmement, nous avons synthétisé des NPs cœur-coquille Ag@Au. L'argent est connu pour son exaltation du signal Raman plus importante que l'or. L'intérêt de la coquille d'or sera de stabiliser l'argent vis-à-vis de l'oxydation mais aussi de rendre ces NPs éventuellement biocompatibles (dans le cas d'un transfert vers un autre solvant comme l'eau) tout en préservant au mieux les propriétés plasmoniques des NPs d'argent. Finalement, un dernier type de NPs bimétallique constituées d'alliages cuivre-or est étudié. En effet, le cuivre est un matériau plasmonique intéressant de par son coût et sa disponibilité. Cependant, celui-ci est très facilement oxydable ce qui provoque une diminution de l'intensité de la bande plasmon. Cet inconvénient majeur est responsable du fait que ces NPs sont peu utilisées et étudiées contrairement à l'or et l'argent. L'intérêt d'un alliage avec l'or sera de stabiliser le cuivre tout en améliorant ses propriétés plasmoniques. Après la synthèse de ces NPs, celles-ci sont caractérisées par plusieurs méthodes. Les microscopies électroniques à transmission et à balayage (HR-TEM, STEM-HAADF) nous permettent de caractériser localement la structure et la composition chimique des NPs. Ces NPs sont également caractérisées par spectroscopie UV-visible et Raman basse fréquence. Les spectres optiques expérimentaux sont ensuite comparés à ceux simulés à partir de calculs DDA (Discrete Dipole Approximation). Pour les spectres Raman, les fréquences des modes de vibrations observés sont comparées aux fréquences théoriques déterminées à partir d'un modèle cœur coquille ou d'alliage. Ces mesures globales permettent de caractériser l'ensemble de la solution colloïdale.

Enfin, une conclusion générale résume les résultats importants obtenus dans ce travail de thèse et propose un ensemble de perspectives à réaliser à court ou long terme.

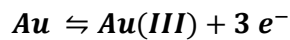
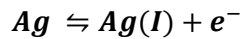
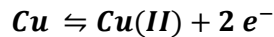
Chapitre I. Introduction bibliographique

I Les métaux nobles

I.1 Présentation des métaux étudiés

Le terme de métal noble date du 14ème siècle et définit un métal qui est non réactif à l'air, résistant à l'oxydation et la corrosion. Communément, la liste est constituée de 8 métaux comprenant le ruthenium (Ru), le rhodium (Rh), palladium (Pd), l'argent (Ag), l'or (Au), l'osmium (Os), l'iridium (Ir) et le platine (Pt). Cette liste peut être étendue au cuivre (Cu), mercure (Hg) (American Geological Institute, 1997) et au rhenium (Re). Une définition plus stricte des métaux nobles, qui possèdent une couche électronique *d* remplie, inclue uniquement le cuivre, l'argent et l'or. Les applications des métaux nobles sont très variées, telles que la bijouterie, la médecine, la mécanique, l'électronique et les nanotechnologies. Dans cette thèse, nous nous intéresserons particulièrement à l'or, à l'argent et au cuivre et à leurs propriétés physiques à l'échelle nanométrique.

En effet, le cuivre, l'argent et l'or sont à la fois des bon conducteurs thermiques et électriques. De plus, ces métaux nobles peuvent s'oxyder sous certaines conditions pour former des cations ou oxydes de plus haut degré d'oxydation selon les réactions suivantes :



La structure électronique externe de ces 3 métaux est du type $(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}ns^1$. A la différence de l'argent et des autres métaux, la coloration du cuivre et de l'or n'est pas d'un gris métallique.

Comme le montre la figure I-1 (Portales, 2001), le passage de l'atome isolé au métal massif s'accompagne d'une évolution de la structure électronique, passant de niveaux discrets d'énergie à une structure de bande. Cela permet d'observer une hybridation des niveaux *ns* et *np*. Il apparaît donc une transition électronique appelée "interbande" qui est à l'origine de la couleur particulière de l'or et du cuivre.

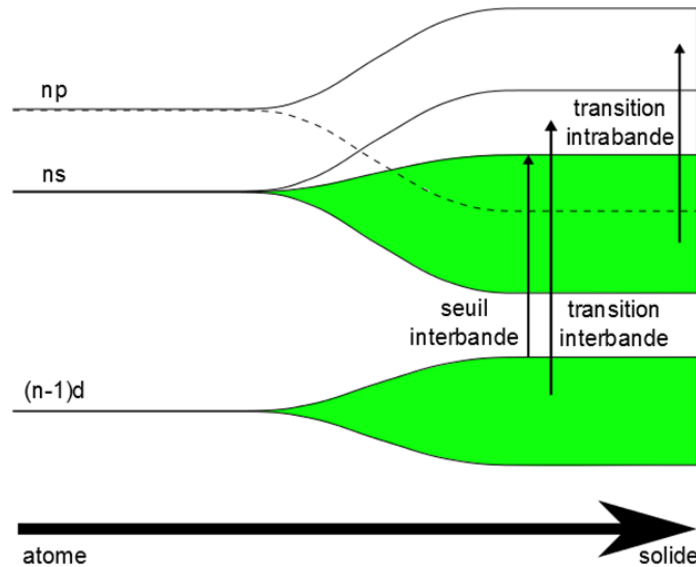


Figure I-1 : Évolution de la structure des métaux nobles, de l'atome isolé au métal massif (Portales, 2001)

Il est à noter que la bande formée par la réunification des bandes ns et np est partiellement vide, elle contient en effet uniquement un seul électron par atome alors que la bande $(n-1)d$ est remplie. Ceci permet d'expliquer en première approche les propriétés de conduction de ces métaux. Sous forme de métal massif, l'or et le cuivre possèdent une transition interbande située dans le visible pour l'or (596 nm soit 2,08 eV), le cuivre (521 nm soit 2,38 eV) et dans le proche ultraviolet pour l'argent (321 nm soit 3,86 eV). (Oates *et al.*, 2011).

Les propriétés électroniques de ces métaux sont directement retranscrites dans l'expression de la constante diélectrique du métal qui peut être calculée par le modèle de Drude (voir paragraphe I.2.3).

I.2 Propriétés physiques spécifiques

I.2.1 Structure cristalline

Les atomes d'or, d'argent ou de cuivre s'empilent dans une structure cristalline cubique faces centrées (cfc) responsable de leur ductilité et malléabilité. Le réseau cfc est construit par un empilement de plan compacts {111}. Partant d'un premier plan "A", le plan suivant "B" peut se positionner au-dessus de la lacune 1 ou 2 (Figure I-2). Dans le cas où le plan supérieur "B" est positionné à l'aplomb des lacunes 2 du plan "A". Le plan supérieur à B peut être placé au niveau des lacunes 1 ou 2 du plan B. Dans un premier cas où le plan est au-dessus de la lacune 2, nous définissons un nouveau plan "C". En répétant ce processus, le plan suivant sera du type "A" et donc la séquence est [...ABCABC...]. Le réseau associé à cet empilement est le réseau cfc. Dans un second cas où le plan supérieur à B est situé sur la lacune 1, le plan est donc de type A, la séquence est donc [...ABAB...]. Cette structure est appelée hexagonale compacte dont le réseau associé est hexagonal primitif (hc).

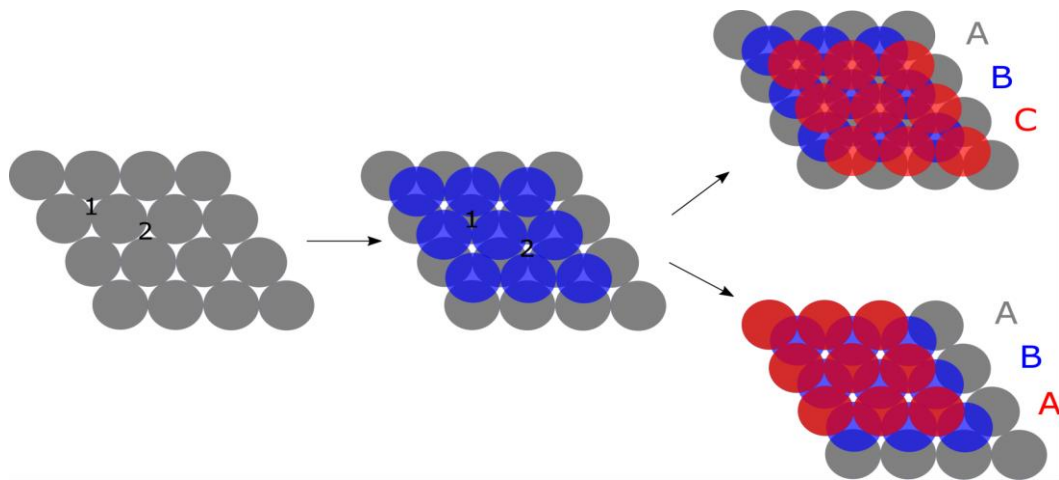


Figure I-2 : Schéma d'empilement de plans compacts définissant le réseau cfc et hc

Nous pouvons donc définir un monocristal comme un empilement sans défaut de plans. Cependant, l'or dans son état naturel est très rarement sous une forme bien cristallisée mais plutôt sous forme d'un agrégat polycristallin. Ces défauts peuvent être intrinsèques, correspondant à un retrait d'un plan, ce qui engendre une séquence du type [...ABCACABC...] ou bien extrinsèque lors d'un ajout d'un plan qui perturbe la séquence, par exemple [...ABCBABC...]. La création d'un défaut demande un coût en énergie libre, l'énergie de faute d'empilement. Parmi les métaux qui cristallisent en réseau cfc, l'or et l'argent sont les matériaux avec les plus faibles valeurs d'énergie d'empilement (Rosengaard and Skriver, 1993).

I.2.2 Résistance à la corrosion

Comme il a été explicité auparavant, le cuivre, l'argent et l'or sont moins sensibles à la corrosion que d'autres mais peuvent être oxydés sous certaines conditions. Nous allons nous intéresser à leurs interactions avec l'oxygène et l'eau ainsi qu'avec les dérivés thiolés. En effet, l'oxygène et l'eau sont présents dans l'air, ce qui nous permettra de mieux appréhender leur stabilité lors des manipulations et les restrictions nécessaires à prendre. Quant aux dérivés thiolés, ceux-ci sont couramment utilisés en tant que ligands pour les nanoparticules.

L'oxygène ne réagit pas avec l'argent ni l'or (Verguin, 1845) au contraire du cuivre qui forme une fine couche d'oxyde à sa surface de composition CuO et Cu₂O. En présence de dérivés soufrés, l'argent forme une couche de Ag₂S et aura tendance à noircir. Le cuivre quant à lui réagit aussi pour former du Cu₂S. L'or a tendance à fixer les sulfures à sa surface formant une liaison forte Au-S^[5,6]. Il peut aussi être coordonné par des amines (Hoft *et al.*, 2007). Cela nous permet de mieux contrôler l'environnement des nanoparticules lors de leurs synthèses ainsi que pour leurs conservations. En effet, les NPs devront être dans des conditions stables afin qu'elles ne s'oxydent pas mais aussi pour éviter la coalescence, pouvant apparaître lors d'un manque de ligand en surface des nanoparticules. Il est aussi à noter que l'or peut être corrodé par l'anion Cl⁻ (Kozin *et al.*, 2005) qui est un ion relativement commun en milieu aqueux.

I.2.3 Propriétés optiques

Afin de pouvoir décrire les propriétés optiques des métaux nobles, nous nous sommes basés sur le modèle de Drude-Sommerfeld (Drude, 1900) qui permet de calculer la constante diélectrique d'un métal. Celui-ci a été adapté de la théorie cinétique de gaz aux électrons des métaux. Un métal est donc considéré comme un réseau de sphères chargées positivement placées dans un gaz d'électron dans lequel se propage une onde électromagnétique. Pour un électron, il apparaît l'équation suivante (I-1), traduction directe du second principe de Newton:

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_L - \Gamma \vec{v} \quad (\text{I-1})$$

où $\vec{v}$ est la vitesse de l'électron, m_e sa masse, $\vec{F}_L$ la force de Lorentz appliquée à cet électron et $\Gamma \vec{v}$ la force de frottement que subit l'électron. Il est possible de définir à partir de cette équation le coefficient de conduction électronique d'un élément M, σ_m , à partir du coefficient de frottement Γ :

$$\sigma_m = \frac{N_e e^2}{\Gamma} \quad (\text{I-2})$$

Avec N_e la densité volumique d'électron et e la charge électronique. La constante diélectrique du métal ε_m est définie comme la grandeur qui caractérise la réponse d'un milieu à un champ électrique $\vec{E}$. Cette grandeur dépend de la fréquence du champ électrique et est reliée au champ électrique induit $\vec{D}$ par la relation suivante:

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_m(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (\text{I-3})$$

Dans le cas d'un métal constitué d'atome de valence avec un seul électron dans la couche de valence, il est possible de montrer que :

$$\varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (\text{I-4})$$

Avec ω la pulsation considérée, $\omega_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{m_{eff} \epsilon_0}}$ étant la pulsation plasma, $\gamma = v_f / l$ est le taux de collision électronique intrinsèque, l le libre parcours moyen, m_{eff} la masse effective de l'électron, ϵ_0 la constante diélectrique du vide et v_f la vitesse de Fermi.

Les propriétés optiques des métaux peuvent être appréhendées à l'aide de leur constante diélectrique. Celle-ci varie en fonction de la pulsation optique considérée et possède une partie réelle et imaginaire. Ce modèle est cependant adapté aux métaux alcalins, il faut donc tenir compte de l'influence des électrons situés dans les couches internes dans les autres métaux. Afin de tenir compte de cet effet dans le cas de l'or, l'argent et le cuivre, il faut rajouter une contribution de la partie réelle de la permittivité diélectrique pour des énergies inférieures à celle de la première transition interbande. L'expression de la permittivité diélectrique devient donc :

$$\epsilon_m(\omega) = \epsilon_b - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (I-5)$$

I.2.4 Conduction thermique et électrique

Les métaux nobles possèdent une structure électronique dont la bande externe (n-1)d est riche en électron et la bande ns à demi-remplie. Cette bande ns est superposée avec la bande np pour former un bande hybridée sp remplie au 1/8ème. Par conséquent, les électrons de la bande sp ont accès à une bande quasi vide et vont donc pouvoir se délocaliser sur l'ensemble des atomes formant le solide. On parle alors de gaz d'électrons assurant la conduction au sein du métal. L'or, l'argent et le cuivre sont ainsi de bons conducteurs électriques. Ils présentent également une conductivité thermique élevée. (Tableau I-1)

	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Conductivité électrique (S.m ⁻¹)
Cuivre	401	60x10 ⁶
Argent	429	63x10 ⁶
Or	317	45x10 ⁶

Tableau I-1 : Résumé des valeurs des conductivités thermiques et électriques du cuivre, de l'argent et de l'or

II Passage à la taille nanométrique

II.1 Des propriétés particulières

Nous venons donc de voir que l'assemblage d'atomes isolés pour former un solide permet d'observer des propriétés particulières. Pour des nanoparticules qui sont des objets à mi-chemin entre l'atome isolé et le solide, on peut s'attendre également à des propriétés spécifiques. Si les niveaux d'énergie sont bien définis dans le cas d'un atome isolé ou d'un solide (Figure I-1) ce n'est plus cas quand il s'agit d'un ensemble d'atomes se situant entre ces deux cas. Les nanoparticules (NPs) sont en effet composées d'un nombre relativement faible d'atomes pour des dimensions comprises entre 1 et 20 nm. Par exemple pour une nanoparticule d'or de 10 nm de diamètre et de structure cfc, on calcul un nombre d'atomes égale à 5×10^4 atomes. En plus, des propriétés quantiques spécifiques cette taille nanométrique confère aux particules des propriétés particulières (optiques, catalytiques) résultant de la modification du rapport surface sur volume. Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux propriétés optiques des NPs d'or, d'argent ou de cuivre.

L'un des exemples les plus connus d'utilisation des propriétés optiques fascinantes des nanoparticules métalliques est la coupe de Lycurgue (Figure I-3), datant du IV^{ème} siècle av. J.-C. Cette coupe est constituée d'un verre particulier, appelé rubis doré. Sur la figure I-3, nous pouvons observer en réflexion que la coupe est opaque et verte tandis qu'en transmission, celle-ci apparaît comme rouge et translucide. Cet effet est dû à l'inclusion de nanoparticules en alliage d'or et d'argent dans le verre (Mangin, 2010) Ces propriétés optiques spécifiques aux objets de taille nanométrique font l'objet d'une thématique scientifique en plein essor ces dernières années, relatives aux interactions entre la lumière et le métal nanostructuré, appelée la plasmonique.



Figure I-3 : La coupe de Lycurgue vue (gauche) en réflexion et (droite) transmission

Avant de décrire plus en détail les propriétés optiques associées aux nanoparticules d'or, d'argent ou de cuivre, nous allons donner un aperçu des méthodes de synthèses existantes pour ces particules et présenter notre choix de méthode de synthèse.

II.2 Méthodes de synthèse de nanoparticules de métaux nobles

Les méthodes de synthèse des nanoparticules peuvent être divisées en 2 catégories : "top-down" et "bottom-up".

La méthode "top-down" est une approche physique qui consiste, à partir d'un matériau macroscopique, à fabriquer des objets de taille nanométrique. Un exemple de méthode courante est la lithographie par faisceau (électrons, rayon X ou laser). Cela consiste à illuminer un objet constitué d'un matériau, sur lequel un masque, résistant au faisceau a été déposé. Après divers traitements, une nanostructure est obtenue telle que des nanoplots (Betelu *et al.*, 2016) ou bien des nanoparticules (Merk *et al.*, 2013). Cela permet d'obtenir des substrats dont la surface est contrôlée et reproductible. Cependant, la lithographie est limitée par la distance inter-objet où il est très difficile de la réduire à des distances de quelques nanomètres. De plus cette technique est onéreuse, en particulier en lithographie haute résolution.

La méthode "bottom-up", quant à elle, est une approche chimique. Les conditions expérimentales sont très variées, permettant d'obtenir une vaste gamme de formes et de tailles. Nous pouvons noter certains points communs à ces synthèses qui sont en phase liquide avec l'utilisation d'un précurseur métallique, d'un agent réducteur et d'un agent stabilisant.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous intéressons plus particulièrement aux méthodes dites « bottom-up ». Dans l'ensemble, ces synthèses par voie chimique, sont basées sur un contrôle de la cinétique de la réaction en modifiant les conditions de synthèses (températures, temps de réaction, quantités de réactifs) afin d'obtenir des nanoparticules avec une faible distribution de taille et de forme contrôlée. En effet, la distribution de taille a un effet important sur la capacité des nanoparticules à s'auto-organiser pour former des assemblages 2D ou 3D (Lalatonne *et al.*, 2004).

En tirant partie du savoir-faire du MONARIS, nous avons donc choisi une méthode de synthèse "bottom-up" basée sur la réduction de sels organométalliques afin de fabriquer des nanoparticules d'or, d'argent et de cuivre de taille et de forme contrôlées.

Avant de détailler le principe de cette synthèse, nous allons présenter les principales méthodes de synthèses reportées dans la littérature pour les nanoparticules d'or, d'argent et de cuivre.

II.2.1 Voie micellaire inverse

Cette voie de synthèse utilise des micelles inverses, c'est-à-dire des gouttelettes d'eau stabilisées par un tensioactif. Un exemple usuel est le dioctyl sulfocinate de sodium dans un solvant organique. Ces micelles inverses sont donc utilisées en tant que micro-réacteur pour la synthèse de nanoparticules.

Le principe de la synthèse est donc d'ajouter à une solution micellaire contenant le sel métallique une solution aqueuse ou micellaire contenant l'agent réducteur. Au cours de la réaction, les différentes micelles vont s'échanger permettant la mise en contact des réactifs et donc la formation de nanoparticules. Un agent stabilisant est ensuite ajouté afin de stabiliser les nanoparticules lors de l'étape d'extraction. Il est possible de contrôler la taille des nanoparticules en jouant sur la taille des micelles inverses via le rapport de la concentration en eau sur la concentration en tensioactif. Après extraction des nanoparticules et redispersion dans un bon solvant, une sélection en taille par ajout d'un mauvais solvant peut être réalisée.

Par cette méthode, des nanoparticules d'or (Salzemann *et al.*, 2010; Wilcoxon *et al.*, 1993), d'argent (Courty *et al.*, 2002; Petit and Pileni, 1997), de cobalt (Petit and Pileni, 1997) et de cuivre (Lisiecki and Pileni, 1993) ont pu être obtenues. Les alcanethiols (dodécaneethiols ou decaneethiols) pour l'or et l'argent sont généralement utilisés comme ligands, pour le cobalt l'acide laurique est utilisé et enfin pour le cuivre, les nanoparticules n'ont pas pu être extraites des micelles jusqu'à présent. Les distributions de tailles obtenues sont entre 10 et 13%.

II.2.2 Décomposition organométallique

La synthèse par décomposition organométallique a été développée par Chaudret *et al* à partir de leur synthèse de complexes dihydrogénés (Chaudret and Poilblanc, 1985). Cette synthèse est basée sur la décomposition d'un précurseur organométallique dans des conditions douces, la température étant inférieure à 150°C et la pression variant de 1 à 3 bars. Cette synthèse est réalisée sous atmosphère réductrice (H₂ ou CO) en présence d'agents stabilisants (polymères, thiols, amines, phosphines). Le précurseur après avoir perdu ses ligands va libérer des atomes métalliques qui vont conduire à la formation de nanoparticules. Il a par exemple été utilisé un précurseur oléfinique, permettant la formation in-situ du ligand par la réduction de l'oléfine par le dihydrogène en alcane (Chaudret, 2005). L'avantage de l'utilisation de gaz comme réducteur est de s'affranchir de la présence de sous-produits de réactions difficiles à éliminer. De nombreux types de nanoparticules monométalliques ont été obtenus par cette méthode de synthèse de NPs monométallique (Fe, Co, Ni; Ru, Cu, Ag, Au,...) ainsi que bimétallique (Pd-Cu, Ru-Pt, Co-Ru (Chaudret, 2005; Philippot and Chaudret, 2003). La taille des nanoparticules est contrôlée en modifiant les concentrations relatives des réactifs, la température, la pression et par la nature des ligands.

II.2.3 Transfert de phase liquide-liquide

La synthèse de nanoparticules par transfert de phase liquide-liquide a tout d'abord été développée pour la fabrication de nanoparticules d'or dans les années 90 (Brust *et al.*, 1994). Pour cela, deux phases sont utilisées : la phase aqueuse contenant un sel d'or (HAuCl₄) solubilisé et une phase organique (toluène) contenant l'agent stabilisant (ici, le 1-dodécaneethiol) et le réducteur (NaBH₄). L'acide chloraurique va réagir avec le tétrahydruroborate de sodium, en présence de bromure de tetraoctylammonium qui joue le rôle de catalyseur de transfert de phase. Le bromure de tetraoctylammonium ne se lie pas très fortement à la surface de l'or et c'est l'utilisation de thiols, et notamment d'alcanethiols qui permet de prévenir l'aggrégation et d'obtenir des solutions colloïdales stables.

Le diamètre moyen des nanoparticules formées varie entre 1 à 5 nm. Il est important de noter que cette synthèse est réalisée en une étape. Depuis, de nombreux travaux ont été réalisés à partir du travail de Brust *et al.* sur d'autres métaux. Par exemple, des nanoparticules de cuivre (Kanninen *et al.*, 2008) et d'argent (Korgel and Fitzmaurice, 1998) ont été synthétisées. Les nanoparticules de cuivre habillées par de l'acide laurique ont une taille de $3,3 \pm 0,7$ nm tandis que les celles d'argent obtenues par Fitzmaurice et son équipe ont un diamètre moyen compris entre 5 et 8 nm avec une polydispersité inférieure à 10%. Cette méthode de synthèse a été aussi adaptée pour d'autres métaux, par exemple, le platine (Wikander *et al.*, 2006) ou des alliages cobalt-platine (Demortiere and Petit, 2007).

II.2.4 Thermolyse

A l'inverse des travaux réalisés par Chaudret, la thermolyse est basée sur la décomposition d'un précurseur métallique à haute température (150°C à 300°C). Cela nécessite pour cela l'utilisation d'un solvant à haut point d'ébullition. De plus, il est nécessaire de réaliser la synthèse en présence d'agent stabilisant et de se placer sous atmosphère inerte pour stabiliser les nanoparticules. Afin d'isoler les nanoparticules du milieu réactionnel, un solvant polaire est ajouté en fin de synthèse afin de faire précipiter les nanoparticules. Elles sont ensuite redispersées dans un bon solvant.

De cette manière, l'équipe de Hambrock (Hambrock *et al.*, 2002) a synthétisé des nanoparticules de cuivre de 7,5 nm avec une faible polydispersité en taille. Pour cela, ils ont injecté une solution de complexe de cuivre dans une solution d'hexadecylamine qui sert à la fois de solvant et d'agent stabilisant, sous atmosphère inerte, à 300°C. Après 30 min de synthèse à 225°C, les nanoparticules obtenues sont isolées du milieu réactionnel en ajoutant du méthanol. Selon le même principe, des nanoparticules de cobalt de diamètre compris entre 8 nm et 200 nm (Shao *et al.*, 2006), d'or d'un diamètre de 26 nm avec une distribution de taille de 77% (Nakamoto *et al.*, 2002) ou bien d'argent de diamètre variant de 4 à 7 nm (Navaladian *et al.*, 2007) ont été obtenues.

II.2.5 Réduction de sel métallique et organométallique

Historiquement, la première synthèse par réduction d'un sel métallique a été réalisée en 1857 par Faraday (Faraday, 1857). Il a réduit un sel d'or (HAuCl_4) par une solution de phosphore dans du disulfure de carbone. Il a ensuite obtenu une solution colloïdale stable de nanoparticules de 6 nm de diamètre. En 1951, l'équipe de Turkevich a réduit une solution de HAuCl_4 par du citrate de sodium en milieu aqueux afin d'obtenir des nanoparticules d'or de 20 nm avec une polydispersité de 12,5 % (Turkevich *et al.*, 1951). Des nanoparticules d'argent d'un diamètre allant de 60 à 200 nm ont été obtenue par réduction d' AgNO_3 par du citrate de sodium (Pillai and Kamat, 2004).

Par la suite, des réductions de sels organométalliques ont été développées. Un sel d'or AuClPPh_3 a été réduit par du tert-butyl amine borane (TBAB) en présence de thiols dans du benzène (Zheng *et al.*, 2006) afin d'obtenir des nanoparticules de taille contrôlée et avec une faible distribution de taille ($< 8\%$) (Goubet *et al.*, 2011). Cette synthèse a aussi été utilisée dans la fabrication de nanoparticules d'argent de 8 nm à 20 nm (Tang and Ouyang, 2007) avec une faible polydispersité ($< 5\%$). Pour cela, un sel d'argent $\text{RAg(PPh}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) est réduit par l'oleylamine qui joue aussi le rôle d'agent stabilisant, dans de l'ortho-dichlorobenzène (oDCB).

Une synthèse de nanoparticules d'argent a été développée au MONARIS par A. Andrieux (Andrieux-Ledier, 2013) Pour cela, un sel organométallique $\text{RAg}(\text{PPh}_3)_n$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou NO_3 et $n = 1$ ou 3) est réduit par du TBAB dans de l'oDCB. Les nanoparticules obtenues ont un diamètre variant de 2,5 à 7 nm en fonction du thiol utilisé ($\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{S}$ avec $x=10, 12$ ou 14). Une sélection en taille est ensuite réalisée afin d'obtenir une faible polydispersité (inférieure à 8 % pour des tailles comprises entre 3,4 et 7 nm et à 15% pour un diamètre de 2,5 nm). Une synthèse de nanoparticules de cuivre a été développée par M. Aissa au laboratoire MONARIS (Ben Aissa *et al.*, 2015). La synthèse repose sur la réduction d'un précurseur organométallique $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$ par du TBAB en présence de dodecylamine (DDA) dans du toluène. Les nanoparticules obtenues ont un diamètre moyen de 11 nm avec une polydispersité de 6%. Il est à noter qu'un changement de ligand est possible en ajoutant de l'acide oléique afin de stabiliser les nanoparticules. L'utilisation de l'oleylamine à la place de la dodecylamine a permis également d'obtenir des nanoparticules de cuivres de différentes formes (triangles, nanodisques et nano bâton).

Ce sont ces dernières méthodes de synthèse de nanoparticules d'argent, d'or ou de cuivre développées au laboratoire MONARIS que nous avons utilisées dans ce travail de thèse. L'intérêt de ces méthodes est l'obtention de nanoparticules caractérisées par une faible distribution de taille (<10%) ce qui permet leur organisation sur longue distance.

Dans le tableau suivant (Tableau I-2), nous avons résumé la nature des ligands, la taille des nanoparticules étudiées ainsi que la longueur d'onde du maximum de résonance plasmon associée (Figure I-5) et enfin les dénominations utilisées pour les différentes nanoparticules synthétisées dans mon travail de thèse.

Métal	Diamètre (nm)	Ligands	λ_{max} (nm)	Dénomination
Argent	$5,1 \pm 0,4$	dodécanethiol	440	$\text{C}_{12}\text{SAg}_{5\text{nm}}$
Or	$5,3 \pm 0,3$	dodécanethiol	520	$\text{C}_{12}\text{SAu}_{5\text{nm}}$
	$11,5 \pm 0,8$	oleylamine	530	$\text{C}_{18}\text{NAu}_{11\text{nm}}$
Cuivre	$8,5 \pm 0,8$	dodecylamine/ (acide oleique)	560	$\text{C}_{12}\text{NCu}_{9\text{nm}}$

Tableau I-2 : Liste des nanoparticules utilisées durant cette thèse et leurs caractéristiques (diamètre, ligands, maximum de la résonance plasmon et dénomination). Les références des protocoles de synthèses pour le cuivre, l'argent et l'or 5 nm et 11 nm sont respectivement (Andrieux-Ledier, 2013; Ben Aissa *et al.*, 2015; Goubet *et al.*, 2015, 2011).

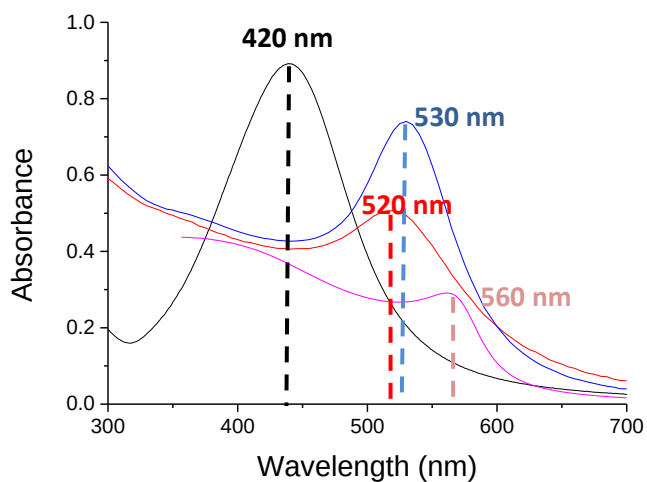


Figure I-4 : Spectres UV-visible de nanoparticules $C_{12}NCu_{9nm}$ (rose), $C_{12}SAu_{5nm}$ (rouge), $C_{18}NAu_{11nm}$ (bleu) dispersés dans du toluène et $C_{12}SAg_{5nm}$ (noir) dispersées dans de l'hexane

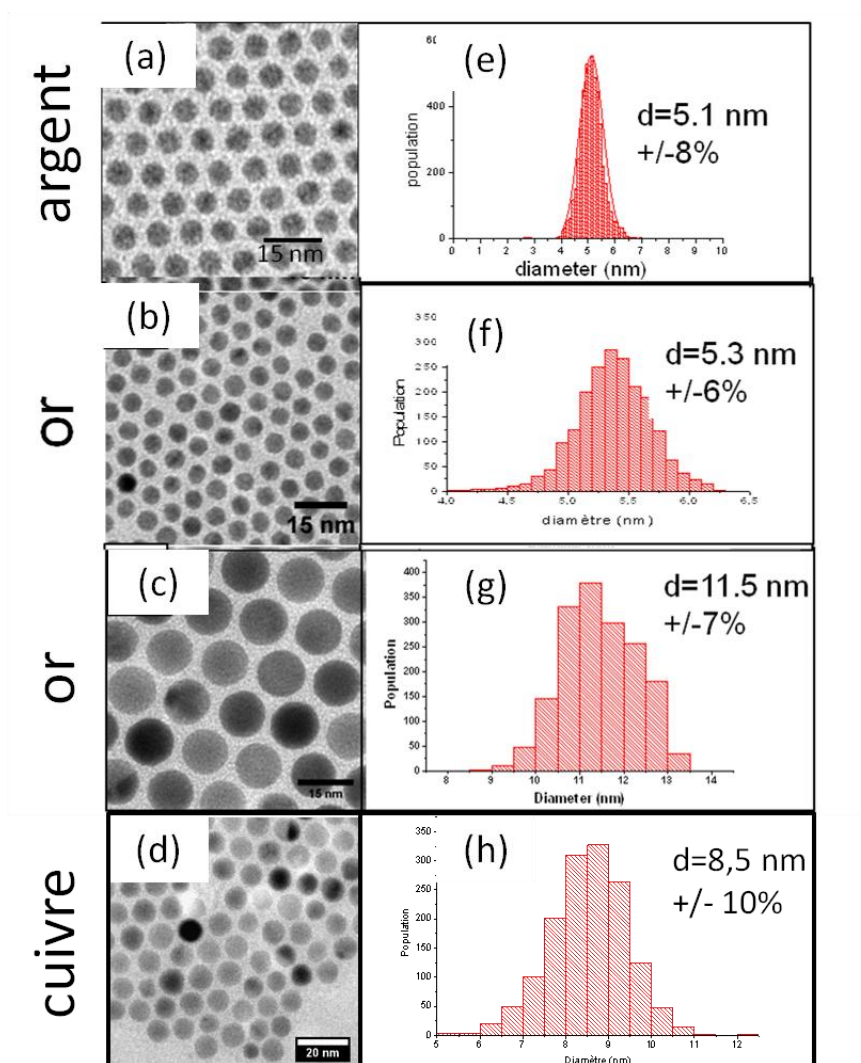


Figure I-5; ((a)-(d)) Clichés MET des NPs correspondantes et ((e)-(h)) histogrammes de tailles correspondant.

II.3 Synthèse de nanoparticules bimétalliques de métaux nobles

Les NPs bimétalliques peuvent être divisées en 2 grandes catégories, les alliages ainsi que les cœur-coquille. Ces NPs bimétalliques possèdent des propriétés chimiques, physiques et électriques qui n'apparaissent pas forcément dans le matériau massif (Mulvaney, 1996). De plus, celles-ci, comme pour les NPs monométalliques, présentent des propriétés liées à leur taille, telles que les propriétés optiques et spectroscopiques (SERS) que nous détaillerons au chapitre IV, et peuvent s'autoassembler en structure 3D. Ces NPs bimétalliques ont fait l'objet d'un intérêt grandissant, en particulier, dans la catalyse mais aussi dans le développement de substrats SERS. L'intérêt de ces systèmes bimétalliques est donc de tirer avantages des diverses propriétés de catalyse et plasmonique de différents matériaux. L'étude des propriétés des nanoparticules cœur-coquilles Au@Ag, Ag@Au et d'alliages Cu-Au fait l'objet du chapitre IV de mon manuscrit.

II.3.1 Alliages

De nombreux travaux ont été réalisés sur les alliages. Dans cette partie, nous nous intéresserons en particulier aux alliages de cuivre, d'argent ou d'or. Par exemple, des alliages tels qu'Au-Pd ou Au-Pt ont été étudiés dans la littérature (Schmid *et al.*, 1991). En effet, ces alliages tirent de l'avantage de la faible réactivité de l'or avec la grande sélectivité des métaux de catalyse, ici, Pd ou Pt. Ces alliages ont été utilisés pour l'hydrogénation d'alcènes (Toshima *et al.*, 1993) ou bien pour la cyclisation d'acétylène (Schmid *et al.*, 1991). Des alliages Au-Pd ont aussi été utilisés pour l'électro-oxydation du glucose pour des applications dans l'énergie (Habrioux *et al.*, 2007). Pour des alliages cuivre-or, ceux-ci ont été utilisés en tant que catalyseurs pour, par exemple, l'oxydation du monoxyde de carbone (Zhu *et al.*, 2006). Zhu *et al.* ont utilisés des nanotubes de Au/TiO₂, avec l'or ajouté par dépôt-précipitation, modifiés par du cuivre via calcination de nitrate de cuivre. Le catalyseur, ainsi obtenu, AuCu/TiO₂ a montré une conversion totale du CO à une température (70°C) plus faible que sa contrepartie Au/TiO₂ (170°C). Les alliages Cu-Au ont aussi été utilisés dans l'époxydation du propène (Chimentão *et al.*, 2007) où le catalyseur Au_xCu_y/TiO₂ a montré une sélectivité plus importante que les catalyseurs monométalliques tels que Au/TiO₂ ou Cu/TiO₂. D'autres alliages ont été étudiés tels que l'alliage Au-Ag notamment dans le domaine de la plasmonique. Ces 2 métaux se sont imposés en tant que référence dans le domaine du SERS. Il est connu que les NPs d'argent fournissent une plus grande exaltation que les NPs d'or mais celles-ci ne sont pas aussi stables dans un environnement biologique notamment de par l'oxydation de surface. L'utilisation d'un alliage suscite donc un intérêt à tirer parti des différentes propriétés de l'or et de l'argent dans la fabrication de substrats SERS (Khaywah *et al.*, 2015). L'efficacité SERS de nanoparticules bimétallique Au-Ag, dont la taille varie de 8 nm à 17 nm, a été calculée sur du 2,4,6-trinitrotoluène (Yang *et al.*, 2009). En se basant sur la bande de vibration symétrique de la fonction NO₂, le facteur d'exaltation calculé est de l'ordre de 10¹¹.

II.3.2 Cœur-coquille

Les NPs cœur-coquille sont, comme leur nom l'indique, composé de 2 ou plusieurs matériaux. Les matériaux utilisables pour le cœur, ainsi que pour la coquille, peuvent être organiques ou inorganiques (inorganique/inorganique, inorganique/organique, organique/inorganique et organique/organique). Le choix des matériaux et particulièrement celui de la coquille dépendront notamment de l'application finale des NPs. Il existe plusieurs types de NPs cœur-coquille (Figure I-6) et les plus communes sont les cœur-coquille sphériques avec un cœur recouvert d'une coquille d'un différent matériau (Figure I-6(a)).

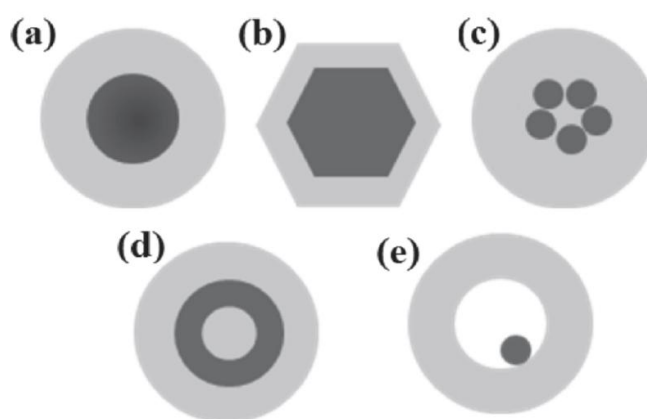


Figure I-6 : Schéma de différents types de nanoparticules "cœur-coquille" : (a) sphérique; (b) hexagonal; (c) multiple cœurs recouverts d'une couche unique; (d) "nanomatryushka" et (e) cœur mobile dans une coquille creuse. Figure reproduite de Chaudhuri et al. (Ghosh Chaudhuri and Paria, 2012)

Ainsi, en fonction des matériaux choisis, le champ d'application des NPs bimétalliques est très large. Une des applications possible est dans le domaine biomédical. Les NPs cœur-coquille peuvent être utilisées en tant que vecteur pour l'administration de médicament ainsi que pour du ciblage spécifique. Par exemple, des NPs d'oxyde de fer (Fe_3O_4 @couche organique) habillées de dendrimères (acide folique) ont été utilisées pour cibler et détecter des cellules cancéreuses (Landmark *et al.*, 2008). Les NPs cœur-coquille sont aussi très utilisées, comme dans le cas des alliages, pour la catalyse notamment de part les propriétés catalytiques du Pd utilisé alors comme coquille. L'or et l'argent sont les métaux de référence dans le domaine de la plasmonique. L'équipe de Yang ont aussi synthétisé des cœur-coquilles Ag@Au avec différentes tailles de cœur et d'épaisseur de couche en modifiant le ratio $\text{Au}^{\text{III}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ dans leur synthèse (Yang *et al.*, 2009) et ont déterminé un facteur d'exaltation de l'ordre de 10^{12} sur le trinitrotoluène.

Dans la littérature, plusieurs méthodes pour synthétiser des NPs bimétalliques existent. De manière générale, les synthèses sont soit par voie chimique, telle que la co-réduction d'ions métalliques, qui est une réaction en 1 étape, soit par voie physique, telle que la radiolyse où une solution d'ion métallique est illuminée par un faisceau de rayon à haute énergie. Comme pour les nanoparticules monométalliques, nous nous intéresserons dans ce travail uniquement aux méthodes par voie chimique.

II.3.2.1 Synthèse par co-réduction

La synthèse par co-réduction est la réduction simultanée de plusieurs ions métalliques en solution en 1 seule étape. De cette manière, des NPs d'alliages ont été synthétisées (Cable and Schaak, 2005) avec des couples de métaux divers tels que M-Sn (avec M= Ag, Au, Cu, Co, etc.) ou Pt-M' (M'=Bi, Pb, Sb, Sn). Les nanoparticules M-Sn obtenues ont un diamètre moyen allant de 5 à 50 nm tandis que les NPs Pt-M' ont un diamètre de 10 à 100 nm.

Il a cependant été remarqué que dans certaines conditions de températures et ratio, des phases métalliques pures apparaissent dans les NPs bimétalliques. De la même manière, des NPs d'alliage Ag-Au avec un ratio de 67%/33% respectivement, ont été synthétisé (Li *et al.*, 2013) avec un diamètre moyen allant de 120 à 160 nm en faisant varier le ratio Ag(I)/Au(III). Cependant, il est aussi possible d'obtenir des cœur-coquilles Ag@Au en théorie. En effet, si les 2 métaux ont un potentiel redox différent, celui de potentiel le plus haut aura tendance à se réduire en premier lors de la co-réduction (Samal *et al.*, 2013). Dans le cas de NPs bimétalliques Au-Ag, l'or se réduira avant l'argent formant des cœur-coquilles ou des mélanges hétérogènes. Mais il est possible, d'empêcher cette réduction en 2 temps en modifiant la vitesse de nucléation, via la température et le ratio d'ions (C. Wang *et al.*, 2009).

II.3.2.2 Synthèse par germination

La synthèse par germination est bien adaptée pour la fabrication de NPs bimétalliques cœur-coquille ou hétérostructurées. Tout d'abord, le germe est synthétisé via les nombreuses méthodes existantes (voir II-2). Par la suite, un second métal sera déposé de manière uniforme sur le germe préformé, formant une structure cœur-coquille. La structure, la forme et la taille des germes ont un impact important sur la nucléation et la germination du second métal. Dans cette méthode, il est donc nécessaire de contrôler les paramètres cinétiques afin d'obtenir les NPs de structure voulue. En effet, dans le cas de NPs Pd-Au (Lim *et al.*, 2010), le choix du réducteur influencera la structure finale de la NPs : des cœur-coquilles seront obtenus avec de l'acide L-ascorbique en tant que réducteur tandis que l'utilisation d'acide citrique formera des dimères Pd-Au.

La morphologie des NPs peut aussi être contrôlée via l'épaisseur de la coquille. Des nanoparticules cœur-coquilles Ag@Au (Srnová-Šloufová *et al.*, 2000) ont été étudiées et caractérisées. Lorsque l'épaisseur de la coquille d'or augmente (allant de 0,2 à 6 nm pour un cœur d'argent de 10 nm), les NPs vont devenir de plus en plus facettées (triangle, hexagone). Cependant la synthèse par germination n'est pas uniquement limité à la fabrication de NPs cœur-coquilles ou hétérostructurées. Des NPs d'alliage Cu-Au et Cu₃Au ont été synthétisées (Chen *et al.*, 2010) par procédé galvanique en faisant réagir des NPs d'or avec un sel de cuivre (Cu(CH₃COO)₂) en présence d'acide oléique et de tri-n-octylamine.

Il est à noter que la méthode de germination peut être utilisée également afin d'augmenter le diamètre de nanoparticules monométalliques (Goubet *et al.*, 2015).

Pour augmenter la taille de nanoparticules d'or, un complexe $[\text{Au}(\text{OLA})_n]$ est formé à partir de la dissolution d'un sel d'or (HAuCl_4) dans de l'oleylamine pure. En ajoutant un certain volume de ce complexe à une solution de germe de nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre chauffée à une température de 90°C , une augmentation du diamètre moyen des nanoparticules est observée avec une conservation de la polydispersité initiale. Il est possible de contrôler la taille finale des nanoparticules en variant le volume de complexe ajouté. Des nanoparticules d'or jusqu'à 13 nm de diamètre peuvent ainsi être obtenues. Cette méthode de germination a été utilisée dans ce travail de thèse pour la synthèse des nanoparticules d'or de 11,5 nm de diamètre (Tableau I-2)

III Propriétés des nanoparticules métalliques

III.1 Propriétés optiques et Raman

III.1.1 Propriétés optiques des nanoparticules

III.1.1.1 Confinement des électrons au sein d'une nanoparticule

Le libre parcours moyen des électrons dans une nanoparticule métallique sphérique devient du même ordre de grandeur que son diamètre (Ashcroft and Mermin, 2002). Ce libre parcours moyen est de 42, 56 et 42 nm pour le cuivre, l'argent et l'or respectivement. Il est donc nécessaire d'ajuster le mode de Drude-Sommerfield afin de prendre en compte le confinement des électrons au sein d'une nanoparticule. Pour un rayon R d'une nanoparticule constitué d'un métal de libre parcours moyen l , le taux de collision intrinsèque γ peut alors s'écrire sous la forme (Kreibig and Genzel, 1985) :

$$\gamma_r = \frac{v_f}{l} + g \frac{v_f}{R} \quad (\text{I-6})$$

Le coefficient g adimensionnel est un paramètre phénomologique caractérisant le mécanisme de collision supplémentaire introduit par réduction de la taille de la nanoparticule liée à son environnement (ligands, solvant,...). Sa valeur peut être comprise entre la dixième d'unité et quelques unités (Marhaba, 2001).

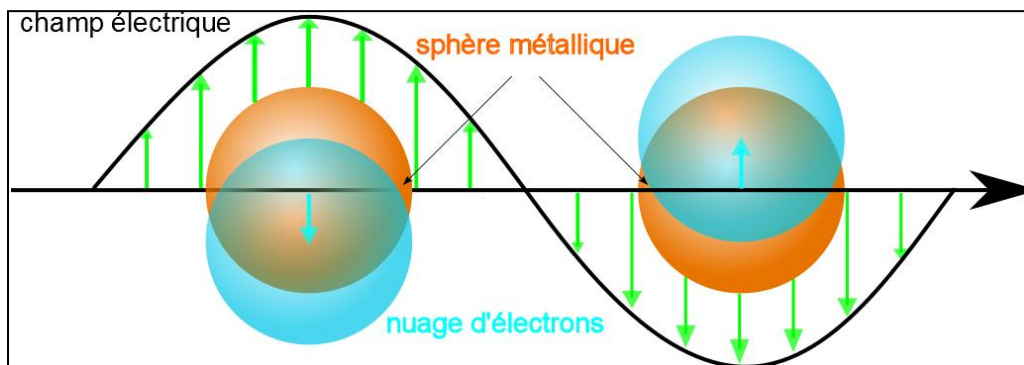


Figure I-7 : Schéma de l'oscillation du nuage d'électron d'une sphère métallique sous l'effet d'un champ électrique.

III.1.1.1 Plasmon de surface.

D'après la théorie de Mie (Mie, 1908), plusieurs phénomènes sont possibles lorsqu'une onde lumineuse interagit avec une nanoparticule. Celle-ci peut être absorbée et réémise sous la forme de chaleur ou bien être diffusée dans toutes les directions. Elle peut être aussi transmise à travers la nanoparticule (Jain *et al.*, 2007). Dans nos études, nous allons nous intéresser à des longueurs d'ondes visibles, comprises entre 400 et 800 nm. Nous pouvons donc considérer que le champ électromagnétique ressenti par la nanoparticule (diamètre maximal de 100 nm) comme étant uniforme à chaque instant. Nous nous plaçons donc dans l'approximation quasi-statique. Il est à noter que cette approximation est généralement utilisée pour des nanoparticules de faible taille (inférieure à 20 nm).

Le champ électrique appliqué polarise la nanoparticule, déplaçant le nuage électronique par rapport aux atomes comme il est présenté en figure I-7. Il en résulte l'apparition d'un champ électrique de polarisation à l'intérieur de la nanoparticule métallique.

Mie a montré en 1908 (Mie, 1908) que la section efficace d'absorption, κ_{Abs} , de la lumière peut s'écrire :

$$\kappa_{Abs} = 12\pi R^3 \frac{\omega}{c} \varepsilon_e^{3/2} \frac{Im(\varepsilon_m)}{(Re(\varepsilon_m) + 2\varepsilon_e)^2 + Im(\varepsilon_m)^2} \quad (I-7)$$

où R est le rayon d'une nanoparticule; ω la pulsation du champ électrique, c la vitesse de la lumière, ε_e la constante diélectrique du milieu environnant la nanoparticule, et ε_m la constante diélectrique du métal.

En se basant sur les calculs de constante diélectrique (Palik, 1985), nous pouvons constater que celle-ci varie peu sur l'intervalle de longueur d'onde étudié comparativement à sa partie réelle. En condition de résonance, qui maximise la section efficace de diffusion, l'équation (I-7) devient :

$$Re(\varepsilon_m) + 2\varepsilon_e = 0 \quad (I-8)$$

Cette condition est aussi appelée condition de Frölich (Kreibig and Vollmer, 1995). L'oscillation collective des électrons conduit ainsi à l'apparition d'un maximum d'absorbance dans le spectre optique des nanoparticules. Nous parlons de plasmon de surface localisé (PSL)

Les plasmons de surfaces localisés dépendent de la forme et de la taille des nanoparticules (Figure I-8). L'effet de taille est clairement apparent dans les équations données ci-dessus.

Cette dépendance avec la taille et/ou la forme est utilisée notamment pour la biologie ou bien dans le domaine des capteurs afin d'adapter la position de la résonance plasmon aux besoins de la détection (Brulé *et al.*, 2014).

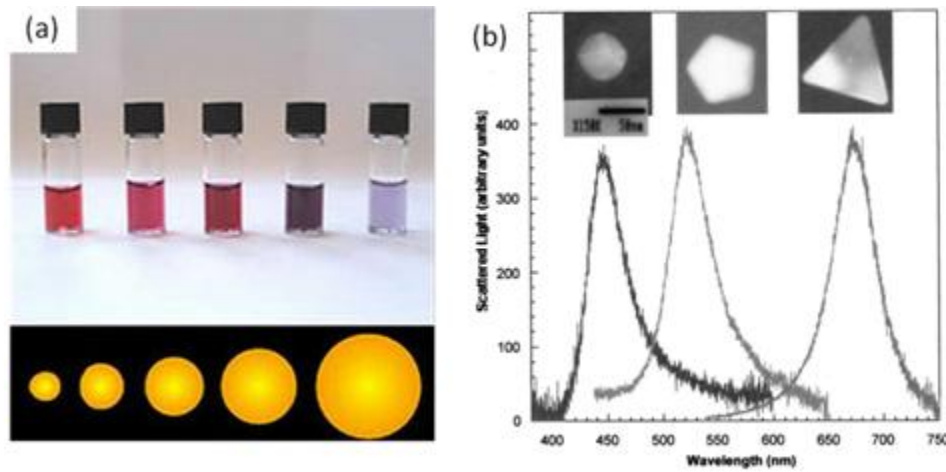


Figure I-8 : (a) Évolution de la couleur d'une suspension de nanoparticules d'or sphérique en fonction de leur taille. Le passage d'une couleur rouge à bleu indique une augmentation de la taille. (b) Effet de la forme de nanoparticules d'argent en solution sur la position du maximum de la bande plasmon, figure reproduite depuis l'article de Mock et al. (Mock et al., 2002).

La permittivité du milieu environnant ϵ_e (indice de réfraction correspondant) joue un rôle essentiel dans la détermination des conditions de résonance car elle détermine pour quelle valeur de $Re(\epsilon_e)$ la condition de résonance est satisfaite. En conséquence, une augmentation de l'indice de réfraction entourant la NP s'accompagne d'une diminution de $Re(\epsilon_e)$. La condition de résonance est alors modifiée et conduit à un décalage vers le rouge de la résonance de plasmon de surface localisé. Cela est notamment dû à l'accumulation de charges dans le diélectrique entourant la NP, ce qui induit un amortissement du plasmon de surface localisé.

III.1.2 La diffusion Raman

La diffusion Raman a été découverte par Chandrashekara Venkata Râman (Raman, 1928) où il observa qu'en illuminant un liquide d'une lumière monochromatique, la lumière diffusée est composée à la fois de la lumière d'illumination mais aussi de deux familles de raies ou bandes situées à des longueurs plus ou moins grandes par rapport à longueur d'onde incidente. La différence entre les énergies des différentes bandes donne des informations sur la structure vibrationnelle de la molécule.

Pour comprendre l'effet Raman, l'approche dite classique est de s'intéresser à l'interaction entre un champ électromagnétique, $(\vec{E}_0, \vec{B}_0)$, et une molécule polarisable $\vec{\alpha}$. Quand une molécule est soumise à un champ électromagnétique extérieur, il apparaît un moment dipolaire $\vec{P}$, qui peut s'exprimer sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} \vec{P} = \vec{\alpha} \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q} \right)_{q=0} \cdot q_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu)t) \\ + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q} \right)_{q=0} \cdot q_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu)t) \end{aligned} \quad (I-9)$$

Le premier terme de cette équation correspond à un dipôle oscillant à une fréquence ν_0 , le second terme est un dipôle oscillant à une fréquence $(\nu_0 - \nu)$ et le dernier à un dipôle oscillant à une fréquence de $(\nu_0 + \nu)$. Comme un dipôle oscillant émet de la lumière à sa fréquence de vibration, trois possibilités de fréquences émises sont possibles:

- l'émission à ν_0 est appelée la diffusion Rayleigh
- l'émission à $(\nu_0 - \nu)$ est appelée la diffusion Raman Stokes
- l'émission à $(\nu_0 + \nu)$ est appelée la diffusion Raman Anti-Stokes

L'intensité relative des raies Stokes et Anti-Stokes semblent être identique. Toutefois, expérimentalement, leur intensité n'est pas identique (Venkateswarlu, 1941).

La seconde approche dite quantique, se base sur les transitions d'électrons d'un niveau énergétique vers un autre. Ici, tout se passe comme si un électron était excité de son niveau fondamental vers un niveau virtuel, la différence d'énergie entre ces deux niveaux correspondant à la longueur d'onde d'excitation de la molécule. Pour se désexciter plusieurs voies sont possibles. La première est de se désexciter vers le niveau fondamental d'où l'électron vient. Il y aura alors émission d'un photon à la même longueur d'onde que l'excitatrice mais dans toutes les directions de l'espace. Ce phénomène correspond à la diffusion Rayleigh. Deux autres processus de désexcitation sont possibles vers des niveaux vibrationnels différents de celui d'où provient cet électron. Si la désexcitation se fait vers un niveau d'énergie plus faible que celui d'où l'électron provient, la longueur d'onde d'émission du photon sera plus petite que celle du photon excitateur et correspondra à la diffusion Raman anti-Stokes. Celle-ci est présentée en bleu sur la figure I-9. Similairement, la désexcitation se fait vers un niveau vibrationnel plus élevé que celui initial, la longueur d'onde d'émission sera plus grande que celle du photon incident. Il s'agit de la diffusion Raman Stokes qui est présentée en rouge sur la figure I-9.

Par ailleurs, le remplissage des niveaux vibrationnels suit la statistique de Boltzmann. Dès lors, il est possible de montrer que les rapports d'intensité entre les raies Stokes, I_S , et anti-Stokes, I_{AS} , pour la vibration de fréquence ν_{vib} , peut se mettre sous la forme :

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \left(\frac{\nu_0 - \nu_{vib}}{\nu_0 + \nu_{vib}} \right)^4 \exp \left(\frac{h\nu_{vib}}{k_B T_a} \right) \quad (I-10)$$

Avec ν_0 la fréquence d'excitation, k_B la constante de Boltzmann, T_a la température et h la constante de Planck. Ainsi, il apparaît que l'intensité des raies Stokes est plus grande que celle des raies anti-Stokes, ce qui est en accord avec les observations expérimentales. C'est pourquoi, par la suite, nous nous intéresserons principalement à la partie Stokes du spectre Raman.

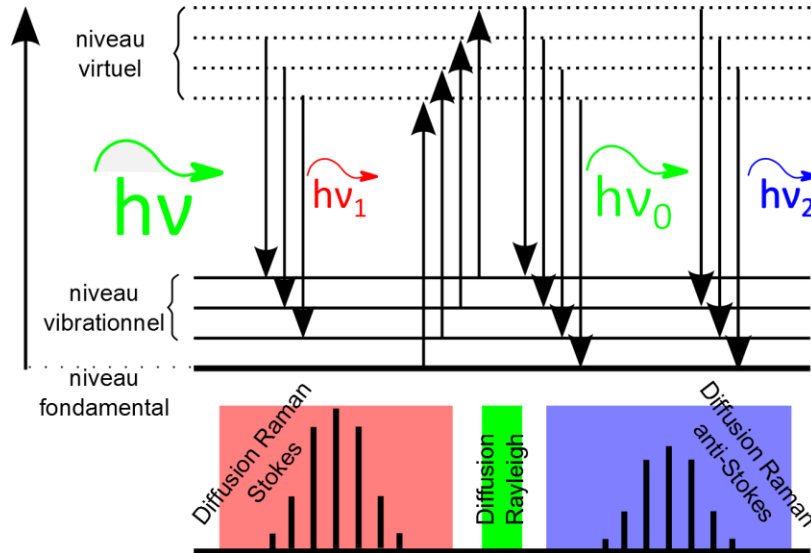


Figure I-9 : Diagramme énergétique d'une molécule soumise à une excitation électromagnétique de fréquence $h\nu = h\nu_0$ décrivant les phénomènes d'excitation et désexcitation de la diffusion Raman et Rayleigh avec les bandes Raman correspondantes

III.1.3 La diffusion Raman exaltée de surface

La première observation du SERS a été rapportée en 1974 (Fleischmann *et al.*, 1974) où un signal plus intense qu'attendu a été enregistré sur de la pyridine adsorbée sur une électrode d'argent rugueuse. Cette réponse a tout d'abord été attribuée à l'augmentation de la rugosité de l'électrode. En 1977, plusieurs groupes (Albrecht and Creighton, 1977; Jeanmaire and Van Duyne, 1977) émettent une hypothèse sur l'exaltation du signal Raman. Le rapport des intensités des signaux de la pyridine obtenus, pour une molécule adsorbée sur une électrode rugueuse et une solution saturée est de l'ordre de 10^5 .

En 1980, une étude (Billmann *et al.*, 1980) a été réalisée sur les variations du facteur d'exaltation par une surface rugueuse, celui étant de l'ordre de 10^6 . Les variations observées dépendent de plusieurs paramètres, la nature de l'espèce chimique et la longueur d'onde d'excitation étant les deux paramètres principaux. Ces variations mettent donc en évidence l'existence de deux effets coopératifs sur l'exaltation : un effet chimique et un effet électromagnétique.

La partie électromagnétique de l'exaltation est attribuée à une augmentation du champ électromagnétique à proximité de la zone d'étude. Cette exaltation peut être liée à 2 raisons:

- Un effet de pointe au voisinage des aspérités
- Un plasmon de surface

Ainsi, ce facteur d'exaltation, noté G_{e-mag} , est proportionnel au champ électrique à la puissance 4 (Kelly *et al.*, 2003).

$$G_{e-mag} \propto \left(\frac{E_{toc}(\omega)}{E_0(\omega)} \right)^4 \quad (I-11)$$

L'exaltation du signal Raman sera donc d'autant plus importante que le champ électromagnétique au niveau de la molécule E_{toc} sera intense. La distance entre la molécule et la nanostructure jouera donc un rôle important sur G_{e-mag} (Levin *et al.*, 2006). Cette nanostructure peut être obtenue de plusieurs méthodes. Comme il a été explicité précédemment, une surface rugueuse peut être utilisée, cependant celles-ci sont souvent mal contrôlées. Enfin, plusieurs autres nanostructures ont été créées, par exemple par lithographie ou bien par l'utilisation de NPs (Figure I-10).

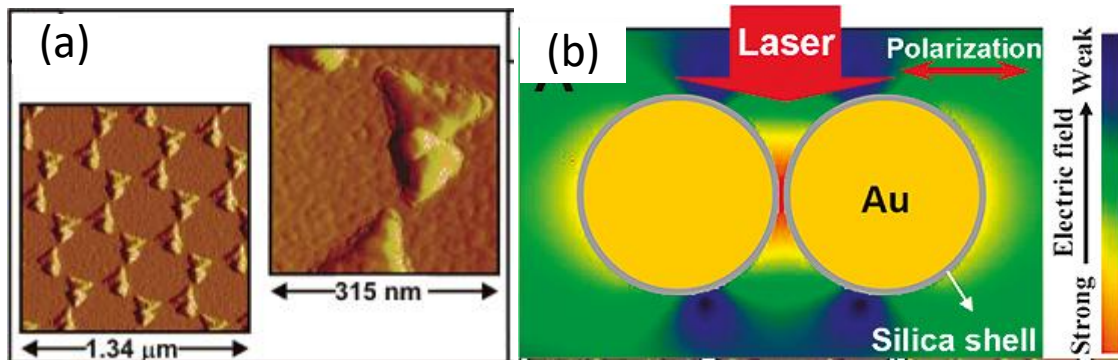


Figure I-10 : (a) nanoprisme d'argent obtenus par lithographie (Haynes and Van Duyne, 2003) et (b) dimère de nanosphère d'or recouvertes d'une couche de 2 nm de silice et exaltation du champ électrique correspondant (Li *et al.*, 2011).

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'utilisation de NPs métallique d'or, d'argent et de cuivre pour la fabrication de substrats SERS. En effet, il a été montré (Campion and Kambhampati, 1998) que le champ électrique induit à la surface d'une sphère métallique E_{toc} est proportionnel au champ électrique incident d'un laser de norme $E_{0,laser}$ selon l'équation

$$E_{toc} = \frac{\varepsilon_{NC} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{NC} + 2\varepsilon_e} E_{0,laser} \quad (I-12)$$

où ε_{NC} est la constante diélectrique de la nanoparticules et ε_e celle du milieu environnant.

Nous pouvons donc observer un critère où un maximum de l'exaltation est observé. Celui-ci apparait lorsque la valeur de $\varepsilon_{NC} + 2\varepsilon_e$ est minimale en valeur absolue. D'autre part, quand deux nanoparticules sont à proximité, l'exaltation sera plus importante à la jonction particule-particule appelée "point chaud". Dans le cas d'une exaltation par un plasmon, celle-ci sera plus importante si le plasmon est en résonance avec l'excitation laser (Ye *et al.*, 2013).

La partie chimique de l'exaltation du signal est quant à elle, attribuée à un changement de la polarisabilité de la molécule adsorbée sur la surface métallique. Dans la littérature, l'exaltation chimique est liée à l'existence d'un état de transfert de charge provenant d'une interaction spécifique entre la molécule adsorbée et le substrat. L'exaltation chimique du signal varie de 10^1 à 10^2 (Dick *et al.*, 2002). Plusieurs études ont été réalisées afin d'expliquer ce phénomène (Arenas *et al.*, 2000; Michaels *et al.*, 2000; Otto, 2005) mais les mécanismes restent controversés.

L'exaltation chimique et électromagnétique sont multiplicatives. Dans le cas d'une molécule adsorbée sur un substrat SERS, le facteur d'exaltation G sera le produit des 2 termes : l'exaltation électromagnétique G_{e-mag} et chimique G_{chim} :

$$G = G_{e-mag} \times G_{chim} \quad (I-13)$$

Dans notre cas, l'organisation des nanoparticules permettra la création de point chaud à la jonction particule-particule augmentant donc l'exaltation du signal (Jain *et al.*, 2007). Il est à noter que la distance interparticule, dans le cas d'un dimère, joue un rôle important sur l'exaltation du champ électrique, ceci a été montré dans le cas de dimère (Romero *et al.*, 2006).

III.1.4 La diffusion Raman résonante de nanoparticules

Les atomes d'un cristal ne sont pas immobiles. En effet, ceux-ci vibrent sous l'effet de l'agitation thermique. Ces mouvements sont des oscillations des atomes autour de leur position d'équilibre et peuvent être quantifiés. En mécanique quantique, la particule portant l'énergie de la vibration est appelé un phonon, caractérisé par une fréquence Ω , une longueur d'onde Λ et un vecteur d'onde q . Ces oscillations atomiques localisées constituent la première grande famille de phonons, les phonons optiques. La seconde famille de phonon est le phonon acoustique.

Les mouvements des atomes d'un cristal sont couplés entre eux. La fréquence de ces phonons acoustiques dépend de la direction du cristal suivant laquelle il se propage.

Dans le cas de nano-objets, la réduction en taille d'un cristal jusqu'aux dimensions nanométriques va avoir un effet important sur le comportement des phonons acoustiques. Des effets de confinements apparaissent dus au fait que la nanoparticule ne peut supporter la propagation d'une onde vibrationnelle ($\lambda/2 > D$). La nanoparticule se comporte donc comme un objet pouvant vibrer.

Horace Lamb a étudié en 1881 (Lamb, 1881) les modes de vibrations d'une sphère élastique isotrope homogène. Pour cela il s'est basé sur la théorie de l'élasticité des milieux continus.

Chaque mode de vibration peut être identifier par des nombres entiers (l, n). l représentant le mode de vibration avec un moment angulaire l . Le nombre n , quant à lui, représente les différentes harmonique pour un mode l . Nous pouvons distinguer deux types de vibrations, les modes de vibrations torsionnels non actifs en diffusion Raman et les modes sphéroïdaux. Dans cette thèse, nous nous concentrerons sur les modes sphéroïdaux.

Ceux-ci peuvent être distingués en trois sous-groupes:

- les modes de respiration caractérisés par les nombres ($l=0, n$) induisant un changement du volume de la nanoparticules lors de la vibration
- les modes de vibrations ($l \geq 2$) dont la vibration déforme la sphère par des effets de cisaillement. Contrairement au mode de respiration, il n'y pas de modification du volume de l'objet due à la vibration, qui est une ondulation de la surface. C'est pour cela que ces modes sont appelés "modes de surface".
- les modes de vibrations $l = 1$, qui sont des modes de translations de la sphère.

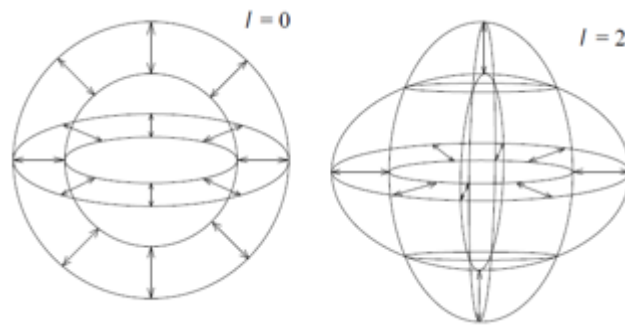


Figure I-11 : Représentation des modes de vibration de respiration ($l=0$) et quadrupolaire ($l=2$) d'une particule sphérique, figure extraite de la thèse d'H. Portales (Portales, 2001).

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux modes de vibrations de respiration ($l=0$) et quadrupolaire ($l=2$) (Fig I-11). Les fréquences associées $v_{l,n}$ à ces deux modes peuvent s'exprimer en fonction de la vitesse du son longitudinale v_L et transverse v_T du matériau ainsi que le diamètre D de la sphère étudiée selon l'équation suivante:

$$v_{l,n} = S_{l,n} \frac{v_{L/T}}{D} \quad (\text{I-14})$$

Le coefficient $S_{l,n}$ dépend du rapport v_L / v_T et peut être calculé pour différents matériaux (Sirotkin, 2010).

III.2 Propriétés de conduction

Comme pour les métaux massifs, les nanoparticules de métaux nobles ont hérité des propriétés de conduction. Cependant, à cause du confinement électronique, les propriétés de conduction diffèrent du métal massif. Plusieurs études ont été réalisées (Chazalviel and Allongue, 2011; Hill *et al.*, 2015) sur les nanoparticules d'or habillées par des alcanethiols adsorbées en surface d'une électrode. Les auteurs ont expliqué l'effet de la taille des nanoparticules ainsi que la longueur de la chaîne de l'alcanethiol sur le transfert électronique (Figure I-12) de manière théorique. Dans des conditions permettant le transfert d'électron, donc avec des chaînes courtes et des NPs assez grosses, ils ont observé un signal proche d'une électrode nue. De courtes chaînes alkyls ainsi que des nanoparticules de grandes tailles favorisent les propriétés de conduction des nanoparticules. De plus, l'organisation des nanoparticules a un effet sur le comportement global du transfert d'électron. En effet, les nanoparticules isolées possèdent un comportement résistif tandis que des nanoparticules à proximité les unes des autres possèdent un comportement métallique (Liljeroth *et al.*, 2004) dû à un couplage entre nanoparticules qui augmente avec la diminution de la distance interparticule.

Comme nous le verrons au chapitre III, nos nanoparticules ont des tailles comprises entre 5 et 11 nm de diamètre, mais sont recouvertes de ligands assez longs et non conducteurs. Elles seront de plus organisées à 2D et 3D. Nous nous situons donc dans une zone de transition.

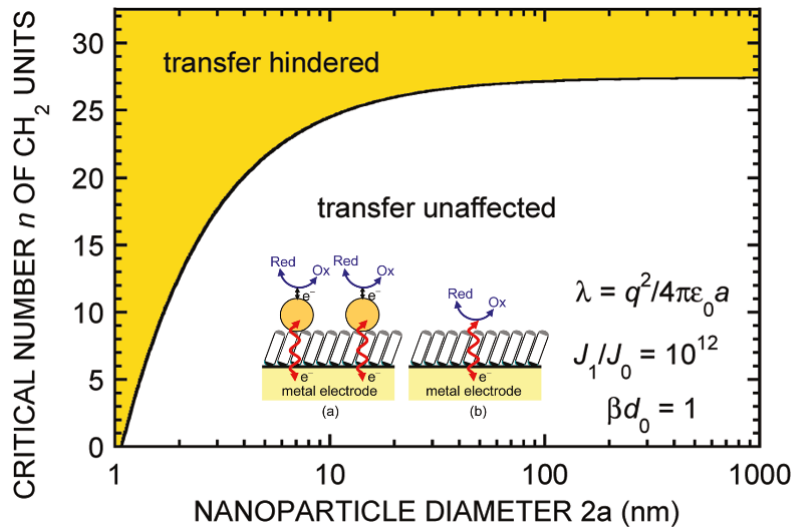


Figure I-12 : Évolution du transfert électronique d'une nanoparticule d'or déposée en surface d'une électrode recouverte d'une monocouche auto-assemblée en fonction de la longueur de la chaîne alkyl et du diamètre de la nanoparticule. Figure reproduite de l'article de Chazalviel *et al.* (Chazalviel and Allongue, 2011)

III.3 Applications de la spectroscopie SERS

Il existe de nombreux domaines d'applications du SERS, que ce soit pour la catalyse, l'optique, la nanomedecine, (Muehlethaler *et al.*, 2016) le patrimoine (Sharma *et al.*, 2012). et pour la réalisation de capteurs. Nous présenterons dans cette partie quelques exemples d'applications de la spectroscopie SERS.

La spectroscopie SERS peut être utilisée à des fins analytiques. Par exemple, afin d'exalter le signal Raman, de la silice poreuse a été recouverte d'une couche d'argent par plaquage par immersion (Lin *et al.*, 2004). De la rhodamine 6-G et de l'adénine ont été ensuite adsorbées en surface du substrat à différentes concentrations. Les auteurs ont ensuite déterminé une limite de détection pour la solution à 1 nM soit 9×10^5 molécules au minimum.

La spectroscopie SERS peut aussi être utilisée pour identifier la formation d'une molécule induite par les conditions expérimentales (Huang *et al.*, 2010). En effet, il est possible qu'une molécule se transforme en une autre molécule par catalyse due aux nanoparticules métalliques, la présence d'oxygène ou bien par un chauffage local dû au laser incident. Dans l'article de Huang *et al.*, les auteurs ont étudié l'évolution du para-aminothiophenol (PATP) adsorbé sur une électrode rugueuse d'argent avec un laser incident de faible puissance (8×10^2 mW/cm²). De cette manière, ils ont pu observer une modification du signal Raman avec l'augmentation de la puissance laser (2×10^7 mW/cm²). Cette modification du signal est liée à la formation du dimère 4,4' dimercaptoazobenzène (DMAB).

Dans le domaine médicale et concernant le SERS, on peut mentionner la détection des drogues (Nabiev *et al.*, 1995; Sulk *et al.*, 1999). Le SERS est donc non seulement intéressant comme méthode de détection ultra-sensible et de caractérisation structurale de biomolécules, mais aussi pour étudier les processus biophysiques. De plus, avec l'augmentation des polluants dans les sources d'eau douce, il est nécessaire de détecter la présence de polluant mais aussi de les identifier. Le SERS est donc une méthode intéressante pour l'analyse de polluant (Wang *et al.*, 2014).

IV Organisation 2D et 3D des nanoparticules métalliques

Les propriétés optiques et de conduction peuvent varier avec l'organisation des nanoparticules. Au laboratoire MONARIS des propriétés optiques collectives et vibrationnelles ont en effet été mises en évidence pour des nanoparticules d'argent et d'or (Courty, 2010; Goubet *et al.*, 2015). De plus il a été montré récemment aux laboratoires LISE et MONARIS que l'organisation à 3D de NPs d'argent favorisée la création de points chauds en plusieurs points de l'échantillon. Ces organisations apparaissaient ainsi comme de bons substrats pour le SERS.

Un des paramètres clef pour l'organisation des nanoparticules est une distribution de taille étroite, mais d'autres paramètres tels que la méthode de dépôt, la nature du solvant, la température du substrat ou encore la nature des ligands habillant les NPs peuvent jouer un rôle important. Au laboratoire MONARIS, de nombreuses méthodes de dépôts faisant varier ces différents paramètres ont été développées et les structures cristallines des assemblages ainsi obtenues ont été caractérisées par SAXRD, HR-MEB et HR-TEM (Annexe 1).

Lorsque les nanoparticules s'organisent à longue distance à 3D et forment des objets facettés caractéristiques d'une croissance homogène en solution on parle de supercristaux sinon on parle de films ordonnés conséquence d'une croissance couche par couche sur le substrat de dépôt (croissance hétérogène). Dans ce travail de thèse nous étudierons des supercristaux de NPs d'or ou d'argent, des films 2D de nanoparticules d'or et aussi des films 3D ordonnés de NPs de cuivre.

Nous décrivons par la suite les principales méthodes de dépôt utilisées dans ce travail de thèse pour la fabrication d'assemblages ordonnés 2D et 3D de nanoparticules.

IV.1 Méthodes de dépôt : vers une organisation contrôlée.

IV.1.1 Formation d'interface par dépôt sur un mauvais solvant

Le dépôt dit "EG" et "DEG" repose sur l'utilisation d'un mauvais solvant, éthylène glycol et diéthylène glycol respectivement, pour les NPs sur lequel est déposé la solution colloïdale de NPs. Cette technique a déjà été utilisée pour former des binaires de deux types de NPs (Ye *et al.*, 2013).

Le mauvais solvant est placé dans un godet en Teflon puis une goutte (20 μ L) de solution colloïdale de NPs dans l'hexane est déposée en surface du solvant. Après évaporation de l'hexane, l'interface est récupérée avec un anneau de tungstène puis déposée sur un substrat. Le solvant est ensuite drainé en plaçant le dépôt sur du papier absorbant (Figure I-13a).

IV.1.1.1 Dépôt de goutte de solution colloïdale sur un substrat solide

La méthode par dépôt de goutte consiste à déposer une ou plusieurs gouttes de solution de NPs sur un substrat. Cette méthode est relativement simple, cependant le dépôt n'est pas homogène, présentant une morphologie de type "coffee ring" (Pileni, 1998) avec un anneau riche en nanoparticules et un centre appauvri (Deegan, 2000). De plus l'évaporation rapide du solvant (hexane, toluène ou chloroforme) ne favorise pas la formation de supercristaux de grande taille c'est à dire quelques micromètres.

IV.1.1.2 Formation d'interface

Cette méthode consiste à laisser une solution de nanoparticules au repos sous atmosphère saturée en solvant. La solution de NPs est donc placée dans un cristallisateur qui est placé dans un dessiccateur. Après plusieurs jours, il est observé à l'interface entre le solvant et l'atmosphère saturée un film constitué de supercristaux de nanoparticules. (Goubet *et al.*, 2012). On observe également au fond du godet des supercristaux qui ont précipités (Portalès *et al.*, 2012). Cette méthode permet d'obtenir des supercristaux de grandes tailles (> 10 μ m). Les supercristaux situés à l'interface sont récupérés à l'aide d'un anneau de tungstène et déposés sur le substrat de la même manière que pour les dépôts EG et DEG.

IV.1.1.3 Immersion du substrat dans la solution colloïdale

Cette méthode consiste à immerger un substrat solide dans la solution colloïdale. Le montage décrit sur la figure I-13b est utilisé. Un substrat est donc déposé au fond d'un godet. 300 μ L de solution colloïdale est ajoutée. Le godet est placé dans une enceinte sous atmosphère inerte afin de prévenir une éventuelle oxydation des NPs.

La température du substrat est contrôlée à l'aide d'une circulation d'eau thermostatée. Après évaporation du solvant, le substrat est collecté et le dépôt est caractérisé par MEB et SAXRD (Ouhenia-Ouadahi *et al.*, 2016). Cette méthode de dépôt a permis d'obtenir des films 3D ordonnés sur longue distance de nanocristaux de cobalt (Lisiecki *et al.*, 2003), d'argent et d'or (Ouhenia-Ouadahi *et al.*, 2016; Wan *et al.*, 2013). Plus récemment des supercristaux individuels ont été obtenus, leur obtention étant due à une croissance en solution favorisée par la présence de triphenylphosphine dans la solution colloïdale (Ouhenia-Ouadahi *et al.*, 2016).

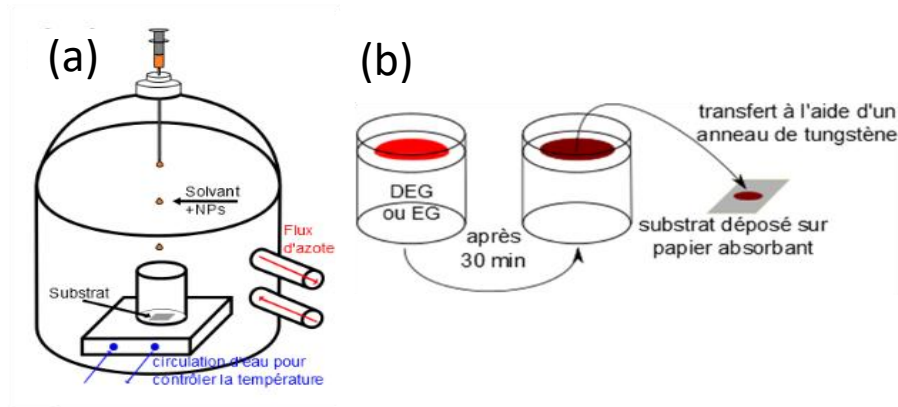


Figure I-13 : (a) schéma du montage de dépôt par immersion, la circulation d'eau permet de contrôler la température (b) schéma d'un dépôt EG ou DEG

IV.2 Exemple de paramètres influençant l'organisation des nanoparticules.

Parmi tous les paramètres pouvant influencer l'organisation des nanoparticules tels que la taille et la forme des NPs, la nature du solvant et des ligands, la présence d'impuretés, l'ajout d'un mauvais solvant, etc., nous allons en présenter quelques uns qui ont pu donner des assemblages de nanoparticules métalliques désordonnés ou ordonnés de différentes structures cristallines et morphologies.

IV.2.1.1 Influence du solvant

Dans cette thèse, les principaux solvants utilisés sont l'hexane et le toluène. Le comportement des NPs d'or ou d'argent (entre 5 et 7 nm de diamètre) dans ces deux solvants a été étudié. Des simulations ont été réalisées en parallèle avec des observations expérimentales (Goubet *et al.*, 2011). L'hexane est un meilleur solvant que le toluène, permettant de mieux solubiliser chaque particule. Ceci est dû à la structure de l'hexane qui est proche de celle des ligands dodécaneethiols.

Des films ont été observés avec l'hexane en tant que solvant tandis que des supercristaux ont été observés avec le toluène. Ces deux morphologies sont les résultats d'une croissance couche par couche (hétérogène) et d'une croissance en solution (homogène) respectivement. Des calculs réalisés à partir d'un modèle de type Flory montrent que le potentiel d'interaction entre NPs est attractif pour le toluène et répulsif ou faiblement attractif pour l'hexane (Goubet *et al.*, 2011).

IV.2.1.2 Influence de la température et du ligand

La température joue un rôle important sur l'organisation des NPs car elle a une influence sur la vitesse d'évaporation du solvant pour un dépôt de goutte ou par immersion et sur la dynamique des chaînes alkyl habillant les particules (Henry *et al.*, 2008; Wan *et al.*, 2013) qui elle-même dépend de la longueur de la chaîne alkyl. Différentes structures cristallines (de amorphe à cfc ou hc ou cubique centré (cc)) pour des assemblages 3D de nanocristaux d'argent ou d'or habillés d'alcanethiols ont ainsi été observées.

Il est à noter que dans cette thèse, tous les dépôts ont été réalisés à température ambiante.

IV.2.1.3 Influence du substrat

Il est clair que dans le cas d'une croissance hétérogène des assemblages 3D de NPs la nature du substrat de dépôt va jouer un rôle important (Courty, 2010), c'est à dire sa rugosité et ses propriétés de mouillage par le solvant dans lequel sont dispersées les NPs.

Chapitre II. Organisation de nanoparticules de métaux nobles (Au, Ag et Cu) : propriétés optiques et SERS

Ces dernières années, un intérêt grandissant a pu être observé à l'encontre des propriétés et utilisations des nano-objets. Un des points d'intérêt est leur interaction avec la lumière. Comme présenté au chapitre précédent, une des applications des nanoparticules métalliques synthétisées dans ce travail de thèse est la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS). La fabrication de substrat SERS repose sur l'exaltation du champ électromagnétique locale au voisinage de la surface des nanoparticules métalliques (Figure II-1). Il s'avère que la forme des nanoparticules et/ou leur organisation influencent considérablement le gain SERS. Les premières expériences SERS ont été réalisées avec des colloïdes agrégés (Albrecht and Creighton, 1977; Jeanmaire and Van Duyne, 1977). L'intérêt d'agréger les colloïdes est de générer des zones de fort confinement du champ électromagnétique appelé point chaud (voir chapitre I). En revanche les gains pour ces suspensions agrégées aléatoirement sont non reproductibles et peuvent varier de un ou deux ordres de grandeur d'une mesure à l'autre et avec le temps car ces suspensions sont métastables. Il est donc crucial de développer et maîtriser la fabrication de substrats composés de nanoparticules couplées stables dans le temps. Le choix du métal, la structure cristalline de ces assemblages et la distance interparticule sont alors des paramètres importants en vu d'optimiser le gain SERS (Jain *et al.*, 2007; Ma *et al.*, 2013). Notre approche sera donc d'utiliser un assemblage 3D organisé à longue distance ($> \mu\text{m}^2$) appelé supercristal de nanoparticules métalliques (Au, Ag ou Cu) de petites tailles ($< 15\text{nm}$) comme substrat SERS. L'organisation longue distance de ces petites nanoparticules devrait générer une densité importante de "points chauds" faisant de ces assemblages ordonnés de nanoparticules des candidats prometteurs à la création de nouveaux substrat SERS.

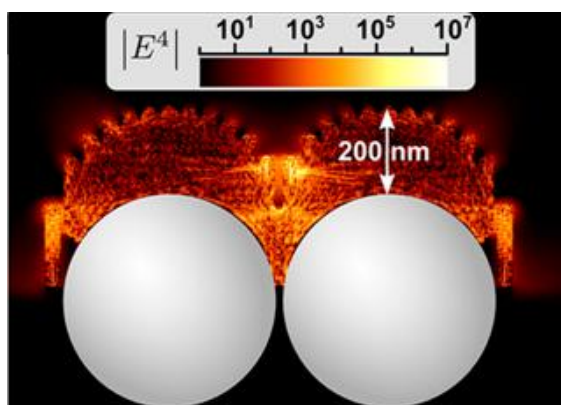


Figure II-1 : Dimère de nanosphères de silice recouvertes d'une couche d'argent de 200 nm d'épaisseur et exaltation du champ électrique. Figure reproduite de l'article de Van Duyne et al (Kleinman et al., 2013)

Dans ce chapitre, nous proposons dans une première partie de décrire les méthodes de fabrication des supercristaux ou assemblages 3D ordonnés à partir des différentes nanoparticules (or, argent et cuivre) dont les synthèses ont été décrites au chapitre I. Nous étudierons la structure cristalline de ces assemblages par diffraction de rayons X aux petits angles (SAXRD) et leur morphologie en fonction de la nature des nanoparticules (or, argent ou cuivre), de leur taille et de la nature des ligands. Dans la deuxième partie, les spectres optiques des supercristaux fabriqués dans ce chapitre ont été réalisés. A l'aide du microscope confocale du spectromètre Raman, nous étudions la réponse optique d'un supercristal unique. L'étude des propriétés optiques des nanoparticules couplées est en effet essentielle pour optimiser le potentiel SERS de ces organisations. Les spectres expérimentaux sont ainsi comparés aux spectres simulés selon la théorie de Maxwell-Garnett afin d'étudier l'influence de la nature du métal ou de l'épaisseur du supercristal sur la réponse optique. Enfin dans la dernière partie; nous étudions l'efficacité SERS de ces organisations 3D en fonction de différents paramètres tels que la nature des nanoparticules (or, argent ou cuivre), la taille des nanoparticules (entre 5 nm et 11 nm), la distance interparticule ainsi que l'épaisseur des supercristaux. Les facteurs d'exaltation (EF) sont calculés afin de déterminer le meilleur substrat SERS.

I Organisation 3D de nanoparticules d'or, d'argent et de cuivre

I.1 Nature des NPs étudiées

Des NPs, de différents métaux et de différentes tailles, sont étudiées. Il s'agit des NPs d'or (5,3 et 11,5 nm de diamètre), d'argent (5,5 nm de diamètre) et de cuivre (9,0 nm de diamètre) dont les synthèses ont été décrites au chapitre I.

Nous pouvons distinguer 2 types de NPs, d'une part celles qui sont habillées de dodécane-thiols telles que les NPs d'or et d'argent dont le diamètre est d'environ 5 nm et notées $C_{12}SAu_{5nm}$ et $C_{12}SAg_{5nm}$ respectivement et d'autre part celles qui sont habillées d'oleylamines ou d'un mélange de dodecylamine et d'acide oléique (ce dernier est ajouté après synthèse pour stabiliser les nanoparticules de cuivre), il s'agit respectivement des NPs d'or de 11,5 nm de diamètre et des NPs de cuivre notées $C_{18}NAu_{11nm}$ et $C_{12}NCu_{9nm}$.

I.2 Méthodes de dépôt utilisées pour la fabrication des organisations 3D

Quelque soit la méthode de dépôt utilisée, le substrat de dépôt est un substrat de verre recouvert d'un film mince de carbone (épaisseur environ 10 nm obtenue par évaporation) qui rend le substrat hydrophobe en adéquation avec le solvant utilisé (toluène) pour disperser les nanoparticules et qui reste transparent pour les mesures optiques.

Deux méthodes de dépôt ont été utilisées, le dépôt de goutte et le dépôt par immersion inclinée en vue d'étudier les propriétés optiques et SERS des organisations 3D de nanoparticules d'or, d'argent et de cuivre. Ces deux méthodes sont utilisées afin d'obtenir des supercristaux d'épaisseur variable.

La première méthode est le dépôt d'une goutte (20 μL) d'une solution de NPs de concentration connue (4×10^{-7} mol/L) sur un substrat solide, le solvant est ensuite évaporé sous azote en boîte à gants. Cette méthode est sans doute la plus simple mais présente des inconvénients. Le dépôt n'est en effet pas homogène et présente une structure classique type coffee ring avec un anneau extérieur riche en supercristaux et un centre moins pourvu en nanoparticules (Deegan, 2000; Pileni, 1998).

La seconde méthode utilisée est la méthode dite « par immersion inclinée ». Cette méthode est adaptée de celles utilisées précédemment pour obtenir des assemblages 3D binaires de nanoparticules sphériques (Shevchenko *et al.*, 2006; Talapin *et al.*, 2010). Un godet est placé sur un support incliné où une solution de nanoparticules à 4×10^{-7} mol/L (en NPs) est ajoutée (400 μL) (Figure II-2). Ce godet est ensuite placé dans une enceinte dont l'atmosphère est saturée par le solvant. Après trois jours, le godet est retiré de l'enceinte et placé sous azote pour permettre l'évaporation du solvant.

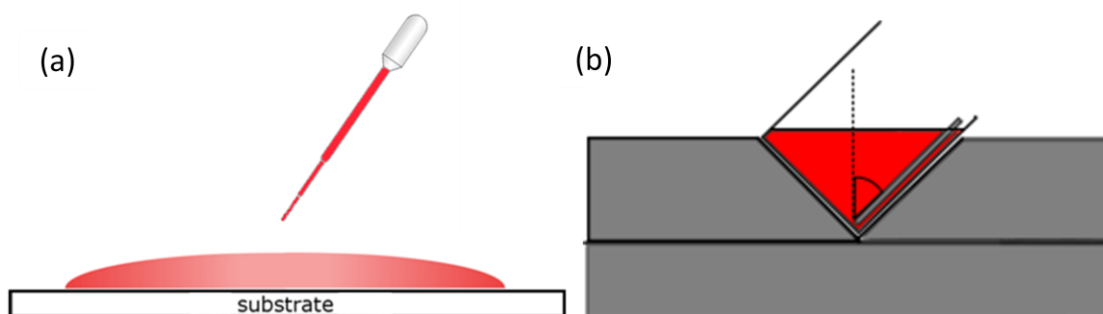


Figure II-2 : Schémas des deux méthodes de dépôts utilisées a) dépôt de goutte b) dépôt par immersion inclinée

En raison de l'inclinaison du substrat, le film qui se forme par la méthode par interface et qui est au centre de l'interface (voir chapitre I) va se déposer sur la partie basse du substrat lors de l'évaporation du solvant (zone orange). Les supercristaux formés en solution et qui au-delà d'une certaine taille précipitent, vont se déposer également sur la partie basse du substrat mais aussi au milieu (zones rouge et orange) (Figure II-3). Sur le haut du substrat, on observe la formation d'un film 3D de nanoparticules organisées qui se forme au moment de l'évaporation et qui est le résultat du front d'évaporation.

Il est à noter que pour obtenir des organisations très fines telles que des mono ou bicouches de NPs, nous avons utilisé les méthodes par "DEG" ainsi que par immersion (voir chapitre I) pour les NPs $C_{12}SAu_{5nm}$ et $C_{12}SAg_{5nm}$ (Aubertin *et al.*, 2015) décrites au chapitre I

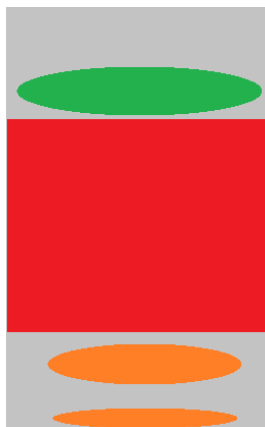


Figure II-3 : Schéma représentant le type de dépôt obtenu par immersion inclinée avec 3 zones distinctes (vert, rouge et orange)

I.3 Étude de l'effet de la méthode de dépôt, de la taille des NPs et de la nature des ligands sur l'organisation 3D des nanoparticules Ag, Au et Cu

I.3.1 Organisation 3D des NPs $C_{12}SAu_{5nm}$ et $C_{12}SAg_{5nm}$

Après dépôt d'une goutte de solution colloïdale de nanoparticules $C_{12}SAu_{5nm}$ ou $C_{12}SAg_{5nm}$ et évaporation du solvant nous observons par MEB la formation de supercristaux individuels facettés et de différentes épaisseurs de quelques couches à une centaine de couches.

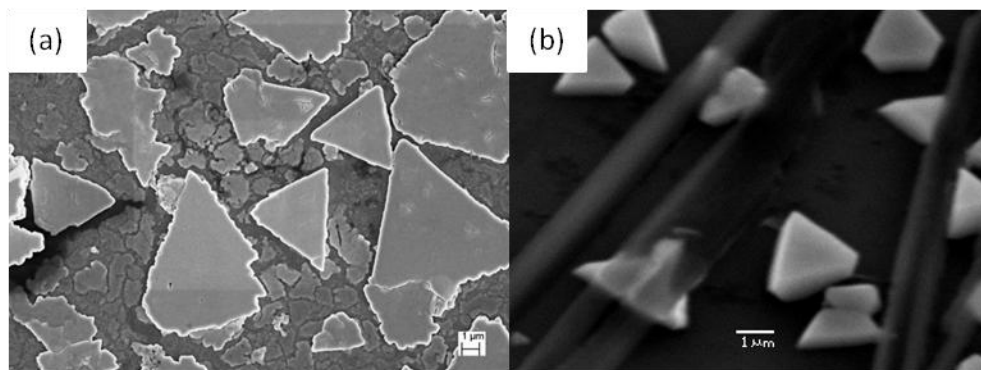


Figure II-4 Clichés MEB d'un dépôt de goutte d'une suspension de (a) $C_{12}SAg_{5nm}$ et (b) $C_{12}SAu_{5nm}$ dans le toluène

Ces supercristaux présentent des angles de 60 ou 120° et forment généralement des triangles ou des hexagones plus ou moins tronqués. Les clichés HR-MEB montrent une organisation à longue distance des NPs en surface des assemblages 3D. Leur structure cristalline, cubique à faces centrées (cfc) a été caractérisée par SAXRD (Small Angle X-Ray Diffraction) (Figure II-5). La distance moyenne interparticule dans ces supercristaux déduite de la distance inter-réticulaire d_{111} déterminée à l'aide du diffractogramme θ - 2θ est de $2,3 \pm 0,3$ nm et $2,1 \pm 0,4$ et dans le cas des NPs d'or et d'argent, respectivement, en accord avec des résultats obtenus par SXARD (Figure II-5) et obtenus précédemment au laboratoire MONARIS (Courty *et al.*, 2011; Goubet *et al.*, 2011). Cette distance est légèrement supérieure à la longueur d'une chaîne de dodécane-thiol (Bain *et al.*, 1989) indiquant l'interdigitation des chaînes alkyls.

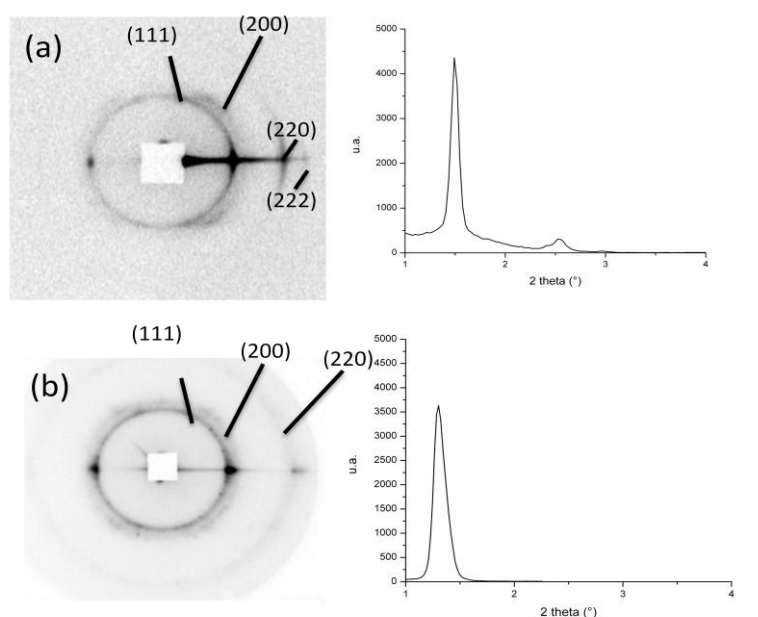


Figure II-5 : Images de diffraction et les diffractogrammes correspondant à des supercristaux constitués de (a) $C_{12}SAg_{5nm}$ et (b) $C_{12}SAu_{5nm}$

Si on utilise la méthode de dépôt dite par « immersion inclinée », on observe après évaporation du solvant différentes « zones » sur le substrat (Figure II-3) qui correspondent à différents modes de croissance et donnent lieu à différentes morphologies. Lors du dépôt des NPs $C_{12}SAu_{5nm}$ on observe en effet la formation de films 3D ordonnés dans la zone « verte » qui correspond au haut du substrat. Ces films sont caractéristiques d'une croissance couche par couche (Goubet *et al.*, 2011; Ouhenia-Ouadahi *et al.*, 2016). Au milieu du substrat (zone rouge) on observe la formation de supercristaux individuels facettés caractéristiques d'une croissance homogène en solution (Goubet *et al.*, 2011). On peut noter que les supercristaux obtenus sont plus grands que ceux obtenus par dépôts de goutte (3 fois plus grand). Enfin la zone orange montre la formation de cristaux triangulaires plats caractéristiques d'une croissance à l'interface (Goubet *et al.*, 2012) et quelques supercristaux individuels facettés caractéristiques d'une croissance homogène en solution (pointés par la flèche sur figure II-6).

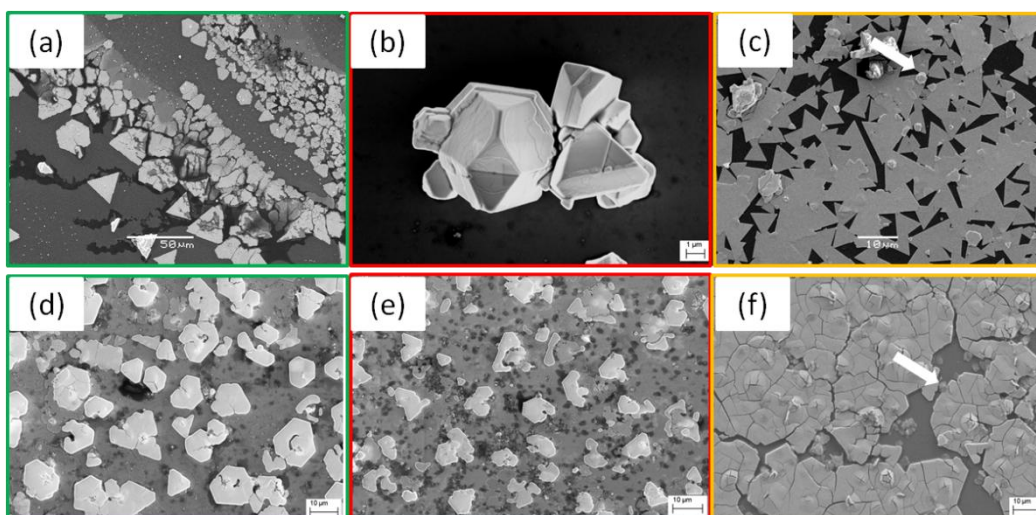


Figure II-6 : Images MEB des 3 zones (verte, rouge et orange) d'organisations 3D de NPs d'or et d'argent obtenus par la méthode dite par immersion inclinée : NPs $C_{12}SAu_{5nm}$ (a) (b) et (c) et $C_{12}SAg_{5nm}$ (d) (e) et (f) les couleurs des cadres font références aux couleurs des différentes zones.

I.3.2 Organisation 3D des NPs $C_{18}NAu_{11nm}$

Après dépôt d'une goutte de solution colloïdale de NPs $C_{18}NAu_{11nm}$ et évaporation du solvant, nous observons par HR-MEB la formation d'un film bien ordonné (Figure II-7) correspondant à une monocouche de NPs avec quelques assemblages 3D ordonnés de petites tailles non facettés.

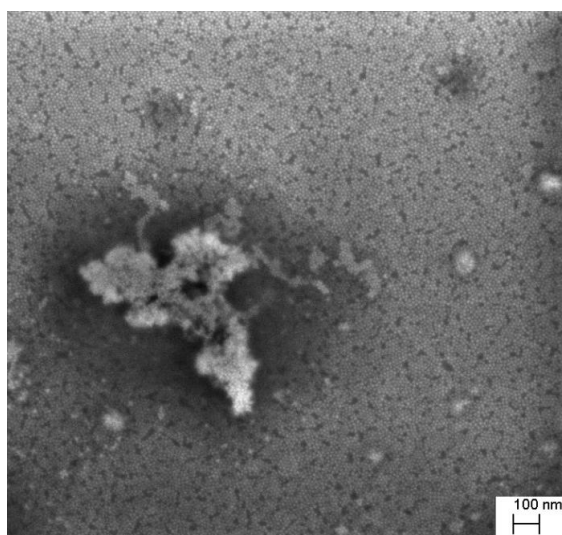


Figure II-7 : Image MEB d'un dépôt de goutte de $C_{18}NAu_{11nm}$ dans le toluène sur un substrat verre carbone.

Si maintenant on utilise la méthode de dépôt dite "par immersion inclinée" nous observons dans les zones rouges (Figure II-8) la formation de super cristaux individuels bien facettés de différentes morphologies. Ils ont une épaisseur d'environ 1 μm . Leur structure cristalline est la structure usuelle cfc d'après les clichés de diffraction X (Figure II-9) Dans la zone verte, nous observons des films 3D également ordonnés selon la structure cfc. La distance inter particule issue des clichés de diffraction X est de $3,6 \pm 0,8$ nm en accord avec une chaîne alkyl plus longue (2.04 nm) et une faible interdigitation (Borges *et al.*, 2011).

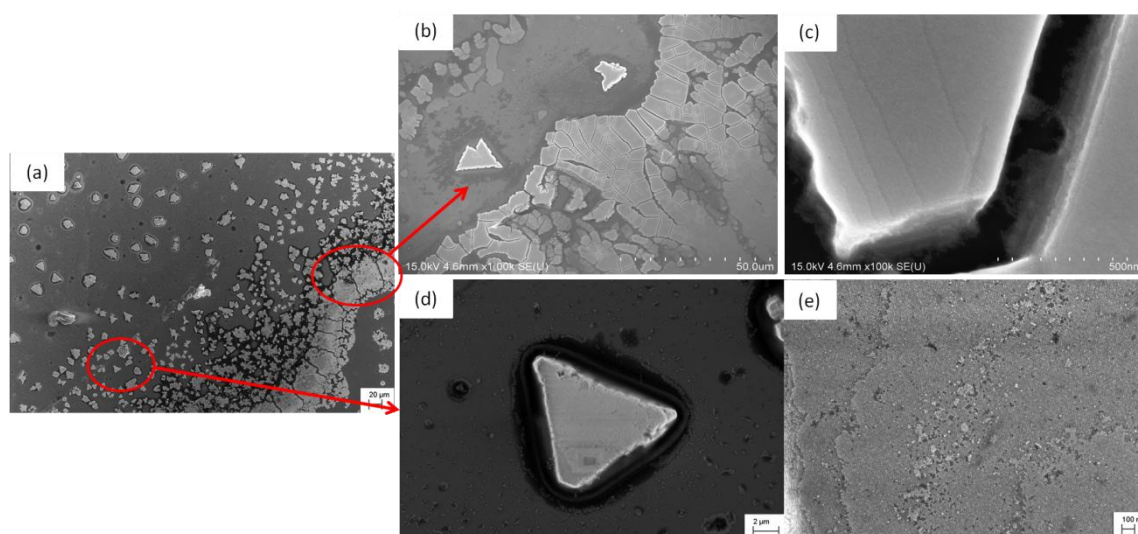


Figure II-8 : Clichés MEB d'un dépôt par immersion inclinée de NPs d'or de 11 nm avec (a) une vue d'ensemble de la partie supérieure du dépôt, zone verte : le film (b) et sa surface (c) et la zone rouge : un supercristal individuel (d) et sa surface (e).

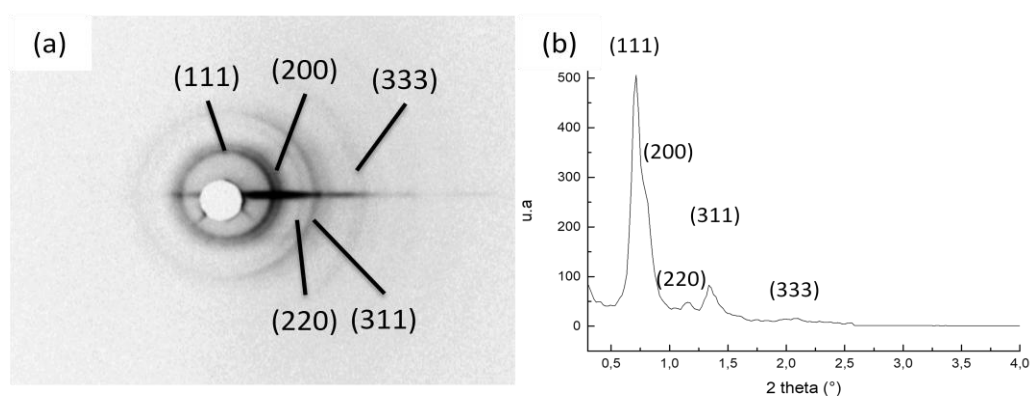


Figure II-9 : (a) Image de diffraction de la zone observée précédemment et (b) le diffractogramme correspondant.

Les diffractogrammes des dépôts par immersion inclinée pour les NPs d'or de 11,5 nm et d'argent de 5,5 nm sont présentés en annexe 2, figures A2-3 et A2-4 ainsi que l'attribution des plans (Tableaux A2-1 et A2-2).

Ces résultats montrent clairement que la méthode de dépôt joue un rôle essentiel dans l'organisation des NPs (Wan *et al.*, 2013).

Des assemblages 3D ordonnés de nanoparticules d'or de 16 à 21 nm de diamètre habillées d'oleylamine ont été reportés dans la littérature. Ils ont été obtenus par refroidissement à température ambiante de la solution colloïdale ou par évaporation lente du solvant à partir d'une solution chauffée à 110°C (Hiramatsu and Osterloh, 2004). L'abaissement de la température d'évaporation est montré comme induisant une transition de structure cristalline de hcp à cfc. Ces résultats sont donc cohérents avec nos observations d'une structure cfc pour un dépôt à température ambiante. La structure moléculaire de l'oleylamine est représentée sur la figure II-10a. La double liaison C=C en milieu de chaîne est un trait particulier de cette molécule qui suppose lors de l'organisation des nanoparticules une interdigitation partielle telle que schématisée sur la figure II-10b en accord avec l'article publié par Borges *et al* (Borges *et al.*, 2011). Des organisations 3D cfc ou hcp de nanoparticules de $\text{Fe}_x\text{O}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (11 nm de diamètre) habillées d'acide oléique de structure moléculaire comparable à l'oleylamine (avec la double liaison C=C en milieu de chaîne) ont également été reportées (Talapin *et al.*, 2010).

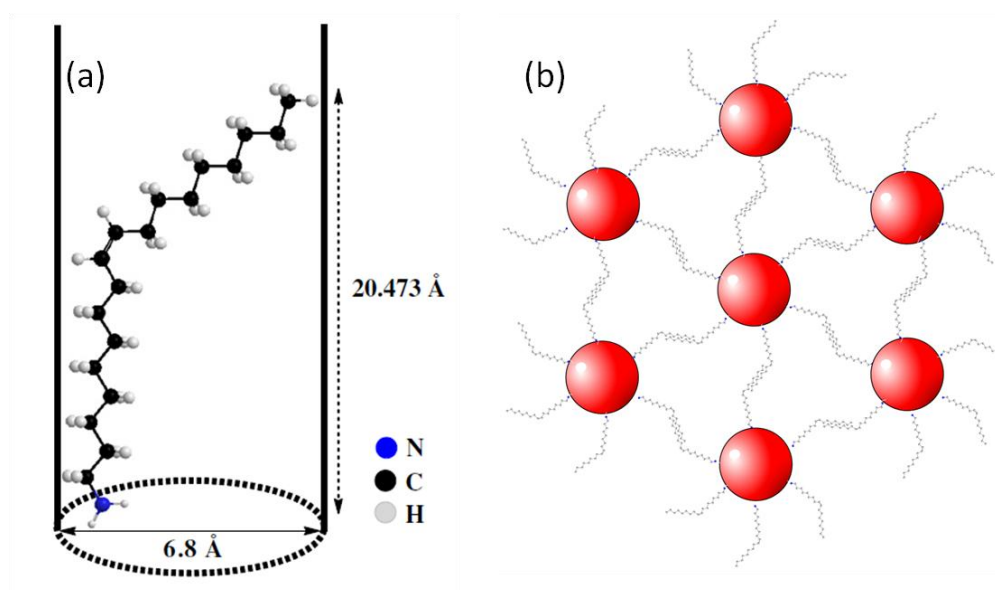


Figure II-10 : (a) Schéma de la structure moléculaire de l'oleylamine reproduit de l'article de Borges (Borges *et al.*, 2011) et (b) schéma de l'interdigitation des ligands dans une organisation hexagonale de NPs.

Les différentes morphologies (zone rouge) obtenues à l'aide du dépôt dit par « immersion inclinée » semblent indiquer une croissance en solution des supercristaux des nanoparticules $\text{C}_{18}\text{NAu}_{11\text{nm}}$ (Ouhenia-Ouadahi *et al.*, 2016).

Afin de confirmer ce mode de croissance, les potentiels d'interaction entre nanoparticules d'or habillées d'oleylamine de 5 et 11 nm de diamètre et dispersées dans le toluène ou l'hexane ont été calculés par un modèle de type Flory (en collaboration avec Johannes Richardi du laboratoire MONARIS) (Goubet *et al.*, 2011). Le potentiel d'interaction est défini comme la somme des attractions de Van der Waals entre les cœurs métalliques des particules, l'énergie libre de mélange des ligands et la compression élastique des ligands (Glockling and Wilbey, 1968). Des résultats antérieurs ont en effet montré que le toluène était favorable à la croissance en solution de nanoparticules d'argent ou d'or dont le diamètre était compris entre 4 et 7 nm et habillés de dodécaneethiols ou decaneethiols (Goubet *et al.*, 2011; Ouhenia-Ouadahi *et al.*, 2016), l'hexane excluait ce mode de croissance.

Les résultats obtenus pour les nanoparticules $C_{18}NAu_{11nm}$ montrent clairement un effet de ligands et de taille des nanoparticules. L'interaction entre nanoparticules d'or habillées d'oleylamine est répulsive que ce soit pour l'hexane ou le toluène pour des nanoparticules de 5 nm de diamètre et ne devient attractive dans le toluène que pour un diamètre des nanoparticules de 11 nm (Figure II-11). Elle reste répulsive dans l'hexane. Ces résultats sont donc en accord avec une croissance homogène des supercristaux de nanoparticules $C_{18}NAu_{11nm}$.

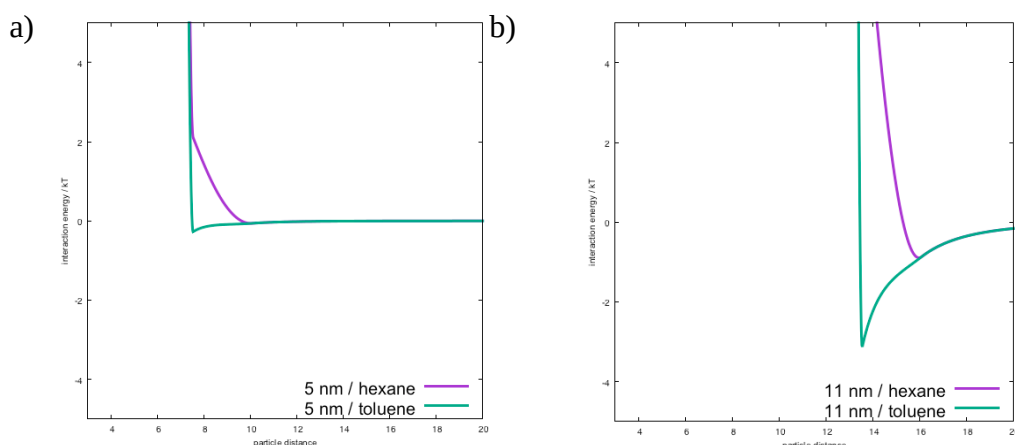


Figure II-11 : Potentiel d'interaction entre nanoparticules $C_{18}NAu_{11nm}$ dans différents solvants a) hexane b) toluène. Tous les potentiels ont été calculés à 25°C.

I.3.3 Organisations 3D de NPs $C_{18}NCu_{9nm}$

Dans le cas du cuivre, en utilisant la méthode de dépôt de goutte des assemblages amorphes de nanoparticules de cuivre sont observées par MEB sur l'ensemble du substrat (Figure II-12a).

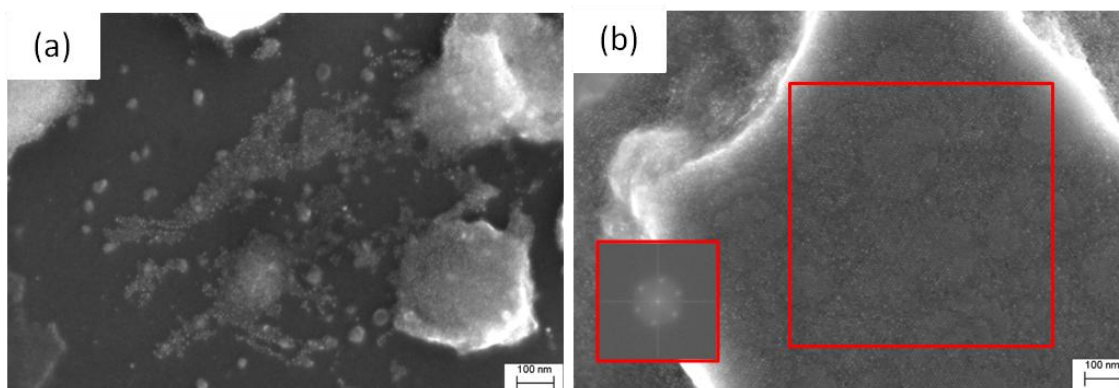


Figure II-12 : Clichés MEB de nanoparticules de cuivres déposées par (a) dépôt de goutte (b) immersion inclinée et (inset) transformée de Fourier de la zone rouge

Si maintenant nous utilisons la méthode de dépôt dite par "immersion inclinée" dans la zone verte nous observons par MEB la formation de films 3D ordonnés comme le montre la transformée de Fourier de l'image du film (Figure II-12b). Les zones orange et rouge n'ont pas pu être exploitées dues à une grande quantité de matière organique. Ces résultats montrent à nouveau que ce mode de dépôt favorise l'organisation à 3D de nanoparticules habillées de chaînes alkyl longues (oleylamine et acide oléique). Ceci confirme l'influence du mode de dépôt sur l'organisation des nanoparticules.

II Propriétés optiques des organisations 3D de NPs d'or, d'argent et de cuivre

II.1 Influence de l'épaisseur des assemblages 3D sur leur réponse optique

Les différentes méthodes utilisées pour la fabrication des assemblages 3D de NPs d'or ou d'argent, nous a donc permis d'obtenir des supracristaux individuels quelques soit la taille des NPs et le ligand (Tableau II-1). Par MEB et en inclinant le porte échantillon de quelque dizaine de degrés (45°) nous avons observé que l'épaisseur des supercristaux variée lors d'un même dépôt et d'un mode de dépôt à l'autre.

NPs	Méthode	Solvant	Objets	Organisation
$C_{18}NAu_{11nm}$	Goutte	Toluène	Multicouches	Oui
	Immersion inclinée		Supercristaux	
$C_{18}NCu_{9nm}$	Goutte	Toluène	Multicouches	Non
	Immersion inclinée		Assemblages 3D	Oui
$C_{12}SAu/Ag_{5nm}$	Goutte	Toluène	Supercristaux	Oui
	Immersion inclinée		Supercristaux	Oui

Tableau II-1 : Résumé des objets obtenus en fonction de la méthode de dépôt et les nanoparticules utilisées

Nous avons alors observé par microscopie optique trois dépôts caractérisés précédemment par MEB (encadrés vert). Les images optiques des supercristaux d'or et d'argent montrent clairement différentes couleurs. Ce changement de couleur est caractéristique d'un changement d'épaisseur, en accord avec des mesures AFM réalisées sur les trois échantillons (Figure II-13).

Pour les NPs de cuivre nous n'avons pas obtenu de supercristaux individuels mais que des films 3D organisés par la méthode dite "par immersion inclinée". On observe sur l'image optique des films rosés de différentes teintes. Les cartographies AFM montrent que la surface (Figure II-14b) n'est pas uniformément plane. Comme pour l'or et l'argent, nous avons donc observé une modification de la teinte du film en fonction de son épaisseur.

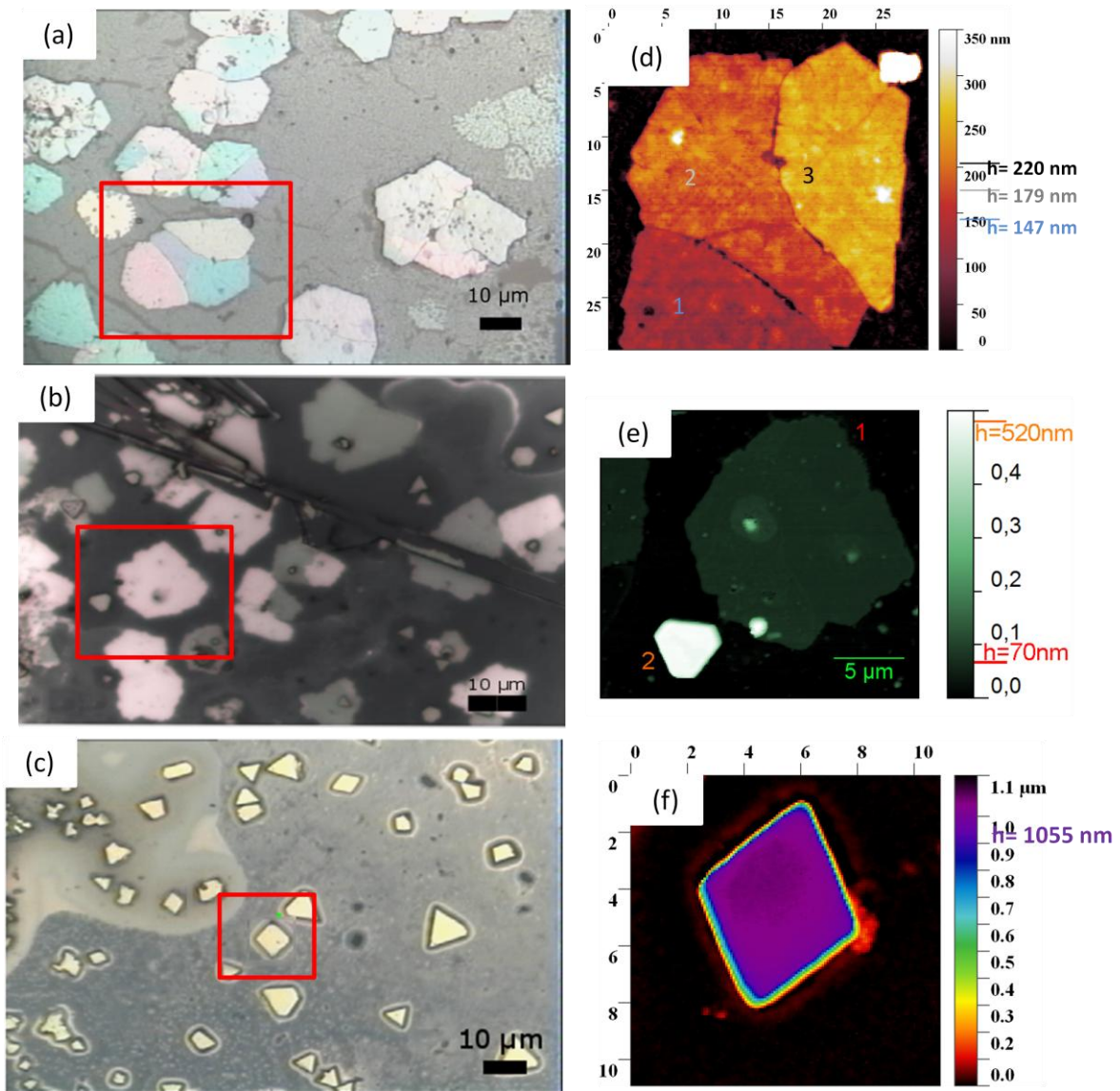


Figure II-13 : Images optiques de dépôt d'une solution collodale de NPs de (a) $C_{12}SAg_{5nm}$ et (b) $C_{12}Au_{5nm}$ par dépôt de goutte et (c) $C_{18}NAu_{11nm}$ par immersion inclinée. (d-f) Cartographies AFM correspondantes aux zones encadrées en rouge des images optiques

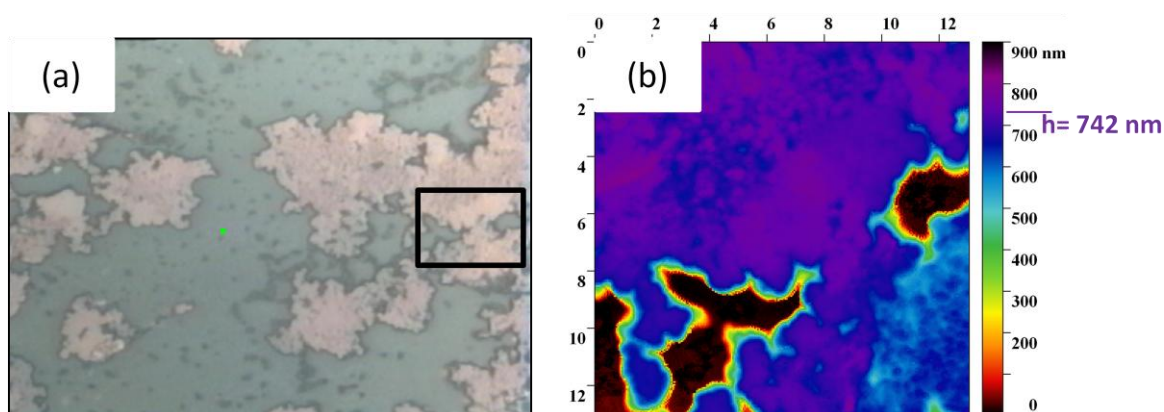


Figure II-14 : Dépôt par immersion inclinée de C12NHCu9nm avec (a) l'image optique et (b) la cartographie AFM de la zone encadrée

II.2 Absorbance des organisations 3D de nanoparticules (Au, Ag et Cu)

Les réponses optiques des assemblages de nanoparticules décrites dans le paragraphe précédent ont donc clairement été montrées comme dépendantes de l'épaisseur des assemblages et de la nature du métal. Afin d'obtenir des informations plus quantitatives, les spectres d'absorbance des organisations de nanoparticules de différentes épaisseurs ont été collectés dans le domaine du visible à l'aide du microscope confocal du spectromètre Raman et comparés aux spectres théoriques obtenus à partir d'un modèle analytique basé sur la théorie de Maxwell-Garnett.

II.2.1 Protocole expérimental.

Il n'est pas possible d'utiliser un spectromètre UV-Vis pour l'étude des propriétés optiques des supercristaux individuels. En effet, la surface d'analyse est bien trop grande (cm^2) par rapport aux dimensions des supercristaux. De plus, il a été montré (Aubertin *et al.*, 2015) qu'à partir d'une certaine épaisseur, les objets sont opaques. Nous avons ainsi utilisé le microscope confocal du spectromètre Raman (Labram) présent au laboratoire. Celui-ci permet d'analyser une surface faible (de l'ordre du μm^2). La présence d'une fibre optique empruntant une partie de chemin optique du laser, nous permet d'obtenir la réponse en réflexion du supercristal. De plus une lampe située sous le porte échantillon permet d'illuminer l'échantillon en transmission et ainsi de venir collecter la lumière transmise par un supercristal unique (Figure II-15).

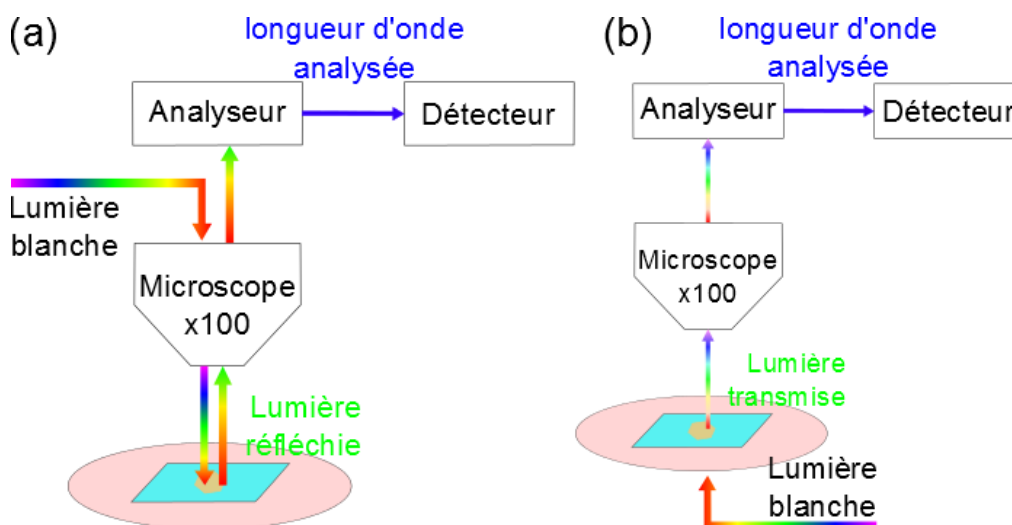


Figure II-15 : Schéma du montage expérimental avec le trajet optique en (a) réflexion et (b) transmittance

Ainsi, les spectres en réflexion sont acquis en 1 seconde et moyennés sur 10 acquisitions et pour les spectres en transmission, l'acquisition se fait en 30 secondes moyennée 1 fois. Cette différence s'explique par la différence d'intensité lumineuse entre les deux lampes. Dans chaque cas, un objectif PLN 100 de chez Olympus a été utilisé avec un réseau de 600 traits et un trou confocal de 300 μm . Il est à noter que l'utilisation d'un spectromètre Raman nous impose de garder le filtre notch, éliminant la raie Rayleigh du laser, de manière à être sûr du chemin optique (voir chapitre III). Par conséquent, les longueurs d'onde situées aux alentours de 633 nm ne seront pas enregistrées et devront être déduites par continuité du spectre optique. Par ailleurs, du fait de l'utilisation d'un réseau de 600 traits, chaque mesure effectuée entre 450 nm et 850 nm (ce qui correspond à la gamme dans laquelle le spectromètre est sensible) donne lieu à trois spectres qu'il faut ensuite recombinaison en un seul pour obtenir le spectre complet entre 450 nm et 850 nm. Pour effectuer cette reconstruction, nous procédons de la façon suivante dont les étapes sont reproduites dans la figure II-16 :

Sur la figure II-16a les données expérimentales brutes du signal réfléchi sont reproduites.

Sur la figure II-16b, nous construisons le spectre en réflectance à partir des données brutes. Pour ce faire, le signal acquis sur un supercristal est divisé :

- par celui obtenu en l'absence de nanoparticules (substrat nu) pour la transmission (Figure II-16 : (a) et (b)).

-par celui obtenu sur de l'aluminium, corrigé du coefficient de réflexion de l'aluminium pour la réflexion (coefficient de réflexion de 0.9).

Sur la figure II-16c, la zone située autour de 633 nm est reconstruite de façon à lisser la zone masquée par le notch du spectromètre Raman.

Sur la figure II-16d, les spectres sont réajustés les uns par rapport aux autres de façon à assurer la continuité du spectre optique et recombinaés en un seul

Sur la figure II-16e, un filtre par moyenne glissante est appliqué pour réduire le bruit

($y_n = \sum_{i=1}^{15} y_{n-8+i}$)), figure II-15 : (e)

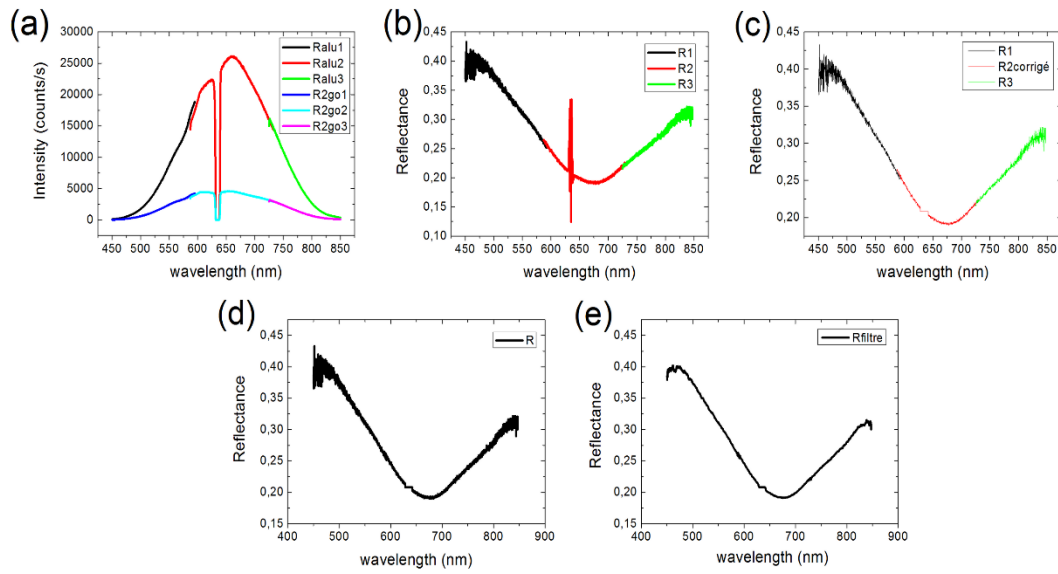


Figure II-16 : Différentes étapes ((a) à (e)) de la procédure permettant d'obtenir un spectre en réflectance à partir des données expérimentales recueillies.

Cette procédure est réalisée entièrement par une procédure Matlab de façon à éviter tout biais expérimental.

Les deux grandeurs mesurées ici sont la réflectance, R et la transmittance, T valant respectivement:

$$R = \frac{I_R}{0.9I_{Alu}} ; T = \frac{I_T}{I_{0,T}} \quad (II-1)$$

Avec I_R l'intensité lumineuse mesurée après réflexion sur le supercristal et I_{ref} celle obtenue sur la référence (ici l'aluminium avec $I_{ref} = 0.9I_{alu}$), I_T est celle transmise à travers l'échantillon et $I_{0,T}$ celle transmise à travers le substrat nu. Nous déduisons ainsi la réflectance et transmittance de l'échantillon : De ces deux grandeurs, nous en déduisons l'absorbance d'un supracristal :

$$A = 1-R-T \quad (II-2)$$

Ici, la diffusion de la lumière par les supercristaux sera négligée.

II.2.2 Modélisation

II.2.2.1 Modèle de Maxwell Garnett

Afin de mieux comprendre les résultats expérimentaux, nous avons calculé, via un modèle simple, l'absorbance des supercristaux. Afin de calculer les propriétés optiques des supercristaux, il est nécessaire de déterminer la valeur de la constante diélectrique effective ϵ_{sc} . Pour cela nous avons utilisé le modèle de Maxwell-Garnett [Maxwell-Garnett 1904]:

$$\epsilon_{sc} = \epsilon_e \frac{\epsilon_{NP}(1 + 2q) + 2\epsilon_e(1 - q)}{\epsilon_{NP}(1 - q) + \epsilon_e(2 + q)} \quad (II-3)$$

Cette théorie considère un arrangement de NPs à l'infini où chaque NPs voit le même environnement et a été développé pour des compacités, q, avec des valeurs comprises entre 0,01 et 0,5 (Ruppin, 1978). Les valeurs des constantes diélectriques des NPs, ϵ_{sc} , sont déterminées à partir des modèles décrits dans le chapitre I (Eq I-4.). Enfin la constante diélectrique du milieu environnant est celle du ligand en solution, avec une constante de $\epsilon_e = 1,459^2 = 2,129$ pour le dodécane-thiol et l'oleylamine. De cette manière, il est possible de calculer ϵ_{sc} en fonction de la longueur d'onde via le modèle de Drude (voir chapitre I). Il est à noter que ce modèle ne tient pas compte de l'épaisseur du supercristal. Ce modèle est donc moins adapté à des supercristaux fins où la contribution des NPs périphériques à la constante diélectrique ne sera plus négligeable. Cependant, il est aussi nécessaire de prendre en compte le substrat afin de calculer les valeurs de réflectance R et transmittance T.

II.2.2.2 Prise en compte de l'effet du substrat

Afin de prendre en compte l'effet du substrat, nous avons utilisé les travaux réalisés par Tomlin (Denton *et al.*). Ces derniers portent sur les calculs théoriques de R et T pour des couches minces déposées sur un substrat. Les valeurs de R et de T dépendent de la constante diélectrique de la couche mince (ici, des supercristaux), de son épaisseur et de celle du substrat. L'influence de l'épaisseur des supercristaux se traduit donc en 2 termes:

$$\alpha_{Tomlin} = \frac{4\pi h_{supercristal} k_1}{\lambda} \text{ et } \gamma_{Tomlin} = \frac{4\pi h_{supercristal} n_1}{\lambda} \quad (\text{II-4})$$

Le terme α_{Tomlin} est un argument d'une exponentielle alors que le terme γ_{Tomlin} est l'argument d'une fonction sinus ou cosinus. Ce terme met donc en évidence un phénomène d'interférence qui se traduit par des oscillations sur les spectres théoriques ainsi qu'expérimentaux. Il reste donc à déterminer les valeurs des paramètres suivant : ω_p , ϵ_b , q et g , afin de calculer les valeurs théoriques de réflectance transmittance et absorbance (Tableau II-2).

NPs	g	q	ϵ_e	ω_p	ϵ_b
$C_{12}SAg_{5nm}$	1,5	0,312	2,139	9,18	4,1
$C_{12}SAu_{5nm}$	1,5	0,3	2,13	9,05	10,3
$C_{18}NAu_{11nm}$	1,5	0,38	2,13	9,05	10,3
Références	Pinna 2001	Calcul	Sigma-Aldrich	Oates 2011	Oates 2011

Tableau II-2 : Valeurs des paramètres utilisés pour les calculs de réflectance, transmittance et absorbance des supercristaux de nanocristaux d'or et d'argent.

II.2.3 Études des organisations de NPs Au, Ag

Les spectres d'absorbance simulés pour les supercristaux de nanoparticules $C_{12}SAg_{5nm}$, $C_{12}SAu_{5nm}$ et $C_{18}NAu_{11nm}$ et leur dépendance avec leur épaisseur sont représentés sur la figure II-17. Ils montrent un bon accord avec les spectres expérimentaux.

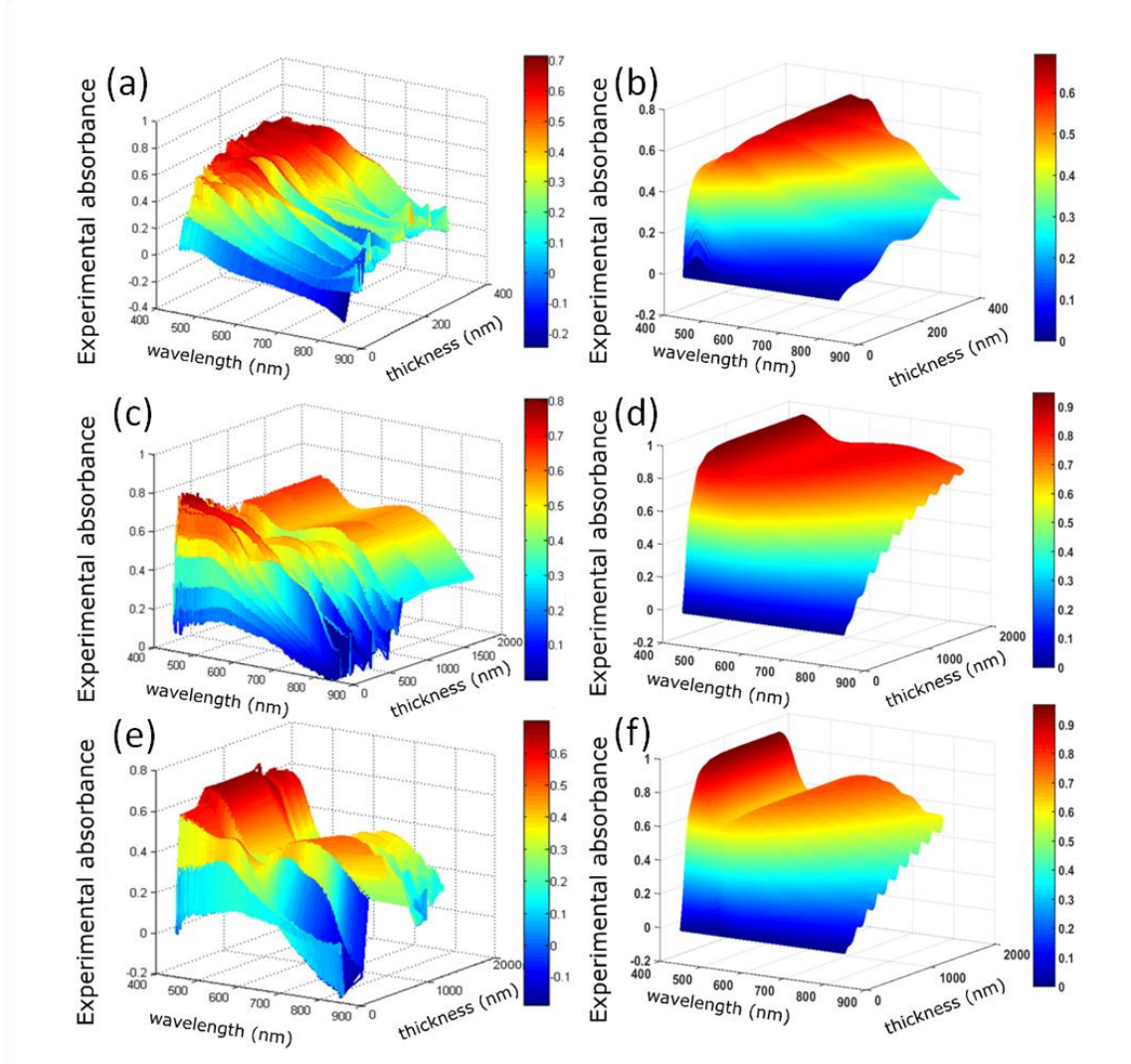


Figure II-17 : Spectres d'absorbance expérimentaux et simulés ($450 < \lambda < 850$ nm) de supercristaux individuels de différentes épaisseur constitués de NPs de (a, b) $C_{12}SAg_{5nm}$, (c, d) $C_{12}SAu_{5nm}$ et $C_{18}NAu_{11nm}$ (e, f). Les épaisseurs étudiées sont différentes pour les supercristaux d'or et d'argent.

Il est important de noter que nous pouvons observer des absorbances négatives pour des objets de faibles épaisseurs. Cela montre les limites de notre approche. En effet, une partie de la lumière est diffusée. Donc, lors du calcul de l'absorbance, nous soustrayons 2 fois le spectre de diffusion, qui est négligé dans notre calcul. Cela explique donc les valeurs d'absorbance négatives pour les objets fins où la diffusion n'est plus négligeable. Un maximum d'absorbance de 0,8 environ est aussi observable. Pour plus de clarté, des spectres empilés pour différentes hauteurs de supercristaux sont présentés en annexe 3 (Figure A3-1).

Pour les assemblages de nanoparticules d'argent, nous observons un maximum principal d'absorbance avec de faibles oscillations provenant du spectre de réflectance expérimentale. Pour les assemblages de nanoparticules d'or pour lesquels les hauteurs des supercristaux sont plus grandes, nous observons deux maxima d'absorption entre 400 et 500 nm et 600 et 700 nm avec de faibles oscillations dans le proche infrarouge. Quel que soit la nature des nanoparticules, un décalage vers le rouge ainsi qu'un élargissement de la bande d'absorption principale avec la hauteur des supercristaux sont observés, à la fois dans les spectres expérimentaux et théoriques. Cet élargissement est cependant plus important dans le cas des résultats expérimentaux. Cette différence serait liée à un couplage des plasmons entre particules qui n'est pas pris en compte dans le modèle (Aubertin *et al.*, 2015; Ko *et al.*, 2008; Taleb *et al.*, 1999). En effet, la faible distance interparticule dans les supercristaux (inférieure au diamètre des NPs) favorise le couplage des NPs ce qui provoque une augmentation de l'intensité ainsi qu'un décalage vers le rouge du plasmon, comparé à la nanoparticule en solution (Ko *et al.*, 2008). De plus, l'augmentation de la taille des NPs influe sur les maxima des spectres d'absorbance qui sont plus prononcés dans les cas des NPs de 11 nm. Cet effet peut être expliqué par l'évolution de l'intensité de la bande plasmon avec l'augmentation de la taille des NPs (Kelly *et al.*, 2003) qui est visible dans les spectres UV-Vis (voir chapitre I).

Dans le cas des nanoparticules de cuivre, les mesures optiques sont plus délicates à mettre en place que pour l'argent ou l'or dues à la tendance des NPs à s'oxyder. L'oxydation des nanoparticules de cuivre est connue pour modifier leur réponse optique, elle engendre en effet un décalage vers le rouge ainsi qu'un amortissement de la bande plasmon (Ben Aissa *et al.*, 2015). La couleur rosée des films de cuivre sur l'image optique de la figure II-14 est caractéristique de l'absence d'oxydation ce qui a été confirmé par des mesures SERS présentées dans la partie suivante. Les mesures d'absorbance sont donc réalisées rapidement sur 2 zones différentes. On observe à nouveau que l'absorbance des films de cuivre augmentent avec l'épaisseur des supercristaux de la même manière que pour les supercristaux de NPs d'or ou d'argent (Figure II-17, a, c et e, et Figure II-18).

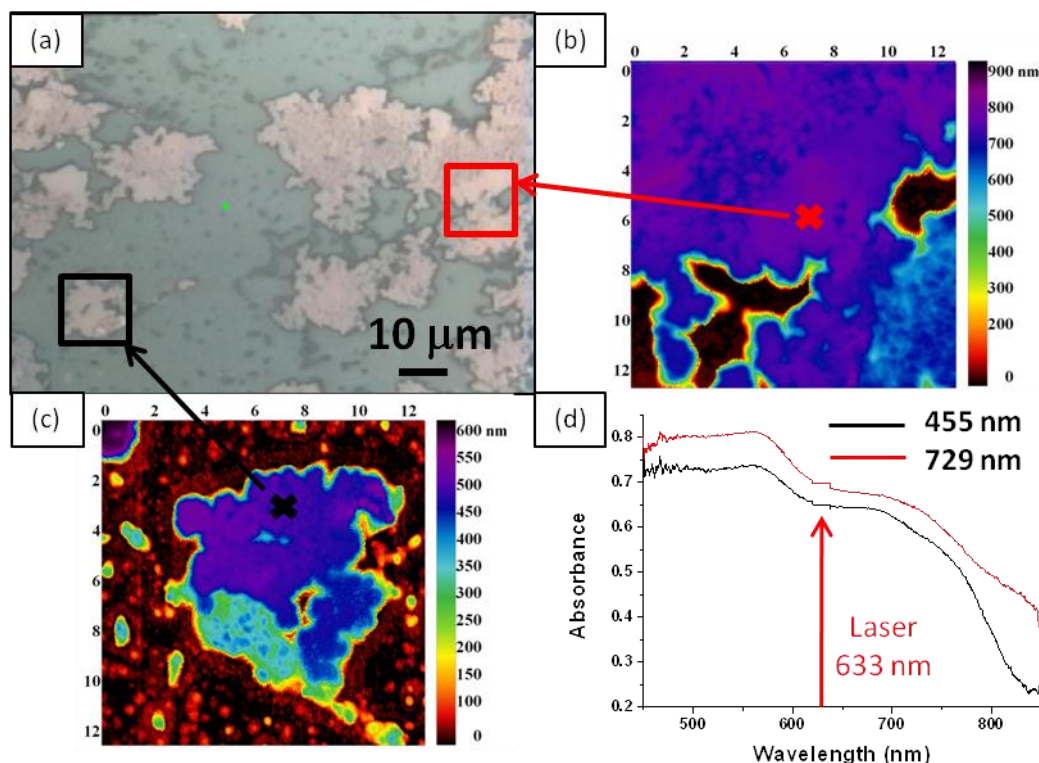


Figure II-18 : Dépôt de $C_{12}NCu_{9nm}$ par immersion inclinée avec (a) l'image optique, (b) et (c) cartographie AFM des zones correspondantes et (d) spectres d'absorbances des deux zones

II.3 Étude des propriétés SERS des organisations 3D de nanoparticules d'or, d'argent et de cuivre

La comparaison entre les spectres optiques expérimentaux et simulés fournit une preuve indirecte du couplage électromagnétique entre les NPs dans les assemblages 3D ordonnés. Dans cette partie, nous tirerons avantage de ce couplage induisant un grand nombre de points chauds sous illumination par un laser afin de pouvoir évaluer et interpréter les propriétés SERS des supercristaux en fonction de la nature et de la taille des nanoparticules (or, argent ou cuivre) et de la distance interparticule. Les propriétés SERS seront directement évaluées à partir de la signature spectrale des ligands habillant les nanoparticules puis à partir d'une molécule sonde en Raman telle que le 4-nitrothiophénol (4-NTP) (Bjerke and Griffiths, 2002; Dong *et al.*, 2011; Thomas *et al.*, 2013).

II.3.1 Effet de la nature du métal sur les propriétés SERS

Les spectres SERS des supercristaux constitués de NPs $C_{12}SAu_{5nm}$ ou $C_{12}SAg_{5nm}$ (ligands dodécane-thiolate) ont été réalisés avec une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 532$ nm (Figure II-19). L'absence de signal correspondant à la vibration d'élongation S-H suggère une chimisorption de la forme thiolate du dodécane-thiol sur l'argent ainsi que sur l'or (Levin *et al.*, 2006). De plus, la vibration d'élongation trans C-S située à 700 cm^{-1} est observée uniquement sur les supercristaux d'argent et non pas sur ceux d'or. Cependant, la fréquence ainsi que l'intensité de la bande Raman C-S pour la forme thiolate du ligand est fortement influencé par l'orientation de la molécule en surface (insert Figure II-18) (Andrieux-Ledier, 2013; Levin *et al.*, 2006; Lopez-Tobar *et al.*, 2013). Pemberton *et al.* ont reporté qu'en effet, la liaison C-S du thiol adsorbé sur une surface d'or est orienté parallèlement à la surface, tandis que dans le cas de l'argent, la liaison est orientée perpendiculairement (Bryant and Pemberton, 1991). Nous pouvons donc suggérer que la bande Raman de vibration $\nu(C-S)$ des thiolates est moins exaltée pour les assemblages d'or que d'argent. Cependant, les modes de vibrations C-H (ν_{sym} et ν_{asym} et résonances de Fermi) des dodécane-thiolates sont présents, entre 2850 et 2950 cm^{-1} , pour les supercristaux d'or et d'argent. Nous pourrions ainsi utiliser ces modes afin de comparer l'exaltation SERS entre les deux métaux.

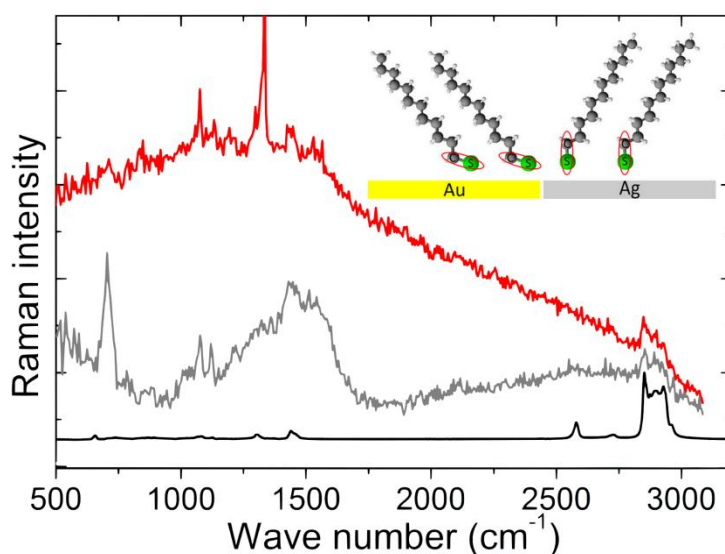


Figure II-19 : Spectres SERS du dodécane-thiolate réalisés à $\lambda_{exc} = 532$ nm sur des supercristaux individuels constitués de (rouge) $C_{12}SAu_{5nm}$ et (gris) $C_{12}SAg_{5nm}$ avec une épaisseur de 142 et 131 nm respectivement. Spectre Raman du dodécane-thiol (noir)

Afin de mieux appréhender l'influence de l'épaisseur des supercristaux, plusieurs spectres SERS associés à différentes épaisseurs de supercristaux de $C_{12}SAu_{5nm}$ sont représentés en figure II-120. Ces spectres ont été réalisés à trois différentes longueurs d'onde d'excitation : 473, 532 et 633 nm. Les intensités des bandes de vibrations C-H augmentent clairement avec l'épaisseur des supercristaux d'or (Figure II-20) comme il a été observé pour l'argent (Aubertin *et al.*, 2015). Ces résultats sont expliqués par l'augmentation du nombre de couches de NPs, sondées dans les supercristaux, qui dépend de la profondeur de pénétration du laser d'excitation.

A partir des spectres optiques présentés en figure II-17 a à d, les valeurs d'absorbance à 473 nm, 532 nm et 633 nm, correspondant aux longueurs d'onde d'excitation, ont été extraites (Figure II-21). Afin de déterminer la valeur de l'épaisseur sondée, les valeurs expérimentales ont été séparées en deux jeux de données, celles dont l'absorbance est inférieure à 0,5 et celles dont l'absorbance est stabilisée (observation d'un plateau). Après exclusion des données proches de la valeur du seuil du plateau, nous avons effectué deux régressions linéaires sur les points expérimentaux (avant 0,5 et pour le plateau) et calculé l'intersection entre les deux droites. Il apparaît clairement que la profondeur de pénétration du laser dépend, du nombre de couches sondées, et de la nature des nanoparticules (or ou argent). La profondeur sondée est aussi clairement plus faible pour les supercristaux d'or que d'argent (Tableau II-3).

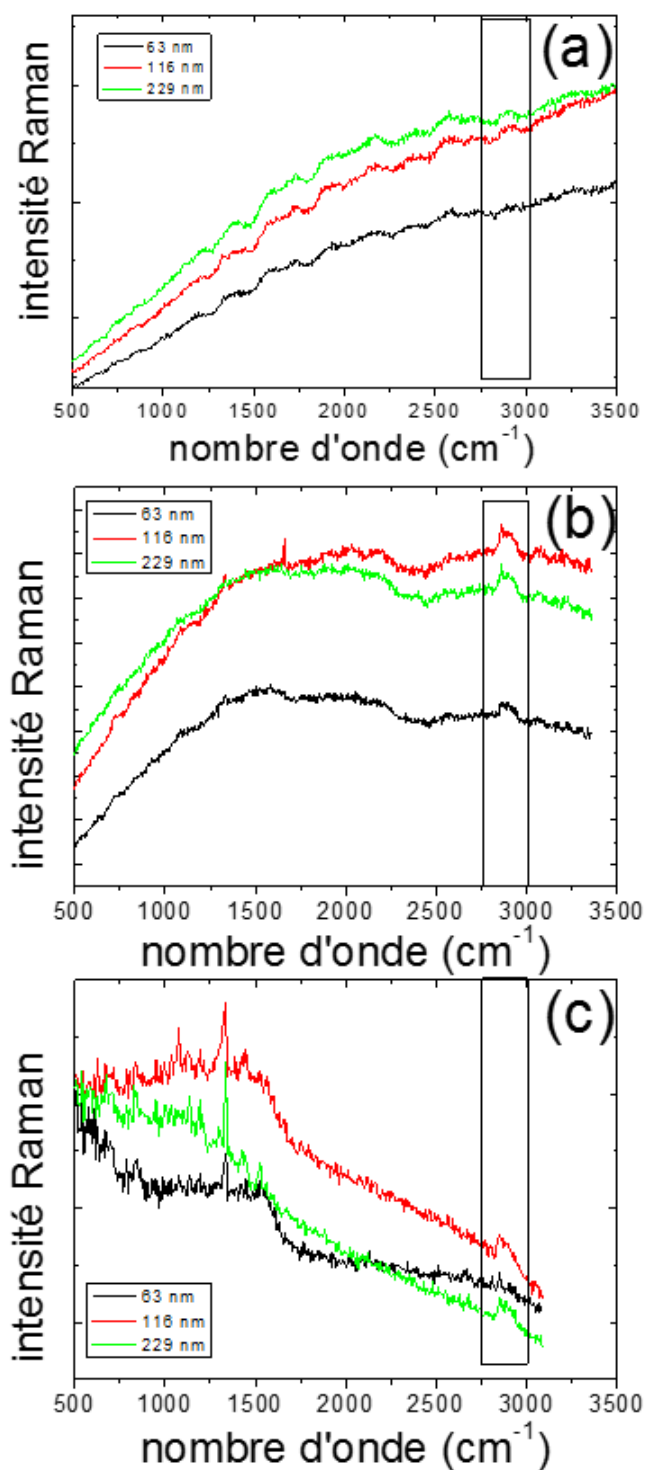


Figure II-120 : Spectres SERS de ligand dodécane-thiolate réalisés sur des supercristaux individuels de C₁₂SAu_{5nm} de différentes épaisseurs (noir : 63 nm, rouge, 116 nm et vert 229 nm) à 3 longueurs d'ondes d'excitation (a) $\lambda_{exc} = 473$ nm, puissance 13 μ W, $t_{aq} = 5$ s moyenné sur 9 points sur le supercristal, (b) $\lambda_{exc} = 532$ nm, puissance 30 μ W, $t_{aq} = 5$ s moyenné sur 9 points sur le supercristal (c) $\lambda_{exc} = 633$ nm puissance 70 μ W, $t_{aq} = 300$ s. Les spectres ont été décalés pour plus de clarté.

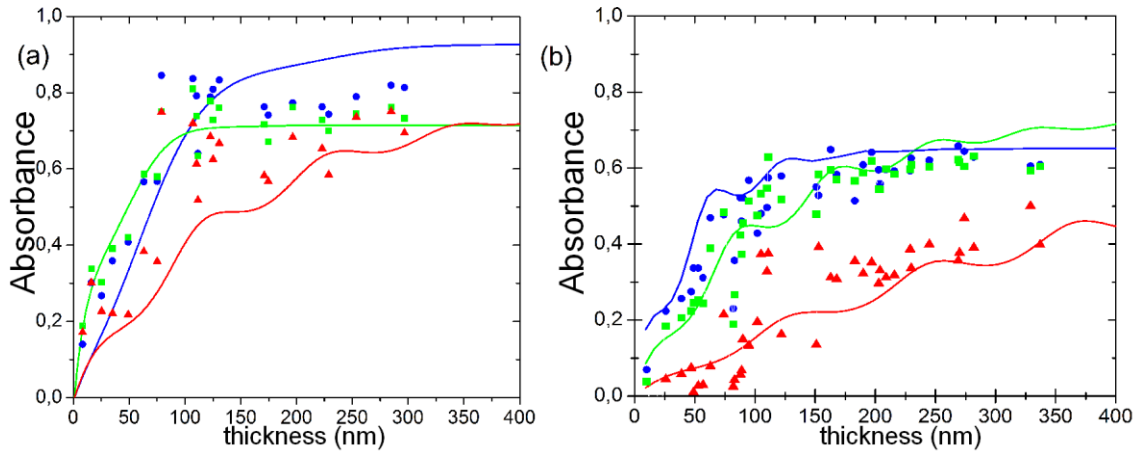


Figure II-21 : Absorbance expérimentale (cercles 473 nm, carrés 532 nm et triangles 633 nm) et simulée à 473 nm (bleu), 532 nm (vert) et 633 nm (63 nm) de supercristaux de (a) $C_{12}SAu_{5nm}$ et (b) $C_{12}SAg_{5nm}$

Longueur d'onde d'excitation (nm)	473	532	633
Épaisseur maximum sondée pour $C_{12}SAu_{5nm}$ NPs	90 nm	100 nm	129 nm
Épaisseur maximum sondée pour $C_{12}SAg_{5nm}$ NPs	102 nm	171 nm	> 400 nm

Tableau II-3 : Maximum de la profondeur sondée pour des supercristaux de NPs d'argent et d'or à différentes longueur d'onde d'excitation : 473 nm, 532 nm et 633 nm, déduit de la figure II-16

Connaissant la profondeur sondée et le taux de couverture des nanoparticules par le dodécane-thiolate (Goubet *et al.*, 2013; Korgel and Fitzmaurice, 1998). Le facteur d'exaltation (FE) SERS des supercristaux sur la bande C-H (Aubertin *et al.*, 2015) est déterminé en comparant le signal SERS avec celui du dodécane-thiolate pur.

$$FE = \frac{I_{CS,supra}}{N_{thiol,supra} \times I_{laser,supra}} \times \frac{N_{thiol,pur} \times I_{laser,pur}}{I_{CS,pur}} \quad (II-5)$$

où $I_{CS,supra}$ est l'intensité du signal Raman de la bande C-S du supercristal, $N_{thiol,supra}$ la quantité de thiol analysée, $I_{laser,supra}$ l'intensité du laser lors de l'analyse de l'échantillon sur le silicium. $N_{thiol,pur}$ est la quantité de thiol sondée sur le produit pur en solution, $I_{laser,pur}$ l'intensité du signal du silicium et $I_{CS,pur}$ l'intensité du signal de la bande de vibration C-S du produit pur.

La figure II-22 présente les facteurs d'exaltation calculés aux longueurs d'excitation de 473 nm, 532 nm et 633 nm pour les supercristaux de $C_{12}SAu_{5nm}$ et $C_{12}SAg_{5nm}$. Les FEs sont étonnamment similaires, de l'ordre de 10^3 (Tableau II-4) malgré le fait que l'argent est connu pour présenter en solution (en considérant des nanoparticules individuelles) une bande plasmon plus intense que l'or,. Il est à noter que les FEs sont importants pour des systèmes aliphatiques et pour des NPs plus petites que celles utilisées couramment en SERS dans la littérature. Nous avons ensuite comparé la quantité de thiolate sondées pour les supercristaux d'or et d'argent de hauteur similaire. Pour une épaisseur de 50 nm, et un faisceau laser de $1 \mu m^2$, la quantité de thiols calculée est de $9,9 \times 10^7$ et 1×10^8 molécules pour $C_{12}SAu_{5nm}$ et $C_{12}SAg_{5nm}$ respectivement (Djebaili *et al.*, 2013). Nous pouvons donc considérer que la quantité de thiolate est identique pour les deux métaux.

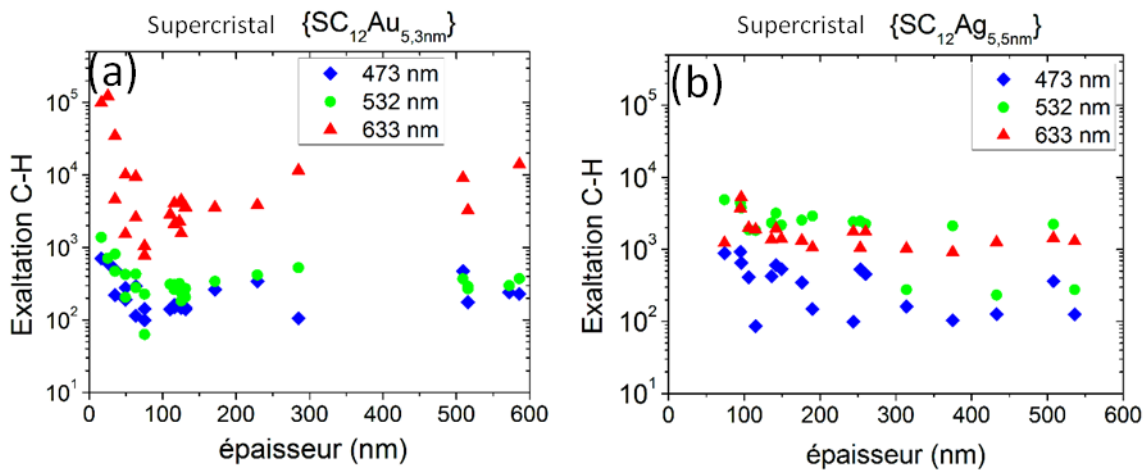


Figure II-22 : Facteurs d'exaltation calculés pour les supercristaux de (a) $C_{12}SAu_{5nm}$ and (b) $C_{12}SAg_{5nm}$ en fonction de leur épaisseur pour $\lambda_{exc} = 473, 532$ et 633 nm.

Il est aussi intéressant d'observer que quelque soit la nature du métal, le FE le plus faible est obtenu avec une longueur d'onde d'excitation de 473 nm. De plus, le FE le plus important, dans le cas de l'argent, est obtenu à $\lambda_{exc} = 532$ nm et $\lambda_{exc} = 633$ nm pour l'or. Cet effet peut être expliqué par les positions du maximum de la bande plasmon des supercristaux de $C_{12}SAu_{5nm}$ et $C_{12}SAg_{5nm}$, amenant à un maximum du couplage "excitation-plasmon" à 532 nm pour l'argent et 633 nm pour l'or (Figure II-23).

Longueur d'onde d'excitation (nm)	473	532	633
Supercristaux de $C_{12}SAu_{5nm}$ NPs	$0,2 \times 10^3$	$0,4 \times 10^3$	6×10^3
Supercristaux de $C_{12}SAg_{5nm}$ NPs	$0,4 \times 10^3$	2×10^3	2×10^3

Tableau II-4 : Facteurs d'exaltation moyen calculés pour des supercristaux de $C_{12}SAu_{5nm}$ et $C_{12}SAg_{5nm}$ à différentes longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{exc} = 473, 532$ or 633 nm)

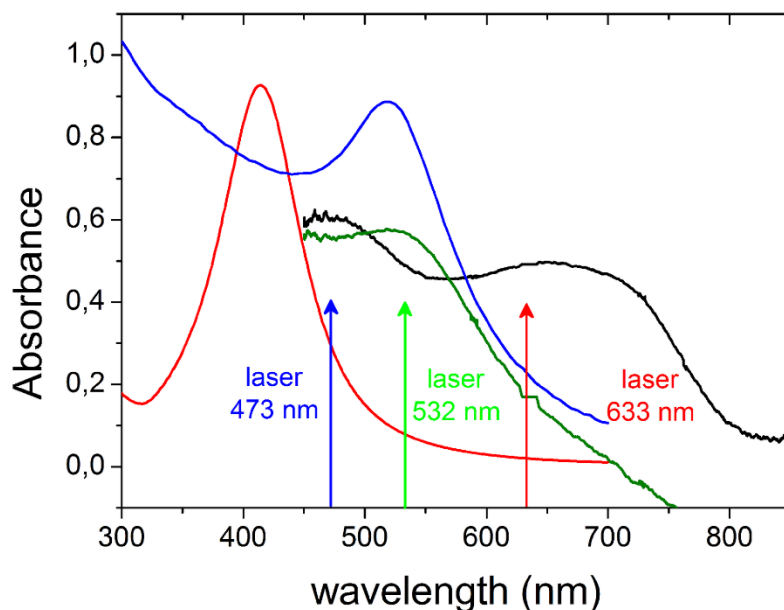


Figure II-23 : Spectres d'absorption UV-visible de NPs de $C_{12}SAg_{5nm}$ (rouge) et $C_{12}SAu_{5nm}$ (bleu) en solution et spectres d'absorbance de supercristaux $C_{12}SAg_{5nm}$ (noir) and $C_{12}SAu_{5nm}$ (vert) d'épaisseur respective de 96 nm et 872 nm.

II.3.2 Effet de la taille des nanoparticules et de la distance interparticules sur les propriétés SERS

Afin d'étudier l'effet de taille des nanoparticules sur la réponse SERS de supercristaux d'or, nous avons analysé les spectres SERS de supercristaux de nanoparticules $C_{18}NAu_{11nm}$ à $\lambda_{exc} = 532$ nm. La figure II-24 montre les spectres Raman de l'oleylamine pure, de la triphenylphosphine (dérivée du sel précurseur et qui peut jouer le rôle de ligands (Andrieux-Ledier *et al.*, 2013) et d'un supracristal de nanoparticules $C_{18}NAu_{11nm}$. Les bandes de vibrations C-H (ν_{sym} , ν_{asym} et résonance de Fermi) de l'oleylamine sont observées entre 2850 et 1950 cm^{-1} (Figure II-23 : lignes en pointillées) avec les bandes de vibrations caractéristiques des ligands PPh_3 aux alentours de 1000 cm^{-1} (Figure II-23).

La quantité d'oleylamine adsorbée en surface ne pouvant pas être estimée directement, nous avons calculé le FE en considérant que l'espace interparticule dans le supercristal est rempli d'oleylamine liquide. En connaissant la densité de l'oleylamine liquide ($d = 0.813$ $g.cm^{-3}$) ainsi que sa masse molaire ($M = 267,5$ $g.mol^{-1}$), le nombre de molécules par unité de volume et donc, la quantité de molécules sondées peuvent être déterminés. De plus, la profondeur sondée dans le supercristal a été déterminée, de la même manière que pour les supercristaux de NPs d'or et d'argent de 5 nm, comme étant 72 nm, 84 nm et 139 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 473 nm, 532 nm et 633 nm respectivement (Figure II-25a).

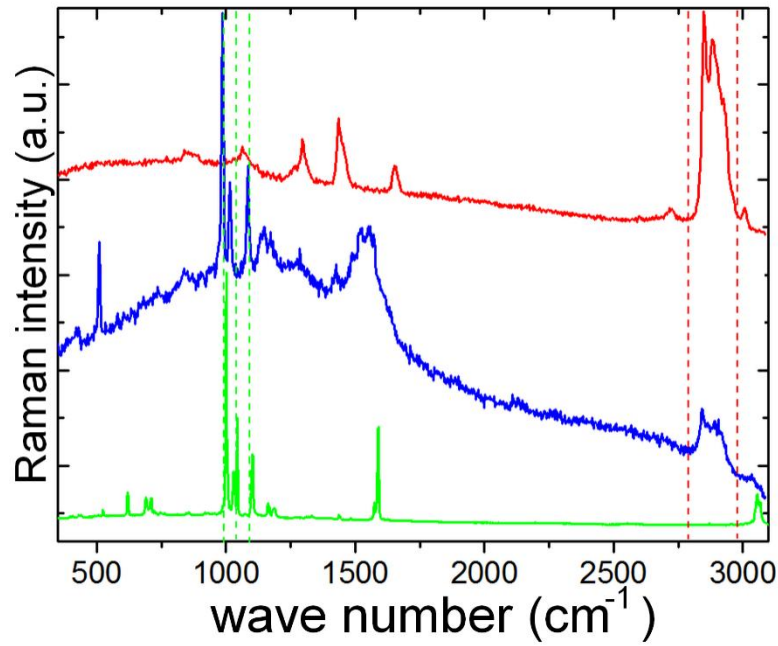


Figure II-24 : Spectres Raman de (rouge) l'oleylamine pure et (vert) de la triphenylphosphine. Spectre Raman d'un supercristal individuel constitué $\text{C}_{18}\text{NAu}_{11\text{nm}}$ (bleu) pour une longueur d'onde d'excitation laser égale à 532 nm. Les spectres ont été décalés pour plus de clarté. Les bandes vibrationnelles de l'oleylamine sont marquées par les lignes rouges en pointillé.

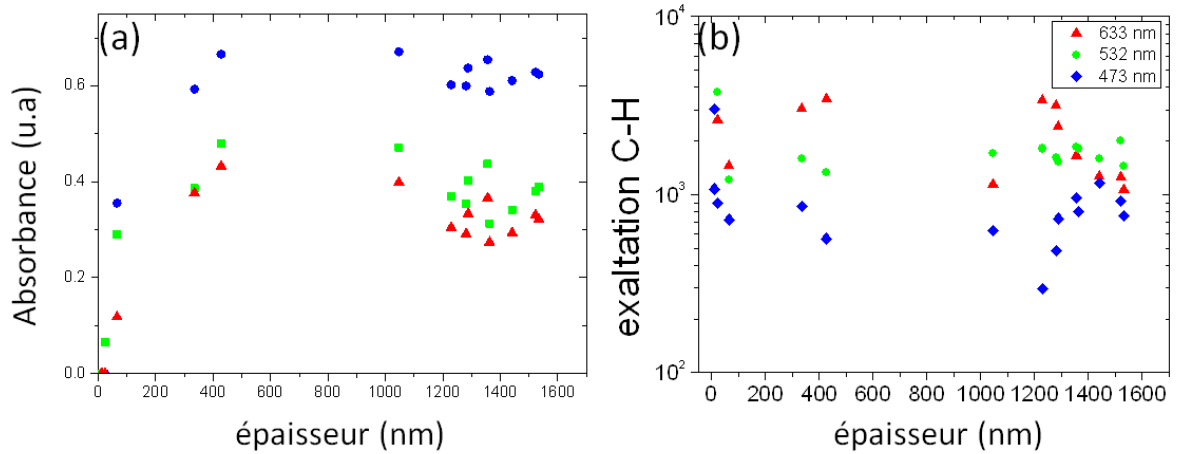


Figure II-25 : (a) Absorbance expérimentale pour des supercristaux de $\text{C}_{18}\text{NAu}_{11\text{nm}}$ et (b) les facteurs d'exaltations calculés pour la bande C-H à trois longueur d'onde d'excitation (cercles 473 nm, carrés 532 nm et triangles 633 nm).

Le facteur d'exaltation moyen calculé est de l'ordre de 10^3 pour des longueurs d'onde d'excitation de 473 et 532 nm. Il est légèrement supérieur pour une longueur d'onde d'excitation de 633 nm. Nous observons donc à nouveau comme pour les nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre que l'exaltation SERS est plus importante pour une longueur d'onde d'excitation dans le rouge.

II.4 Étude de la performance SERS des supercristaux via l'utilisation de molécules de référence en SERS

Afin de mettre en avant l'efficacité SERS des supercristaux constitués de $C_{12}SAu_{5nm}$, quelques ligands dodécane-thiols ont été remplacés par du 4-NTP (Figure II-25b), une molécule couramment utilisée en SERS (Skadtchenko and Aroca, 2001; van Schroyen Lantman *et al.*, 2012). Pour cela, un substrat recouvert de supercristaux d'or a été laissé dans une solution de 4-NTP à 1 mM dans l'éthanol pendant 20h, l'éthanol étant un mauvais solvant pour les nanoparticules, celles-ci ne sont ainsi pas redispersées en solution.

L'échantillon est ensuite laissé 2 x 30 minutes dans de l'éthanol pur afin d'éliminer les molécules de 4-NTP libres. Les spectres SERS enregistrés en excitant à $\lambda_{exc} = 473, 532$ et 633 nm sont présentés en figure II-26a. Ces spectres confirment la présence du 4-NTP ainsi que celle du dodécane-thiol. L'attribution des bandes du 4-NTP est reportée dans le tableau II-5.

Nombres d'ondes vibrationnels (cm^{-1})	Attribution
700	Elongation C-S
826	Torsion C-H
1010-1130	Respiration du cycle Flexion C-H
1340	Elongation symétrique NO_2
1586	Elongation C=C

Tableau II-5 : Modes de vibrations principaux du 4-NTP

L'homogénéité de la réponse SERS des supercristaux de nanocristaux d'or est testée au travers des cartographies Raman réalisées à partir de la bande de vibration du NO_2 , située à 1340 cm^{-1} , sur plusieurs supercristaux ainsi qu'à plusieurs longueurs d'ondes d'excitations (Figure II-26 d, f et h). Les cartographies réalisées sur d'autres bandes de vibrations du 4-NTP sont présentées en annexe 3 (Figure A3 2 à 4).

Les cartographies Raman reproduisent bien les morphologies des supercristaux observées sur les images optiques correspondantes. Ceci indique donc une couverture homogène des supercristaux d'or par le 4-NTP. De plus, en accord avec les résultats obtenus en utilisant comme sonde Raman les ligands dodécane-thiols adsorbés sur les nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre, un maximum de l'exaltation SERS est observé pour $\lambda_{exc} = 633$ nm (Figure II-26a).

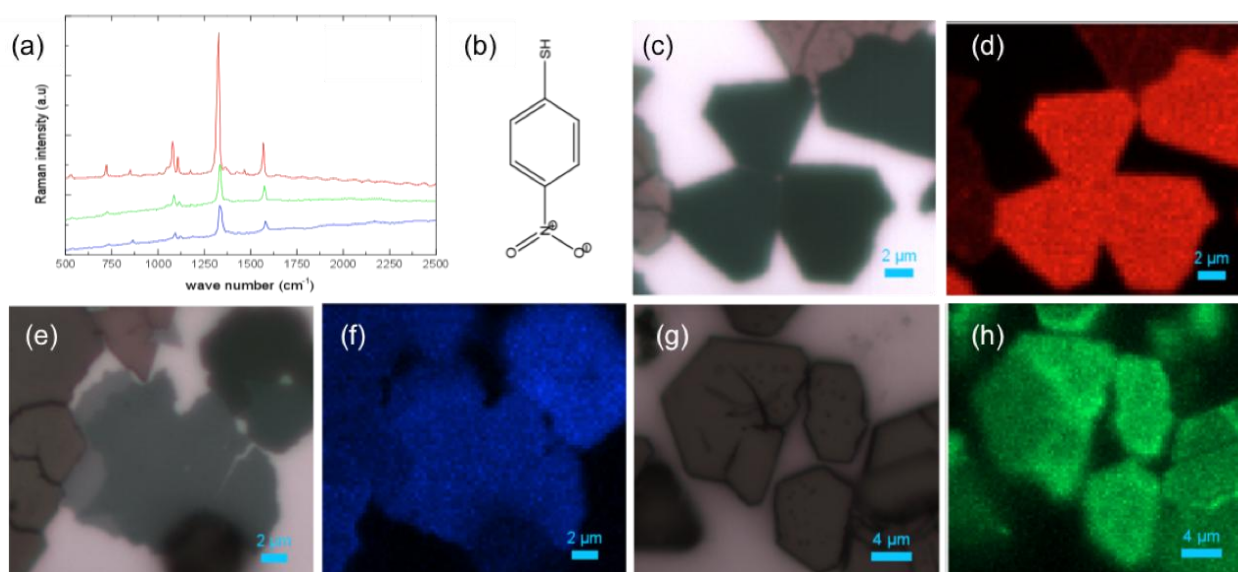


Figure II-26 : a) Spectre SERS du 4-NTP absorbé sur des supercristaux de $C_{12}SAu_{5nm}$ à $\lambda_{exc} = 473$ nm (bleu), 532nm (vert) et 633 nm (rouge), b) structure moléculaire du 4-NTP. Images optiques de plusieurs supercristaux (c, e and g) ainsi que les cartographies Raman correspondantes de la vibration C-NO₂ (1340 cm^{-1}) à $\lambda_{exc} = 633$ nm (d), 473 nm (f) et 532 nm (h). Temps d'acquisition des spectres : 0.1s, puissance laser de $13\mu W$, $30\mu W$ et $70\mu W$ pour $\lambda_{exc} = 473$, 532 and 633nm respectivement.

Les autres modes de vibrations tels que C-S, C-H et C-C ont également été utilisés pour réaliser des cartographies Raman sur les supercristaux d'or (Annexe 3, figure A3 2 à 4) et montrent des résultats similaires.

Comme nous ne connaissons pas la quantité de 4-NTP adsorbée à la surface des nanoparticules, nous n'avons pas pu calculer de FE. Néanmoins, ces résultats montrent que la réponse SERS est homogène sur l'ensemble d'un supercristal et reproductible d'un supercristal à l'autre.

L'activité SERS des assemblages 3D de $C_{12}NCu_{9nm}$ a aussi été étudiée. De la même manière que pour les nanoparticules d'or, quelques ligands adsorbés à la surface des NPs de cuivre ont été remplacés par du 4-NTP. La cartographie Raman de l'échantillon a ainsi été réalisée à partir de la bande de vibration symétrique NO_2 du 4-NTP pour une longueur d'onde d'excitation de 633 nm (Figure II-26).

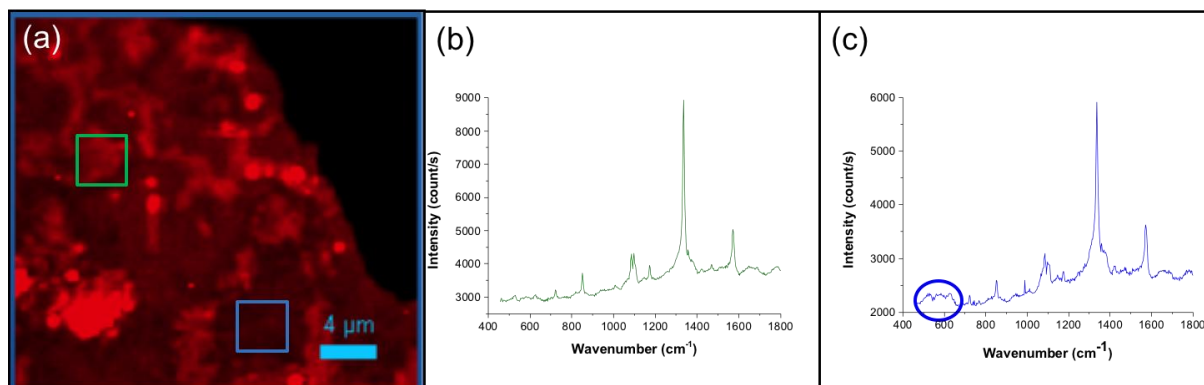


Figure II-27 : (a) Cartographie Raman réalisé sur la vibration d'élongation symétrique " NO_2 " (1340 cm^{-1}) à $\lambda_{exc} = 633\text{ nm}$. Le temps d'acquisition des spectres

Contrairement à ce qui a été observé pour l'argent ou l'or, certaines zones apparaissent plus sombres que d'autres. Cela peut être attribué à une oxydation partielle du cuivre. En effet, nous pouvons observer que l'intensité du spectre moyen délimité par le carré vert (Figure II-27) est plus importante que celle de la zone délimitée par le carré bleu. De plus, des bandes de vibrations situées entre 500 et 600 cm^{-1} sont observables (Figure II-27c cercle bleu) et sont caractéristiques des oxydes de cuivre (CuO et Cu_2O).

Ces spectres révèlent également la présence de la dodecylamine ainsi que celle du 4-NTP en accord avec les spectres Raman des molécules pures (Annexe 3, figure A3 5 et 6). Comme précédemment nous n'avons pas pu calculer de FE. Ne connaissance pas le nombre de molécules de 4-NTP absorbées en surface. De plus par AFM nous avons observé que l'épaisseur des films est inhomogène. Enfin l'oxydation partielle du film est connue pour diminuer les propriétés plasmoniques des nanoparticules du cuivre et donc l'efficacité SERS de ces assemblages.

III Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fabriqué des supercristaux individuels de nanoparticules d'or ou d'argent de différentes tailles et habillés de différentes longueurs de chaîne alkyl à l'aide de plusieurs méthodes de dépôts. Nous avons montré clairement l'influence du mode dépôt sur l'organisation des nanoparticules. Des supercristaux bien facettés de plusieurs micromètres (de côté) de différentes épaisseurs (de 100 nm à 2 μ m) ont pu être obtenus.

Pour les nanoparticules de cuivre nous avons obtenus des films 3D ordonnés. La présence de plusieurs ligands adsorbés à la surface apparaît en effet nuire à l'organisation sous forme de super cristaux individuels.

Afin de comparer les différents substrats SERS constitués de nanoparticules d'argent ou d'or ordonnées, les facteurs d'exaltation ont été calculés pour le mode de vibration d'étirement C-H des ligands (dodécaneethiols ou oleylamine) adsorbés à la surface des nanoparticules. L'évaluation précise des facteurs d'exaltation s'est révélée délicate car elle impliquait la détermination du nombre de ligands adsorbés à la surface des nanoparticules et contribuant à l'effet SERS, et du volume de diffusion sondé par le laser. Ce volume dépend de la longueur d'onde d'excitation laser et de la nature des nanoparticules métalliques. Néanmoins, quelle que soit la nature du métal (or ou argent) un facteur d'exaltation moyen autour de 10^3 a été calculé. De plus, les valeurs des facteurs d'exaltation sont légèrement supérieures pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm pour des supercristaux d'argent et 633 nm pour des supercristaux d'or, en accord avec les positions du maximum d'absorbance. Les spectres d'absorbance des supercristaux individuels ont pu être mesurés à l'aide du microscope confocale du spectromètre Raman et simulés à l'aide d'un modèle analytique basé sur les équations de Maxwell Garnett. Un bon accord entre expérience et théorie a été observé.

Par ailleurs, nous n'observons pas d'effet de la taille des nanoparticules sur la réponse SERS des supercristaux. Le facteur d'exaltation reste inchangé entre les nanoparticules de 5 nm et 11 nm de diamètre malgré le léger décalage du maximum de la bande plasmon avec l'augmentation du diamètre des NPs. De plus, l'échange de ligands entre le dodécaneethiol et l'oleylamine n'apparaît pas affecter le couplage interparticule même si la distance interparticule est supérieure à 3,5 nm.

La sensibilité SERS des supercristaux a aussi été étudiée en fonctionnalisant leur surface par une molécule sonde, le 4-nitrothiophenol. Les cartographies Raman ont révélé un signal SERS uniforme sur l'ensemble des supercristaux d'or ou d'argent et reproductible d'un supercristal à l'autre.

Cette étude a ensuite été étendue à des assemblages 3D de nanoparticules de cuivre où les cartographies Raman ont montré que le signal SERS est intense lorsque l'oxydation est retardée.

Chapitre II. Organisation de nanoparticules de métaux nobles (Au, Ag et Cu) : propriétés optiques et SERS

Dans le chapitre suivant, nous allons utiliser les organisations de nanoparticules d'or de 11 nm de diamètre qui sont conductrices (voir chapitre I) comme substrat SERS couplé à l'électrochimie afin d'étudier plus en détails les réactions électrochimiques de deux molécules, le 4-nitrothiophenol et un dérivé de phenylenediamine.

Chapitre III. Organisation à 2D de nanoparticules d'or pour coupler l'électrochimie au SERS

Nous avons décrit au chapitre précédent les propriétés optiques et SERS des supercristaux de nanoparticules d'or, d'argent ou de cuivre. Ici, nous étendrons les applications potentielles de ces organisations au domaine de l'électrochimie. Dans une première partie, l'intérêt d'effectuer simultanément des analyses électrochimiques et Raman sera justifié. Nous proposerons une approche originale assez différente de celles répandues dans la littérature. Les molécules et les assemblages de nanoparticules utilisés seront alors décrits et caractérisés. En lien étroit avec la méthode mise au point au chapitre précédent, le spectre de réflectance sera analysé en fonction du potentiel appliqué au substrat. Enfin, l'obtention de spectres Raman *in situ* permettra de suivre des transformations électrochimiques sur des assemblages fonctionnalisés.

I Intérêt du couplage électrochimie/Raman

En chimie physique, il est courant qu'une seule approche ne soit pas suffisante. Coupler les techniques est donc extrêmement courant, en particulier concernant les méthodes électrochimiques. En effet, en électrochimie, l'expérimentateur cherche à comprendre les mécanismes intervenant lorsque des molécules subissent des réactions de transfert d'électron. Pour cela, l'interprétation des courbes courant-potentiel permet déjà d'obtenir des informations intéressantes (Savéant, 2006). Toutefois, dans le cas de systèmes nanostructurés et par essence hétérogènes, cela s'avère souvent insuffisant.

La spectroélectrochimie combine l'électrochimie et la spectroscopie. L'état d'oxydation du système est modifié en modulant le potentiel de l'électrode, et un spectre est acquis simultanément. Les molécules subissant les transformations électrochimiques peuvent se trouver soit en solution, soit être adsorbées à la surface de l'électrode.

En spectroélectrochimie UV-visible, les électrodes régulièrement utilisées sont transparentes pour permettre à la lumière de traverser la solution ainsi que l'électrode (Kuwana and Strojek, 1968). Elle peut ainsi être implantée dans des spectrophotomètres usuels. Il est ainsi possible d'utiliser une lame de verre ou de quartz (visible), voire de germanium (infrarouge) recouverte d'une fine couche métallique assurant la conduction. Une autre possibilité est d'utiliser des électrodes d'ITO (Indium-TinOxide). Grâce à ce type de technique Heineman *et al* (Heineman *et al.*, 1975) ont déterminé le potentiel redox (E°) du cytochrome C. Plus récemment, Renault *et al.* (Renault *et al.*, 2009) ont pu observer la réduction rapide et réversible du cytochrome C immobilisé sur une électrode de TiO_2 mésoporeuse. Cela a permis de quantifier une communication électrique directe entre la protéine et le TiO_2 sans avoir besoin d'utiliser un titrant médiateur, habituellement utilisé pour permettre le transport des électrons entre l'électrode et la molécule électrochimique.

En plus de la spectroscopie UV-Visible, les spectroscopies infrarouge (Hellwig *et al.*, 1999), de fluorescence (Miomandre *et al.*, 2013) et la spectroscopie Raman sont également combinées à l'électrochimie.

Dans ce travail de thèse, nous souhaitons tirer profit d'une part de la spectroscopie Raman qui fournit des informations directes sur la structure moléculaire, et d'autre part de l'organisation et de la conduction potentielle (Chazalviel and Allongue, 2011; Hill *et al.*, 2015) des supercristaux de nanoparticules métalliques (voir chapitre II) pour effectuer des mesures couplées électrochimie/Raman (EC-SERS). Dans la littérature, de nombreuses méthodes ont été proposées pour effectuer ce couplage. Pour mieux faire ressortir l'originalité de notre approche, un aperçu des différentes approches couplant électrochimie et spectroscopie Raman est donné ci-dessous.

I.1 État de l'art

Comme expliqué au chapitre I, il est nécessaire d'avoir une nanostructuration de la surface pour obtenir un effet SERS. Pour l'électrochimie, il faut de plus avoir une surface suffisamment conductrice. Historiquement, les électrodes utilisées étaient des électrodes rugueuses (Fleischmann *et al.*, 1974). Cependant ces électrodes ont une géométrie mal définie et une rugosité inhomogène. Aussi, beaucoup d'autres approches alternatives pour obtenir des nanostructures mieux contrôlées sont maintenant disponibles. Nous en décrivons ci-dessous quelques-unes. Grâce à la sensibilité du SERS, il est possible d'obtenir des informations structurales sur des monocouches de molécules. Cela permet donc d'identifier le processus redox de diverses molécules et donc d'identifier les intermédiaires réactionnels ainsi que les produits.

Par exemple, le SERS a été couplé à la voltammétrie cyclique afin d'étudier l'électro-oxydation du monoxyde de carbone et du méthanol sur des nanoparticules cœur-coquilles Au@Pt déposées sur une électrode de carbone vitreux (Zhang *et al.*, 2005). Les électrodes modifiées par les nanoparticules ont montré un comportement similaire à des électrodes de Pt donc de fort potentiel catalytique ainsi qu'une exaltation du signal SERS importante. Les auteurs ont aussi observé un changement de l'atome coordonnant en fonction du potentiel appliqué lorsque la molécule SCN⁻ est adsorbée en surfaces des NPs. En effet, les spectres SERS acquis entre un potentiel de -0,80V et +0,80V vs ECS révèlent qu'à un potentiel d'environ 0V, les bandes caractéristiques de la vibration Pt-NCS disparaissent alors que celles de la bande de vibration Pt-SCN apparaissent.

Par ailleurs, le même groupe (Zong *et al.*, 2015) a également développée la spectroscopie Raman exaltée de surface couplée à une méthode électrochimique transitoire afin d'observer l'évolution structurale du bleu de Nil adsorbé en surface de nanoparticules d'argent à des échelles de temps de l'ordre de la milliseconde. Pour cela, ils ont couplé le SERS avec la voltammétrie cyclique. Les spectres SERS sont acquis à un potentiel de -0,1V et -0,7V vs ECS correspondant à la forme oxydée et réduite du bleu de Nil. Il est à noter que la forme oxydée qui est en résonance avec la longueur d'onde du laser d'excitation (632.8 nm) produit un signal SERS intense. Au contraire, sa forme réduite est hors résonance, et produit un signal SERS plus faible. Les spectres acquis au cours de la variation de potentiel ont de plus montré une modification de l'orientation du cycle aromatique, passant d'une orientation perpendiculaire à parallèle à la surface.

Une autre étude a été réalisée par l'équipe de Pr. Van Duyne (Zaleski *et al.*, 2016) qui s'est portée sur l'étude électrochimique à des échelles nanométriques sur la molécule unique par SERS. Pour cela, les auteurs ont étudié la rhodamine-6G (R6G), deutérée ou non, adsorbée sur des nanoparticules d'argent déposées sur une électrode d'ITO. La spectroélectrochimie a été étudiée en faisant varier le potentiel de 0V à 1.2V vs Ag par pas de 0,2 V. De cette manière, une modification réversible du signal SERS est observée à un potentiel appliqué de -0,8 V où le signal disparaît et -0,4 V où le signal réapparaît.

Cette modification du spectre peut être due à plusieurs paramètres, une variation de l'orientation ou du rayon de courbure de la R6G ou du site de liaison. En utilisant les bandes de vibrations spécifiques à chaque forme de la R6G, les auteurs ont confirmé la détection par SERS d'une molécule unique. De plus, l'EC-SERS a permis d'observer pour la première fois un transfert d'un unique électron.

Une autre avancée significative a été réalisée sur des électrodes modifiées en se basant sur la "Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy" (SHINERS) (Li *et al.*, 2012). Le SHINERS se base sur l'utilisation de nanoparticules d'or recouvertes de silice afin d'exalter le signal Raman. Ici, c'est la surface du substrat et non de la NP qui est modifiée et étudiée. La couche de silice permet d'éviter l'adsorption des molécules étudiées en surface des nanoparticules. En effet, l'adsorption conduirait à une modification et une confusion de l'information des bandes de vibrations entre les molécules adsorbées sur le substrat et celles adsorbées sur la NP. Les spectres Raman ont montré que ces nanoparticules permettent d'obtenir des spectres de haute qualité sur divers systèmes. Li *et al* (Li *et al.*, 2015) ont couplé le SHINERS avec l'électrochimie (EC-SHINERS) afin de réaliser un suivi *in situ* de l'adsorption de la pyridine sur des électrodes d'or monocristallines. Se servant des nanoparticules Au/SiO₂ afin d'exalter le signal localement sur une électrode d'or, ces auteurs ont collecté des spectres entre un potentiel de -0,7 à 0,6 V vs Ag/AgCl avec un pas de 0,1V. Le couplage EC-SHINERS a permis d'observer sur l'or (111) l'apparition de pics à 0,3 V vs Ag/AgCl accompagnés sur les spectres SHINERS par l'apparition d'une bande de vibration qui correspondrait à la formation d'une multicouche de pyridine. Ils ont aussi observé la réorientation de la pyridine passant d'une liaison métal-pyridine π plate à une liaison N-métal verticale.

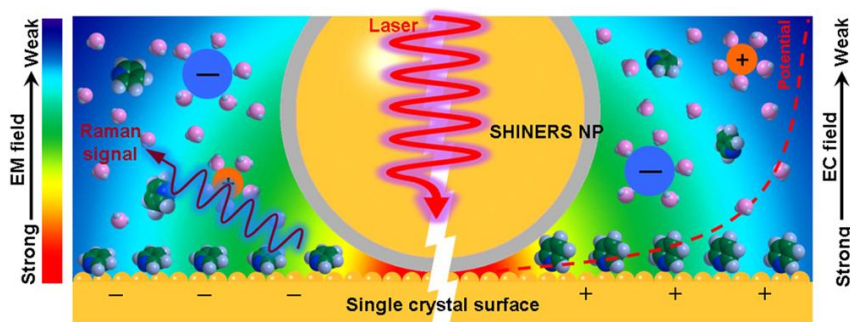


Figure III-1 : Schéma représentant le principe du couplage EC-SHINERS, extrait de l'article de Li *et al.* (Li *et al.*, 2015)

L'équipe de Russell *et al.* (Bassetto *et al.*, 2014) ont utilisé une électrode d'or modifiée par une nanostructure créée via des masques. Cette nanostructure a été ensuite recouverte de cuivre pour étudier les interactions entre une amine et le cuivre. Cela a permis d'observer un signal SERS de diverses amines aromatiques (tryptophane, histidine, phénylalanine) ou aliphatique (serine, alanine, glycine) en fonction du potentiel, permettant d'éviter l'oxydation du cuivre ce qui, comme nous l'avons vu au chapitre II, atténue la résonance plasmon du cuivre.

Les systèmes proposés dans la littérature sont donc basés sur deux types d'approches. D'une part, des nanoparticules peuvent être répandues sur une surface. Toutefois, la répartition de celles-ci est en fait aléatoire. De plus, pour obtenir une intensité SERS suffisante, il est nécessaire que la taille des NPs soit suffisante (typiquement autour de 40 nm de diamètre), ce qui conduit à des surfaces très rugueuses et non idéales pour l'électrochimie. D'autre part, les méthodes par lithographie fournissent des substrats avec une périodicité et une morphologie bien mieux contrôlées. En revanche, la périodicité des réseaux est de l'ordre de 200-300 nm. Il existe donc beaucoup de molécules adsorbées en dehors des points chauds, et la rugosité est également importante.

Nous décrivons dans ce travail de thèse une approche très différente basée sur des assemblages ordonnés 2D homogènes de petites nanoparticules d'or (diamètre <12nm) sur de longues distances présentant un grand nombre de points chauds.

I.2 Objectifs de l'étude

Les NPs d'or sont de bonnes candidates. En effet, comme il a été montré au chapitre II, celles-ci s'auto-organisent, possèdent une résonance plasmon bien définie dans le visible. De plus elles sont très stables à l'air. Toutefois, pour être en mesure d'effectuer des mesures électrochimiques, il faut s'assurer que la conduction des assemblages sera suffisante. L'effet de la taille des NPs sur les propriétés de conduction a été analysé par Chazalviel *et al.* (Chazalviel and Allongue, 2011) ainsi que par Bard *et al.* (Hill *et al.*, 2015). D'après ces auteurs, un diamètre de NPs supérieur à 2 nm lorsque celles-ci ne sont pas habillées de ligand est suffisant. Toutefois les ligands aliphatiques diminuent le couplage électronique entre l'électrode et le cœur métallique. Il en résulte une résistivité augmentée dans le film par rapport à un métal seul.

Dans notre cas, les objectifs que nous poursuivons sont multiples.

a) Mesures d'électroréflectance

Les électrodes que nous utiliserons ne seront pas transparentes. Il est donc impossible de reproduire exactement le travail décrit au chapitre II à différents potentiels d'électrode. Néanmoins, nous utiliserons en préambule des expériences couplées électrochimie/Raman des mesures d'électroréflectance pour vérifier la stabilité de nos assemblages.

La stratégie que nous envisageons est présentée sur la figure III-1. Pour créer notre substrat adapté au SERS ainsi qu'à électrochimie, des NPs d'or seront synthétisées par réduction d'un sel organométallique (voir chapitre I). Ces NPs seront ensuite utilisées en tant que germes afin de former des NPs d'or de plus grande taille habillées d'oleylamine (voir chapitre II). Elles seront alors déposées sur un substrat conducteur qui sera, par la suite, immergé dans une solution de molécules sondes (voir Chapitre III paragraphe II) afin de fonctionnaliser la surface des NPs.

b) Suivi *in situ* d'une réaction électrochimique

Comme décrit au chapitre II, le signal SERS de molécules adsorbées à la surface d'assemblages ordonnés de NPs d'or ou d'argent est très homogène, ce qui ouvre des perspectives analytiques. Avec des assemblages conducteurs, la possibilité est offerte de détecter des espèces produites par réactions de transfert d'électron, et donc d'accéder à des mécanismes réactionnels. Nous explorerons donc ce que peut apporter pour l'électrochimie moléculaire notre plateforme spectroélectrochimique.

c) Mesure d'un facteur d'exaltation

Le calcul du facteur d'exaltation (EF) en SERS, c'est-à-dire de l'intensité du signal fourni par une molécule subissant une exaltation (donc dans notre cas adsorbée sur un supercristal) par rapport au signal de la même molécule isolée, est un problème récurrent, notamment car il faut évaluer le nombre de molécules sondées. Dans ce cadre, un des intérêts de l'utilisation de l'électrochimie, et en particulier de la voltammétrie cyclique, est la possibilité de quantifier le nombre de molécules adsorbées à la surface de notre système. Le taux de couverture moyen Γ peut en effet être obtenu grâce à la formule suivante :

$$\Gamma = \frac{Q}{nFS} \quad (\text{III-1})$$

Avec Q la charge en C, n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique, F le nombre de Faraday et S la surface de l'électrode (cm²). Cette grandeur est difficilement mesurable avec d'autres approches physicochimiques.

Aussi, en connaissant la taille de la zone sondée en spectroscopie Raman, et en la recoupant avec le taux de couverture moyen, notre approche croisée devrait permettre une estimation plus précise d'EF. Néanmoins, plusieurs biais sont à éviter. En effet :

- Il faut que toutes les molécules sondées en spectroscopie soient électrochimiquement actives.
- L'électrochimie déduit un taux de couverture moyen sur un échantillon de grande surface (20 mm²). Il est nécessaire de vérifier que l'intensité du signal Raman est également homogène.

- De même, la nature de l'assemblage, c'est-à-dire le nombre de couches, doit être le plus régulier possible. Ceci justifie l'utilisation de monocouches.

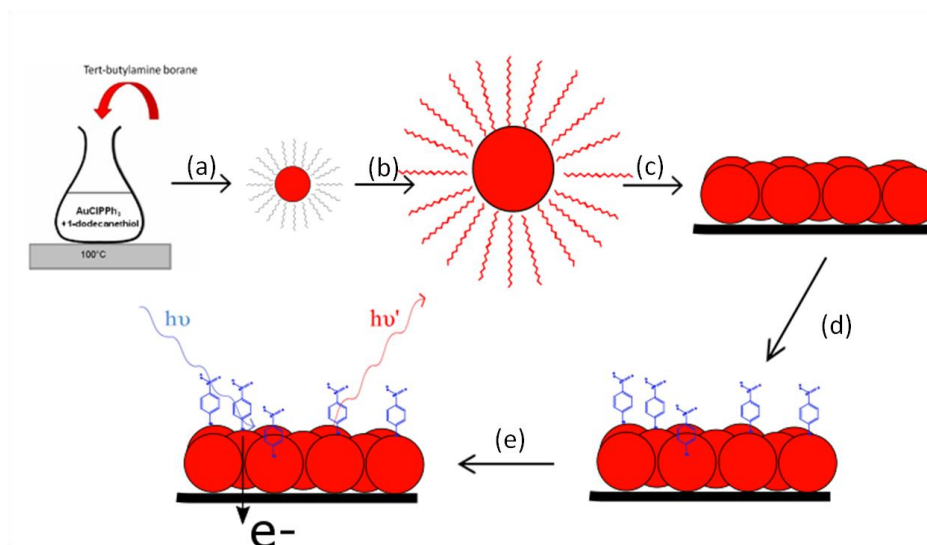


Figure III-2 : Schéma illustrant la fabrication de substrat SERS avec (a) la synthèse de NPs $C_{12}SAu_{5nm}$ par réduction d'un sel organométallique et (b) la synthèse de NPs $C_{18}NAu_{11nm}$ via l'utilisation de $C_{12}SAu_{5nm}$ comme germes, (c) fabrication du substrat par dépôt des $C_{18}NAu_{11nm}$ sur un substrat conducteur, (d) fonctionnalisation du substrat et (e) électrochimie couplée au SERS.

II Caractérisation des organisations et des molécules étudiées

II.1 Fabrication de substrat SERS 2D

Notre objectif est de produire un substrat SERS avec une densité en points chauds maximale après dépôt d'une solution de NPs sur un substrat solide. Pour cela, le taux de couverture en NPs doit donc être le plus grand possible. En maximisant la surface recouverte, nous espérons obtenir une réponse identique sur l'ensemble de la surface du substrat. Pour cela, nous nous sommes orientés vers des monocouches denses, sur lesquelles nous trouvons parfois des bicouches. Comme présenté au chapitre I et II, plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour former des monocouches. Les méthodes par dépôt DEG ou EG permettent d'obtenir des couches fines de NPs.

Cependant, l'un des inconvénients de ces méthodes est le besoin de supprimer le solvant en excès par drainage ou par chauffage. En effet, le DEG et l'EG ont une tension de vapeur faible (2 et 7 Pa respectivement) les rendant impossible à évaporer dans des conditions usuelles. L'un des moyens d'éliminer le solvant est de le drainer en réalisant des trous dans le substrat reposant sur du papier absorbant. Ce moyen n'est pas adapté à nos besoins car tout le solvant n'est pas drainé.

La seconde méthode est d'évaporer le solvant en chauffant le substrat sous vide. Cependant, une température qui dépasse 300°C pendant 30 minutes provoque la coalescence des NPs (Y. Q. Wang *et al.*, 2009). Les méthodes de dépôts DEG ou EG ne sont donc pas utilisables dans notre cas.

Par conséquent, nous avons décidé de réaliser un dépôt de goutte d'une solution de nanoparticules d'or de 11,5 nm de diamètre habillées d'une couche de ligand oleylamine et dispersées dans le chloroforme. Comme il a été montré dans le chapitre II, ces NPs s'auto-organisent en couches fines par dépôt de goutte. Par ailleurs, elles présentent l'avantage d'avoir une résonance plasmon plus intense que pour des NPs d'or de 5 nm. De plus elles sont stables à l'air contrairement à celles en argent qui peuvent s'oxyder. La concentration en NPs de la solution est ajustée à $1,4 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ dans le chloroforme. Ce solvant est très utilisé dans la formation de monocouches par méthode Langmuir-Blodgett car il permet de disperser les NPs en surface d'un solvant hydrophile tel que l'eau (Huang *et al.*, 2001; Paul *et al.*, 2003; Zhavnerko *et al.*, 2002). En effet, le chloroforme favorise la formation de films minces correspondant à l'empilement de quelques couches (Figure III-3) tandis que le toluène (solvant généralement utilisé dans ce travail de thèse, voir chapitre II) favorise la formation de petits assemblages 3D.

Le substrat choisi est un dépôt de platine de 100 nm sur du mica. Ceci nous fournira un substrat plan et conducteur pour soumettre les NPs à des variations de potentiels. De plus, l'affinité Pt-S est moins importante que celle Au-S permettant aux molécules sondes de s'absorber préférentiellement sur les NPs d'or et pas sur le substrat.

Pratiquement, un volume de 20 µL de solution est déposé sur un substrat de platine sur mica, préalablement recuit (taille 1×1 cm). Le dépôt est ensuite laissé à sécher 1 nuit afin que tout le solvant ne s'évapore puis il est lavé à l'éthanol ce qui permet d'obtenir une monocouche de nanoparticules en éliminant les éventuelles bicouches (Figure III-3)

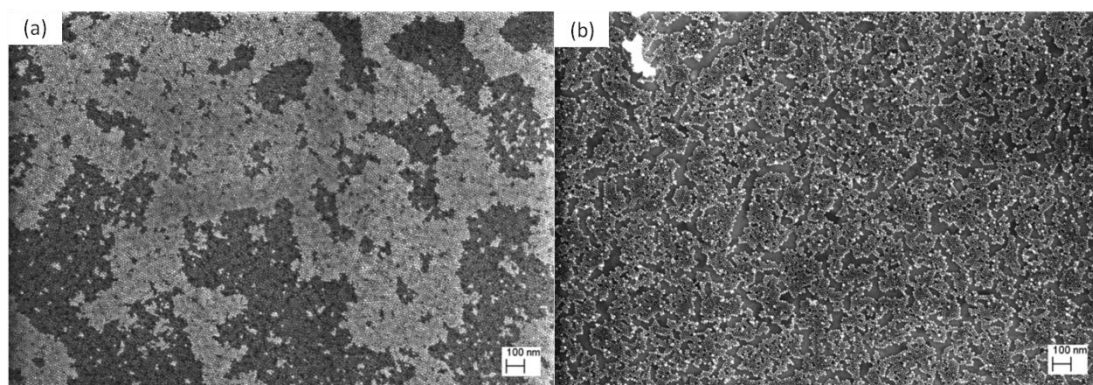


Figure III-3 : cliché MEB d'un dépôt de goutte de C₁₈NAu_{11nm} (a) avant et (b) après lavage à l'éthanol

L'image MEB d'un échantillon obtenu avant lavage montre en effet la présence de bicouches, plus claires que la monocouche située au dessous. Les bicouches représentent 50% de la surface qui est recouverte par une monocouche ordonnée de nanoparticules (taux de couverture proche de 100%). Après lavage (c'est à dire immersion du substrat dans l'éthanol), on observe sur l'image HR-MEB la présence uniquement d'une monocouche avec un taux de couverture moindre ($78 \pm 3\%$) dû à la redispersion de certaines de ses nanoparticules. Le taux de couverture après lavage a été déterminé à partir de 10 clichés MEB réalisé de façon aléatoire sur le même dépôt. Il est à noter que le taux de couverture pour chaque cliché varie peu.

Ces substrats devraient ainsi être bien adaptés aux études électrochimie/Raman.

II.2 Systèmes moléculaires

Notre objectif est donc de suivre par spectroscopie Raman les transformations électrochimiques induites sur des molécules adsorbées en surface des NPs. Afin de pouvoir effectuer ces expériences, les molécules sondes doivent remplir plusieurs critères :

- être électrochimiquement actives afin de pouvoir induire une modification structurale de la molécule par électrochimie

- avoir une section efficace Raman importante pour obtenir un signal intense avec une faible quantité de molécule

- posséder une fonction chimique permettant leur adsorption en surface des NPs.

Nous nous sommes ainsi tournés vers un ancrage des molécules par une fonction thiol, méthode couramment employée pour modifier des surfaces d'or.

A partir de ces critères, les 2 molécules présentées ci-dessous ont été choisies.

II.2.1 6,6'-(4-morpholinophenylazanediyl) dihexane-1-thiol (MPADT)

La première molécule est un dérivé d'une phénylènediamine, le 6,6'-(4-morpholinophenylazanediyl) dihexane-1-thiol (MPADT). Celle-ci a été synthétisée par Claire Fave et Sihem Groni au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire (Université Paris-Diderot). Nous les remercions vivement pour nous avoir fourni l'accès à ce système.

Les phenylènediamines sont aussi des molécules étudiées en Raman (Chipman *et al.*, 1992) et en électrochimie (Sahli *et al.*, 2011). La réaction électrochimique ne comporte ici que le transfert d'un électron, sans réaction chimique associée comme indiqué sur la figure III-4. La formation du radical cation s'accompagne d'un changement de couleur, du marron à un bleu très coloré, caractéristique des espèces radicalaires produites à partir des cœurs phenylènediamine.

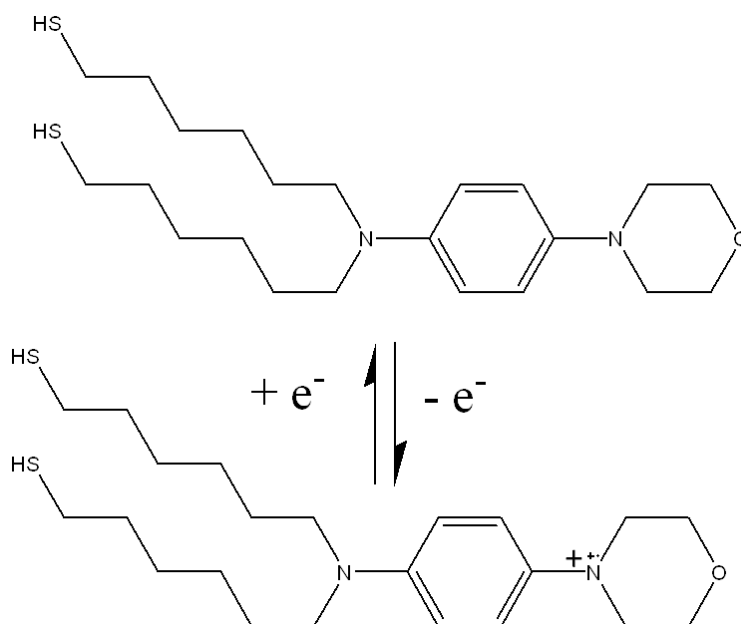


Figure III-4 : Réaction d'oxydoréduction du MPADT

La molécule de MPADT est dissous dans de l'acétonitrile, qui est un mauvais solvant pour les NPs. Une électrode à boule d'or a été plongée dans la solution de MPADT à une concentration de 1 mM pendant 1 nuit. L'électrode a ensuite été rincée 2 fois 30 min dans de l'acétonitrile pure afin d'enlever l'excédent de MPADT non-chimisorbé. Le voltamogramme de la figure III-5a présente une vague d'oxydation réversible située à un potentiel de -0,05V vs ECS qui correspond à la formation de l'espèce radical cation. Nous avons calculé par intégration de la charge un taux de couverture de $3,89 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ sur l'or nu. Le spectre Raman de la molécule est représenté sur la figure III-4b et l'attribution des bandes de vibration est donnée dans le tableau III-1.

Nombres d'ondes vibrationnels (cm ⁻¹)	Attribution
1606	Respiration du cycle
1450	C=C mode keulé
1210	Elongation C-N + flexion CC non coordonnées
510	flexion CCC hors du plan

Tableau III-1 : Tableau récapitulatif des bandes de vibrations principales de la MPADT (de Carvalho et al., 2013)

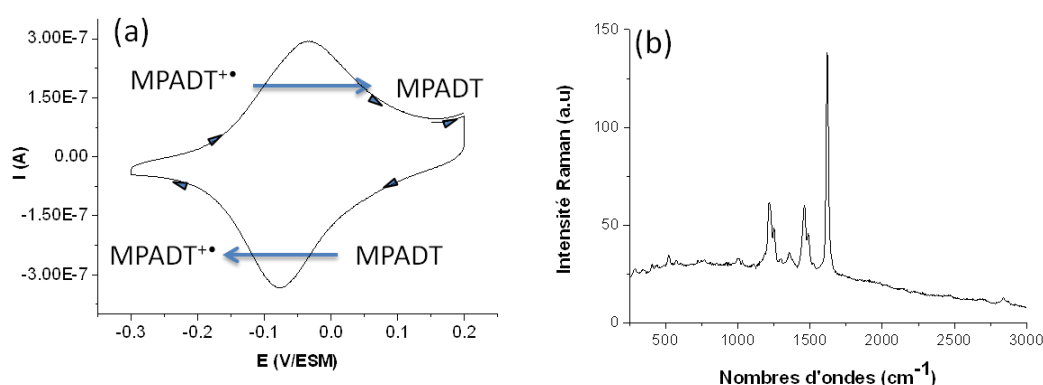


Figure III-5 : (a) Voltammétrie cyclique du MPADT adsorbé sur une boule d'or et (b) spectre Raman du MPADT adsorbé sur des NPs d'or de 11 nm.

II.2.2 4-nitrothiophenol (4-NTP)

La deuxième molécule que nous avons choisie est le 4-nitrothiophenol (4-NTP) qui est une molécule connue dans la littérature pour ses propriétés électrochimiques (Médard and Morin, 2009) et Raman (Funke and Wackerbarth, 2013). A la différence du système précédent, le 4-NTP possède une réponse électrochimique riche. Le voltamogramme représenté sur la figure III-6 montre le comportement électrochimique du 4-NTP adsorbé en surface d'une électrode de carbone vitreux dans l'acide sulfurique 0,10 mol.L⁻¹. Ici, la monocouche a été formée en plongeant une électrode de carbone vitreux de surface $1,13 \times 10^{-3}$ cm² pendant 120 minutes dans une solution 1 mM de 4-NTP dans l'éthanol. L'électrode a ensuite été rincée pendant 2 fois 30 minutes dans une solution d'éthanol pur. La figure III-6 présente les différents chemins réactionnels possibles.

Au premier cycle, une vague irréversible vers -0,5V vs ECS (Figure III-7) est observée (pic R1). Le balayage retour fait apparaître un système réversible O2/R2 vers 0,29 V vs ECS. Au cours des balayages successifs, R1 disparaît. Le pic R2 quant à lui augmente puis diminue également. Dans la littérature, ce comportement est maintenant bien décrit (Bard, 1979; Rubinstein, 1985; Zuman *et al.*, 1992). Au niveau du pic R1 deux réductions sont en fait possibles. Un transfert à 4 électrons et 4 protons conduit au 4-hydroxyaminothiophenol (4-HATP). Dans la même gamme de potentiel, il est possible de transférer pour une partie des molécules, 2 électrons et 2 protons supplémentaires pour arriver au 4-aminothiophenol (4-ATP), si bien que le pic de réduction correspond en fait à une réponse mixte. Le système O2/R2 quant à lui correspond aux molécules de 4-HATP n'ayant pas subi une réduction complète, et qui peuvent s'oxyder en 4-nitrosothiophenol (4-NSTP). L'intensité des pics O2 et R2 évolue donc en fonction du nombre de balayages successifs et du potentiel le plus bas atteint dans les voltamogrammes.

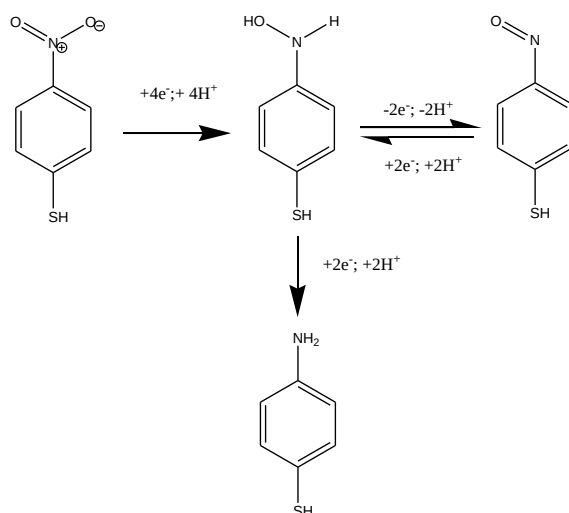


Figure III-6 : Chemins réactionnels du 4-NTP en milieu acide

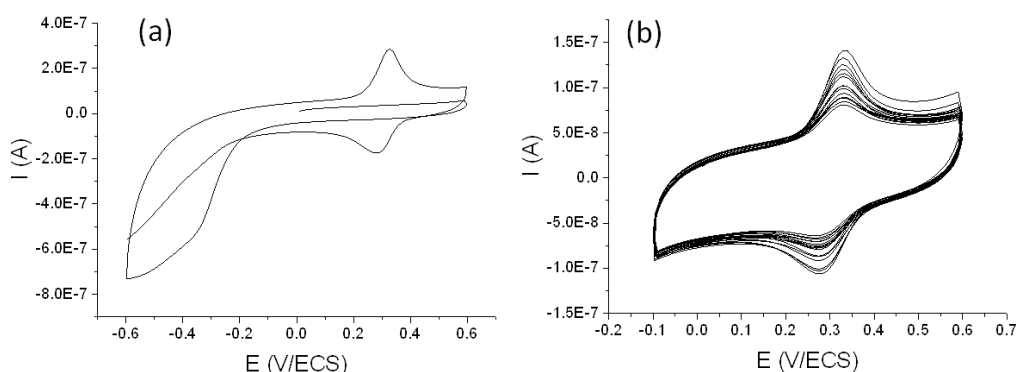


Figure III-7 : Voltammétries cycliques du 4-NTP adsorbé sur une électrode à carbone vitreux à 0,10 V/s dans H_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ avec (a) la réduction R1 ainsi que l'oxydation O2 et réduction R2 et (b) oxydation et réduction réversibles O2 et R2

Le spectre Raman et l'attribution des bandes de vibration du 4-NTP se trouve au chapitre II (paragraphe II-4), cette molécule ayant été utilisée pour tester le potentiel SERS des supercristaux de NPs d'or et d'argent.

Cette molécule présente donc des modifications structurales très importantes qui se refléteront dans les spectres Raman. Notons également que dans le 4-NTP le groupe d'ancrage S-H est lié directement au cycle aromatique. La distance à la nanoparticule sera donc plus courte en cas de chimisorption.

III Electroreflectance

III.1 Principe de la mesure

L'électroreflectance a déjà été utilisée pour observer et vérifier l'intégrité d'un film de nanoparticules d'or déposées sur une électrode d'ITO (Baum *et al.*, 1999). Cette méthode a aussi été utilisée afin d'observer la modification de la position de la bande plasmon de NPs d'or habillées par des citrates (Sagara *et al.*, 2002). Dans notre cas, nous allons, de manière similaire, étudier la stabilité des NPs d'or de 11 nm ainsi que l'évolution de la position du maximum de la bande plasmon lors de la variation du potentiel. La méthode de dépôt de goutte a été adaptée afin d'obtenir un taux de couverture plus faible que précédemment. L'objectif était de pouvoir observer des zones avec une monocouche plus ou moins dense mais également le platine nu. Pour cela la taille du substrat a été agrandie à 2x2cm et la zone ciblée est loin du centre de la goutte.

De cette manière nous avons obtenu le dépôt suivant avec 3 différentes zones (Figure III-8) : la zone 1 est une monocouche avec un taux de couverture faible tandis que celle de la zone 2 a un taux de couverture plus important. La zone 3 est le platine sans NPs qui servira de référence.

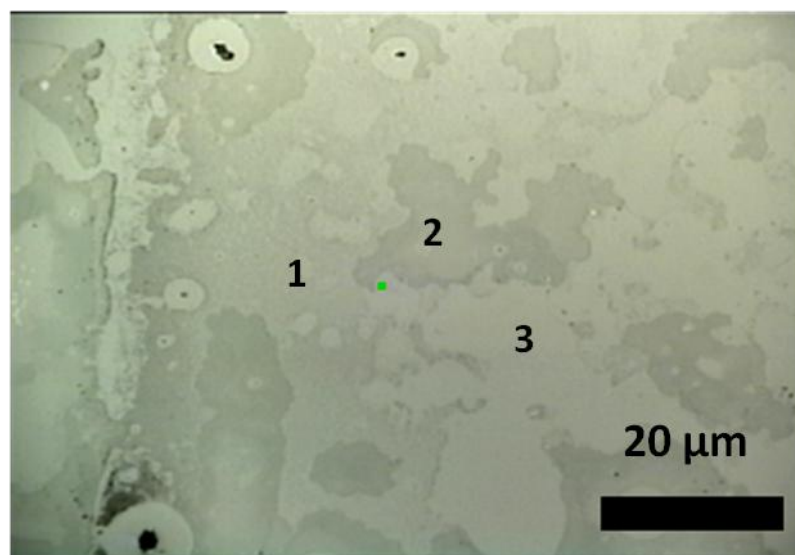


Figure III-8 : Image optique de $C_{18}Au_{11nm}$ NPs déposées sur un substrat de platine. La zone 1 est une monocouche éparse, la zone 2 étant une monocouche dense et 3 le platine nu

L'électrolyte utilisé ici est une solution d'acide sulfurique à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau et l'électrode de référence est une électrode au sulfate mercurieux (ESM). Nous avons fait varier le potentiel, de $-0,5 \text{ V}$ vs ESM à $0,5 \text{ V}$ vs ESM. Un pas de $0,01 \text{ V}$ est réalisé entre chaque mesure de la réflectance. Le montage utilisé est celui présenté en figure III-9. Le substrat est représenté en jaune. Chaque spectre est acquis après quelques secondes de polarisation pour donner le temps au signal électrochimique de se stabiliser. Nous utilisons ici un objectif à immersion 60x ayant une distance de travail de $0,30 \text{ mm}$.

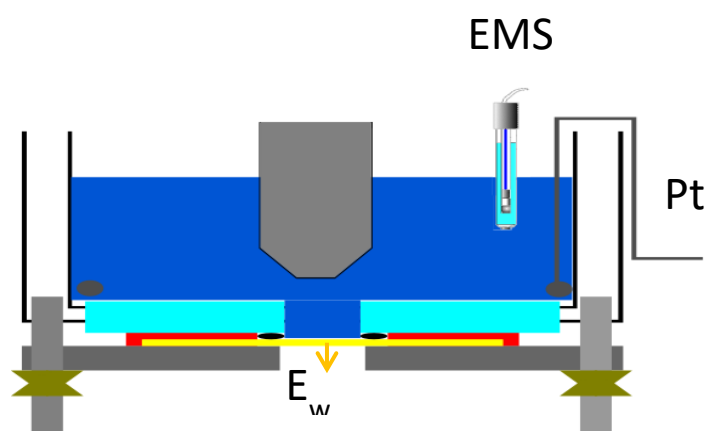


Figure III-9 : Schéma du montage expérimental à 3 électrodes avec l'électrode de travail (E_w) : le substrat fonctionnalisé par des NPs.

III.2 Résultats

Les spectres de réflectance obtenus à différents potentiels ont été compilés et sont présentés en figure III-10. Les figures notées (b) pour la zone 1 et 2 ont été normalisées par rapport au maximum de chaque spectre afin de mieux visualiser l'évolution du spectre. Cette représentation fait ressortir que le maximum se décale avec le potentiel de manière non monotone. Le décalage de la bande plasmon n'est donc pas monotone. En partant d'un potentiel de -0,50V vs ESM, celui-ci se décale vers le bleu jusqu'à 0,10V vs ESM, puis une évolution dans le sens inverse est ensuite observée pour des potentiels supérieurs. Ce décalage vers le bleu atteint un maximum à 0,10V vs ESM avec une position à 700 nm soit une différence de 40 nm par rapport au potentiel de départ de -0,5V vs ESM (Figure III-11). Ces résultats sont en accord avec ce qui a été observé par le groupe de Schiffrin (Bethell *et al.*, 1996). Les auteurs avaient observé un décalage vers le bleu lorsque le potentiel appliqué augmente de -0,3 à -0,1 V vs ECS sur des NPs d'or habillées de citrates, fixées par des ferrocènes dithiolés à la surface. Pour des potentiels supérieurs, jusqu'à 0,4V vs ECS, la bande plasmon se décale vers le rouge.

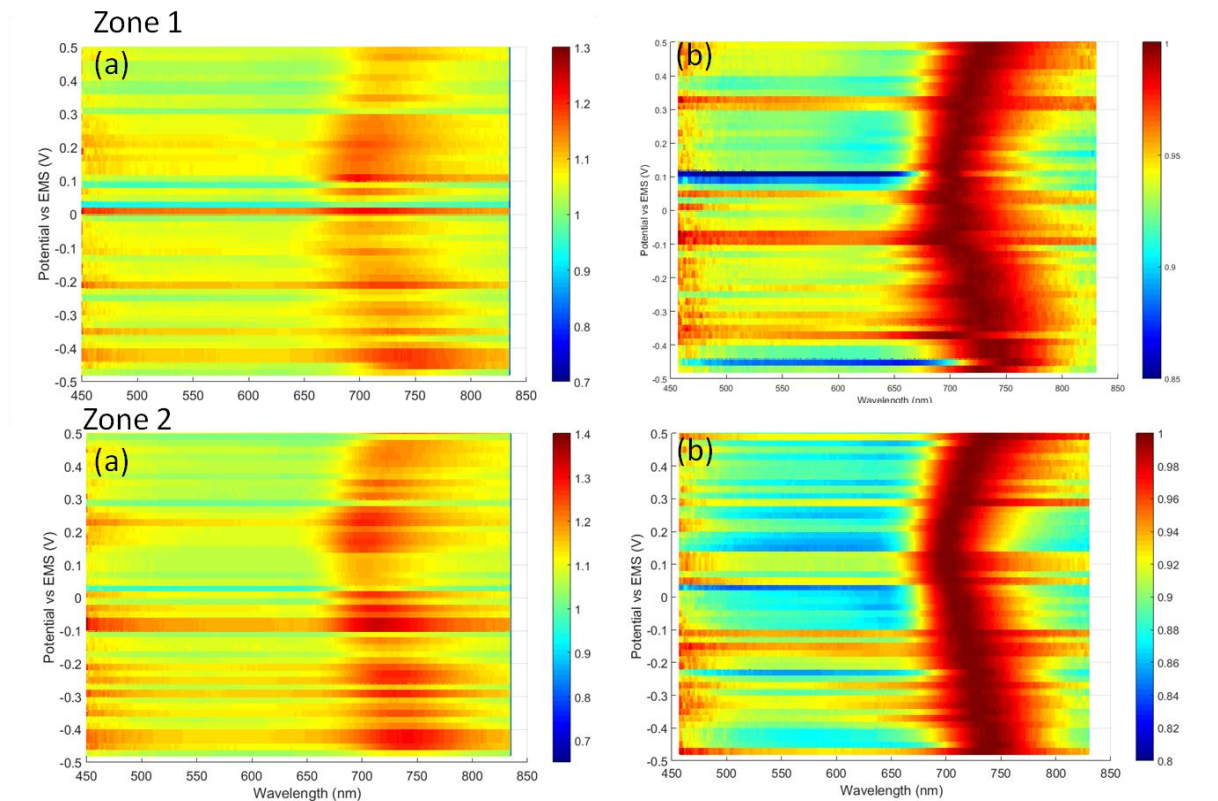


Figure III-10 : Spectres en réflectance mesurés sur les monocouches de nanoparticules sur les zones 1 et 2 avec (a) les spectres expérimentaux et (b) les spectres normalisés par rapport au maximum de chaque spectre.

Que ce soit pour les monocouches éparses ou denses, l'évolution du maximum de la bande plasmon est reproductible. Sur les spectres expérimentaux (Figure III-11), l'intensité des spectres est plus faible dans le cas de la couche peu dense, d'où un bruit plus important dans la mesure.

Nous avons par ailleurs noté que le signal reste stable lorsque l'on effectue plusieurs mesures sur le même échantillon, en plusieurs points et avec différents potentiels dans la gamme -0.50 - +0.70 V vs ESM. Cela témoigne de la très grande stabilité de nos assemblages, contrairement à ceux d'argent précédemment étudiés (Aubertin, 2016).

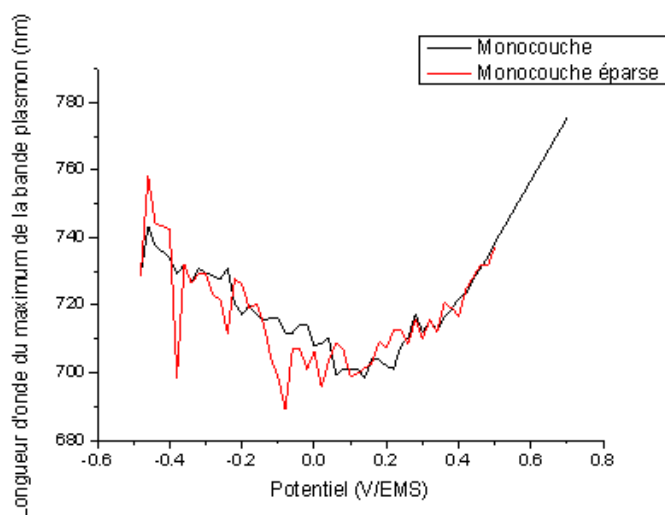


Figure III-11 : Évolutions du maximum de la bande plasmon en fonction du potentiel appliqué sur, en rouge, la zone 1 et en noir, la zone 2.

III.3 Comparaison avec l'argent

L'étude de l'électroréflectance sur des NPs d'argent a été réalisée par Pierre Aubertin au laboratoire (Aubertin, 2016). Les NPs utilisées sont habillées de dodecanethiol et ont un diamètre de 5,5 nm. L'électroreflectance a été étudiée sur une monocouche de NPs réalisée par dépôt DEG sur un substrat d'or troué afin d'éliminer le DEG. Le montage utilisé est identique à celui présenté ci-dessus (Figure III-9). Le potentiel varie de -0,5V à -0,15V vs ESM. Contrairement à l'or, la position du plasmon ne varie pas lorsque le potentiel augmente de -0,5V à -0,2V vs ESM. Au-delà de -0,2 V, un décalage de la bande vers les basses longueurs d'onde est observé et est accompagné d'une diminution de son intensité ce qui est conforme au comportement de l'argent à ce potentiel. En effet, l'argent s'oxyde au-delà de -0,2 V vs ESM, que ce soit dans un solvant organique ou aqueux.

Une interprétation très intéressante, mais néanmoins ne considérant que des nanoparticules isolées a été proposée par Toyota *et al.* (Toyota and Sagara, 2008). Les auteurs ont modifié l'expression de ω_p décrite dans l'équation 1.4 du chapitre I pour tenir compte du fait que la densité d'électrons au niveau de la nanoparticule change en fonction du potentiel. La formulation proposée dans l'équation (III-2) est similaire et met en jeu le terme ΔN dépendant du potentiel qui représente le nombre d'électrons injectés dans chaque nanoparticule :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{(N_e + \Delta N)e^2}{m_{eff}\epsilon_0}} \quad (III-2)$$

Avec les nanoparticules d'argent, l'indépendance du spectre de réflexion avec le potentiel avait été reliée à une organisation compacte des ligands dodécaneethiols en surface des nanoparticules. La capacité de double couche résultante étant très faible, une variation de potentiel ne faisait que très peu varier ΔN . Dans notre cas, les variations observées suggèrent que l'enrobage organique constitué d'oleylamine est perméable aux ions de l'électrolyte support.

Une plus grande capacité de double couche en résulterait, ce qui autoriserait la polarisation de l'interface. La variation non monotone du spectre pourrait quant à elle être révélatrice d'une adsorption spécifique et potentiel/dépendante des ions sulfates à la surface des nanoparticules (Hamelin, 1996). A l'avenir, des mesures d'impédance locales pourraient venir localement corroborer ou infirmer ces suggestions.

III.4 Conclusion

L'électroréflectance des NPs d'or a montré que le maximum du spectre de réflectance variait et que les NPs étaient stables sur une gamme de potentiel importante, allant de -0,5V vs ESM à 0,5V vs ESM. Notre choix porte préférentiellement sur les NPs d'or plutôt que d'argent car malgré le fait que les NPs d'or sont connues pour avoir un facteur d'exaltation moins important que celles d'argent (Aubertin *et al.*, 2015) (Chapitre II), l'or ne s'oxyde pas à un potentiel supérieure à -0,2V vs ESM. L'utilisation de NPs d'argent en tant que substrat SERS restreindrait ainsi la gamme de potentiel applicable et donc, le choix des molécules étudiées. L'utilisation du 4-NTP serait donc limitée à la première réduction irréversible tandis que nous ne pourrions pas utiliser le MPADT dont le potentiel d'oxydation est de 0,35V vs ESM.

IV Électrochimie et Raman

Comme nous l'avons vu précédemment, les $C_{18}NAu_{11nm}$ NPs s'auto-organisent et possèdent une résonance plasmon bien définie dans le visible, et sont stables à l'air ainsi que lorsqu'elles sont soumises à un potentiel allant de -0,5 à 0,6V vs ESM. Elles sont donc des objets adaptés pour fabriquer une plateforme SERS couplée à l'électrochimie.

IV.1 Préparation du substrat

Un volume de 20 μ L de solution de NPs d'or habillées d'oleylamine (à $1,4 \times 10^{-6}$ mol/L en NPs) et dispersées dans le chloroforme est déposé sur un substrat de platine d'environ 1 cm^2 afin d'obtenir une monocouche homogène et dense sur l'ensemble du substrat.

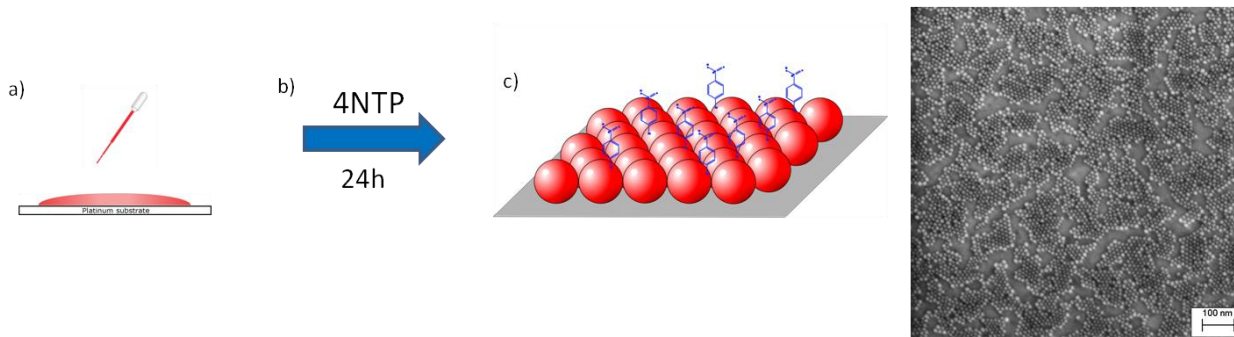


Figure III-12 : Schéma de (a) la fabrication de la plateforme spectroélectrochimique et (b) exemple de fonctionnalisation du substrat par du 4-NTP avec le cliché MEB de la surface du substrat.

Après dépôt des nanoparticules et évaporation du solvant, le substrat est immergé dans une solution de molécules sondes à 1 $mmol.L^{-1}$ pendant 12h afin de fonctionnaliser la surface des NPs. Afin de minimiser l'adsorption non spécifique, le substrat est placé successivement dans 2 bains du solvant pur, avec 30 minutes d'immersion pour chaque lavage. Le substrat est ensuite séché. Le dépôt est ensuite caractérisé en HR-MEB (Figure III-12). On observe la formation d'une monocouche dense.

Pour des raisons de solubilité, nous avons utilisé comme solvant l'acétonitrile pour le MPADT et l'éthanol pour le 4-NTP. Un blanc a été réalisé en immergeant un substrat de platine nu dans la solution de molécules suivant les mêmes protocoles de fonctionnalisation. Par voltammétrie cyclique et par spectroscopie Raman, nous n'observons pas la présence de molécule chimisorbées sur la surface de platine. Une fois que les substrats sont secs, ceux-ci sont mis en places dans la cellule spectroélectrochimique présentée en figure III-9.

IV.2 Électrochimie sur les organisations 2D de NPs d'or fonctionnalisées par du MPADT

La spectroélectrochimie est une méthode relativement récente utilisée pour comprendre, par exemple, les mécanismes de transfert d'électron dans une réaction électrochimique. Cette méthode est basée sur le suivi par spectroscopie d'une réaction induite par électrochimie. Dans notre cas, nous cherchons à observer une modification du spectre Raman en correspondance avec le potentiel appliqué à notre substrat fonctionnalisé par une molécule électrochimique. Nous avons tout d'abord étudié des électrodes fonctionnalisées avec le MPADT car la réaction électrochimique est simple, n'impliquant qu'un seul électron. Pour cela, l'expérience d'électroréflectance décrite ci-dessus a été adaptée à nos besoins, avec les mêmes électrodes de référence et contre électrode tandis que l'électrolyte utilisé est du NEt_4BF_4 dans l'eau à une concentration de 0,10 M. Afin d'observer la réaction réversible du MPADT, le potentiel varie de -0,30V vs ESM à 0,20V vs ESM.

La zone observée est présentée ci-dessous (cf. figure III-13). Les zones telles que celle entourée en rouge sur la figure III-13 correspondent à des monocouches peu denses comme il a pu être observé précédemment. Ce sont sur ces zones que nous avons travaillé.

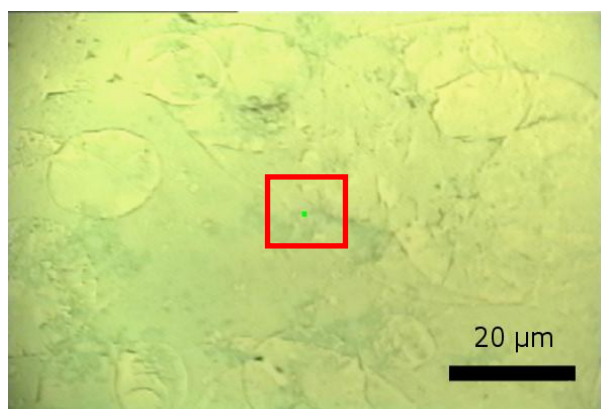


Figure III-13 : image optique du dépôt de NPs de 11 nm fonctionnalisées par du MPADT organisées en monocouche, en rouge la zone étudiée.

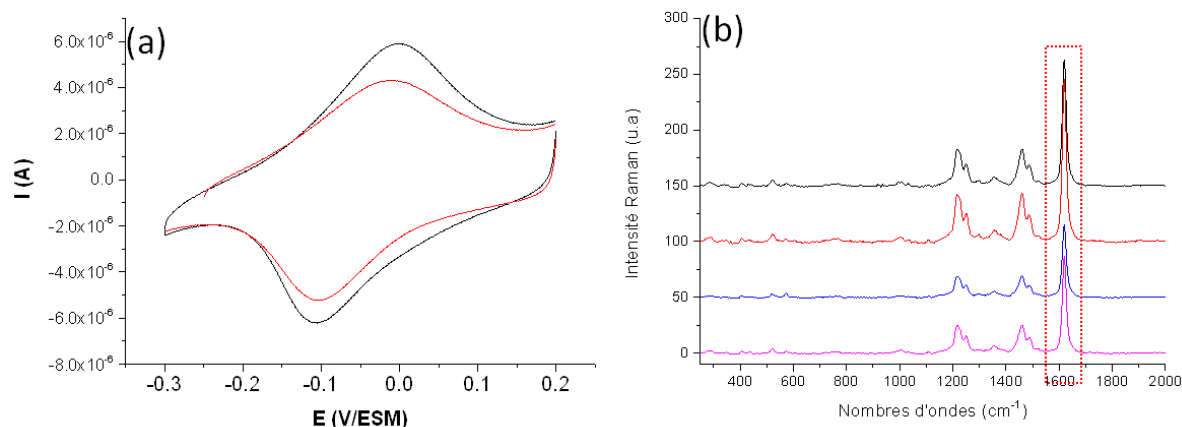


Figure III-14 : Oxydoréductions réversibles du MPADT dans H_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau à $0,10 \text{ V/s}$ avec (a) les voltamogrammes du (noir) premier cycle et (rouge) septième cycle, (b) les spectres SERS réalisées à (noir et bleu) un potentiel de $-0,3 \text{ V/ESM}$ et à (rouge et rose) $0,2 \text{ V}$ vs ESM

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-14a. Plusieurs cycles ont été réalisés au cours du temps. L'écart entre les pics est plus important que sur les électrodes à boules d'or (Figure III-5) à cause des effets de chute ohmique. Ceux-ci peuvent avoir deux origines. En premier lieu, la surface de l'électrode est relativement importante ($0,194 \text{ cm}^2$, délimitée par le joint). En deuxième lieu, la conduction à travers l'assemblage électrode/ligand/NPs/ligand est limitée, comme démontré par Allongue et Bard (Chazalviel and Allongue, 2011; Hill *et al.*, 2015).

Par ailleurs, on peut observer sur les voltamogrammes une diminution de l'aire des pics voltammétriques, ce qui témoigne d'une désorption de la molécule au fur et à mesure des cycles. Ce phénomène de désorption peut être lié au fait que la molécule de MPADT n'est pas adsorbée via les fonctions thiol à la surface des NPs. Ceci serait dû à la courte chaîne alkyl et à la gêne stérique induite par l'oleylamine empêchant le MPADT de s'approcher de la surface des NPs. En calculant la valeur du taux de couverture par intégration de la vague d'oxydation en fonction du nombre de cycles (cf. figure III-15a), nous trouvons que celui-ci varie linéairement de $3,5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ au premier cycle à $1,59 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ au 14^{ème} cycle.

Afin de réaliser le spectre Raman des 2 formes de la molécule, nous avons procédé de la manière suivante : un spectre initial est enregistré à un potentiel de $-0,30 \text{ V}$ vs ESM. Une rampe linéaire de potentiel est alors appliquée, ce qui nous permet d'enregistrer le voltammogramme.

Celle-ci est stoppée à $+0,20 \text{ V}$ vs ESM, l'électrode restant polarisée à ce potentiel pendant l'acquisition d'un nouveau spectre Raman. La procédure est alors répétée plusieurs fois (toutefois un spectre Raman n'a pas été systématiquement acquis pour chaque cycle).

Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 100 secondes avec une longueur d'onde d'excitation de 633 nm. En spectroscopie Raman, nous n'observons pas de modification nette du spectre. Ceci est en accord avec la réaction électrochimique qui ne modifie pas la structure de la molécule MPADT.

Cependant, une diminution de l'intensité des bandes avec le nombre de cycles est observable sur la figure III-14b. Nous avons effectué un suivi quantitatif de la bande à 1620 cm^{-1} correspondant à la respiration du cycle aromatique, à la fois en oxydation et en réduction. Les résultats sont décrits sur la figure III-15b. Ceux-ci sont reportés en fonction du nombre de rampes linéaires effectuées. Les nombres pairs correspondent donc à la forme neutre, et les nombres impairs à la forme oxydée.

Si les deux formes du MPADT présentent une décroissance, on note en revanche que la forme oxydée présente un signal plus important que la forme réduite.

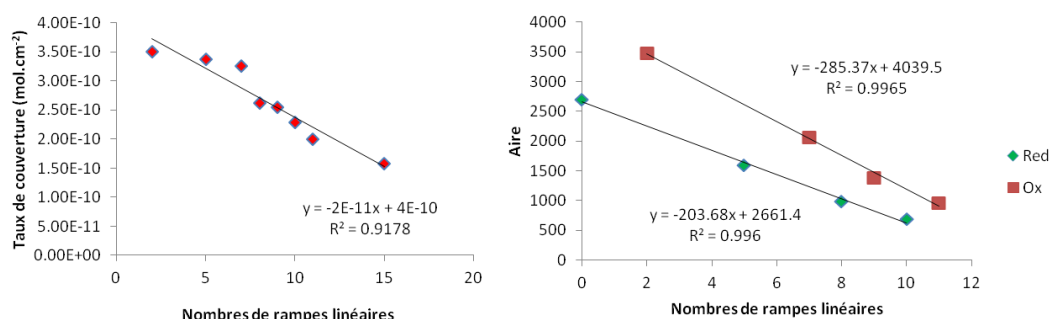


Figure III-15 : Évolution en fonction du nombre de cycles du (a) taux de couverture et (b) de l'aire du pic à 1620 cm^{-1} correspondant à (vert) la forme réduite et (rouge) la forme oxydée

Cette évolution est à rapprocher des propriétés d'absorbance du MPADT. Celle-ci sous la forme neutre en solution est marron, ce qui signifie une absorption dans le bleu tandis que la molécule sous forme radical cation est bleue en solution ce qui signifie qu'elle absorbe dans le rouge. L'acquisition des spectres Raman étant réalisée avec un laser de 633 nm, le signal de la forme radical cation est donc obtenu en Raman résonant à l'inverse de la forme neutre. Il est donc normal d'observer une augmentation d'intensité lors du passage de la forme réduite à la forme oxydée. Nous n'avons pas pu réaliser des spectres UV du MPADT ou de sa forme cationique, mais la figure III-16 extraite de la littérature montre que pour la molécule N,N,N',N'-tetraméthyl-p-phenylenediamine, la forme réduite présente un pic à 450 nm alors que la forme oxydée absorbe aux alentours de 600 nm ce qui corrobore nos résultats.

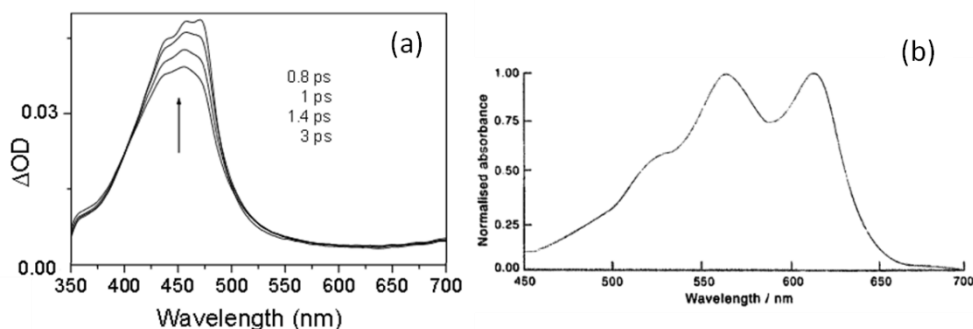


Figure III-16 : Spectres UV-Visible de la *N,N,N',N'*-tetraméthyl-*p*-phénylènediamine sous sa forme réduite (a) et sous forme radical cation (b). Les figures sont extraites des articles de Boilet et al. (Boilet et al., 2003) et de Wang et al. (Wang et al., 1997)

La désorption étant linéaire avec le nombre de cycles réalisés, on peut supposer qu'un certain pourcentage des molécules se désorbent de par la répulsion électrostatique entre la forme radical cation et la surface des NPs soumises à un potentiel supérieur au potentiel de charge nulle que nous n'avons pas évalué. De plus, la décroissance est plus importante pour le signal Raman que pour la voltammétrie, ce qui suggère que les molécules se désorbant se trouvent dans des zones de plus forte exaltation.

En considérant comme vu au chapitre 2 que la zone analysée est de $3.14 \mu\text{m}^2$ et en considérant un taux de couverture uniforme, nous calculons que les acquisitions sont réalisées sur seulement 1×10^{-17} mol au premier cycle, et 5.0×10^{-18} mol au dernier cycle. Ces valeurs sont calculées à partir de la surface analysée, et du taux de couverture en molécules et NPs. Cette très faible quantité de molécules détectées met en évidence à nouveau le très bon potentiel de nos substrats SERS pour la chimie analytique.

Cette première approche nous a permis de tester les organisations de NPs d'or comme plateforme spectroélectrochimique. Les résultats encourageants nous permettent d'envisager des expériences sur la molécule de 4-NTP qui présente une électrochimie plus complexe comme décrit plus haut.

IV.3 Électrochimie sur les organisations 2D de NPs d'or fonctionnalisées par du 4TNP

IV.3.1 NPs d'or de 11 nm

Nous allons ici tester notre plateforme SERS sur un système présentant des cascades de transfert d'électrons et de protons. La préparation du substrat et la fonctionnalisation sont réalisées selon le protocole décrit au paragraphe II-4 du chapitre II. Le montage est identique à celui utilisé pour le MPADT et l'électrolyte utilisé est de l'acide sulfurique à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ dans de l'eau. La première réduction R1 est observée en faisant varier le potentiel appliqué de $-0,6$ à $-0,95 \text{ V}$ vs ESM. Les résultats sont présentés sur la figure III-17.

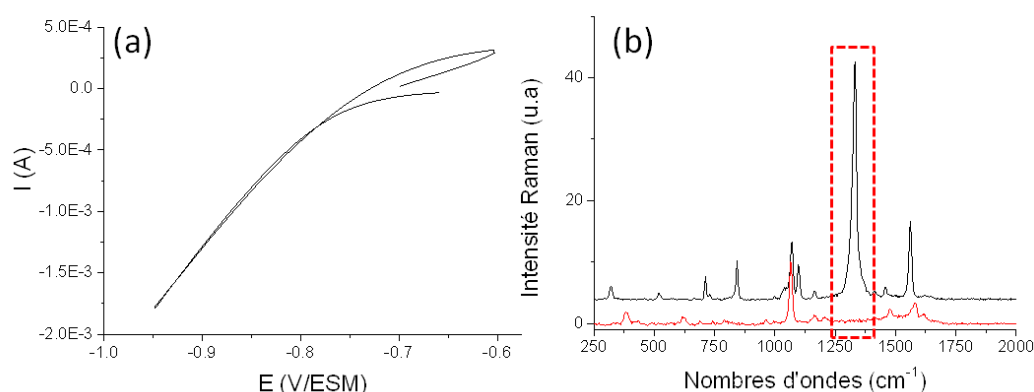


Figure III-17 : Réduction irréversible du 4-NTP dans une solution aqueuse de H_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à $0,10 \text{ V/s}$ (a) voltammétrie cyclique correspondante et (b) spectres SERS avant (noir) et après la réduction (rouge)

La voltammétrie cyclique ne met pas en évidence de pic de réduction, contrairement à ce qui a été observé sur carbone vitreux (Figure III-5). Les courants sont très importants par rapport à ceux observés pour le MPADT. Nous pensons que le courant de réduction observé est en fait celui correspondant à la réduction des protons sur le platine nu (Figure III-18).

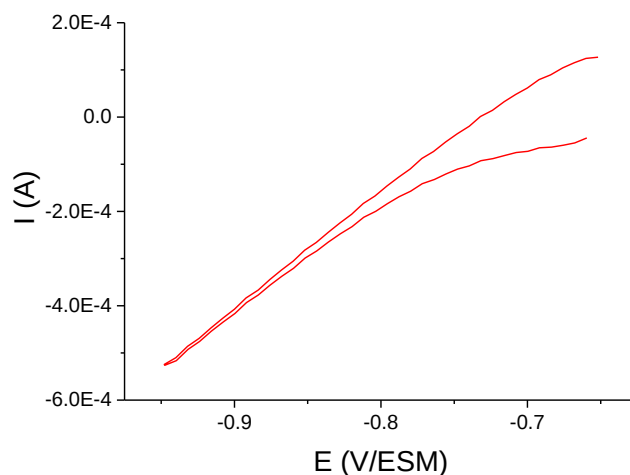


Figure III-18 : Voltammétrie cyclique sur un substrat de platine à $1,0 \text{ V/s}$ dans une solution aqueuse de H_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Ici, l'électrochimie seule ne permet pas de confirmer la réduction ou non du 4-NTP. Pour ce faire, les spectres Raman réalisés avant et après la possible réduction permettent d'observer une modification du spectre. La figure III-17b décrit les spectres obtenus avant puis après la première réduction. Nous observons que la bande la plus intense du 4-NTP située à 1335 cm^{-1} et correspondant à la vibration symétrique du NO_2 disparaît. Cela confirme un taux de conversion proche de 100% lors de la réduction du 4-NTP. Cependant, comme il a été présenté précédemment, la réduction du 4-NTP peut conduire soit au 4-HATP, soit au 4-ATP. La figure III-19 ci-dessous compare le spectre SERS obtenu après la première réduction avec celui de la 4-ATP en poudre. Nous observons une forte similitude. Cependant, nous n'avons pas trouvé de spectre de référence pour le 4-HATP, et celui-ci n'est pas commercial de part sa faible stabilité. Il est donc impossible de conclure à partir des spectres Raman sur la présence ou non de 4-HATP.

Par ailleurs, sur ces spectres, nous notons de petites différences. En effet, nous pouvons observer l'absence de plusieurs bandes sur le spectre SERS par rapport à celui de la poudre, notamment la bande à 1000 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformations $\text{C}=\text{C}$ et CCC . Cependant leurs absences peuvent être dues au fait que cette vibration est moins intense sur l'ATP absorbée sur des NPs d'or (Hu *et al.*, 2007). Le décalage de la bande à 1590 cm^{-1} (vibrations d'élongation $\text{C}=\text{C}$) entre les 2 spectres est aussi dû à l'absorption de la molécule sur les NPs.

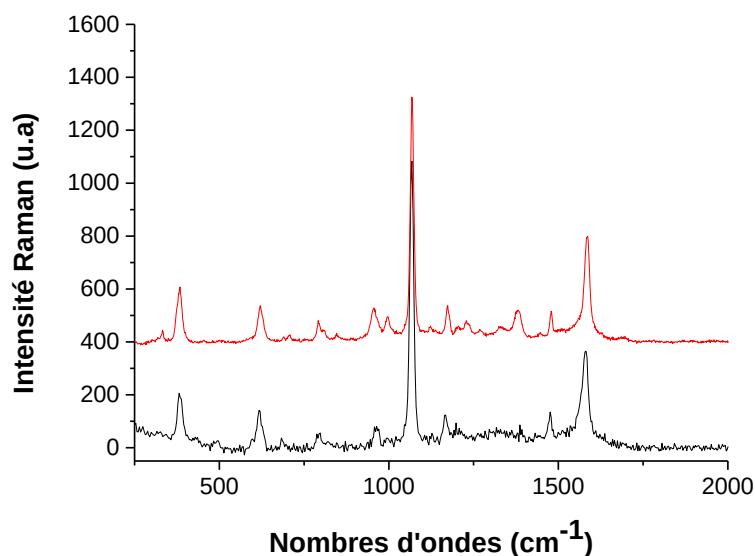


Figure III-19 : Spectre Raman de la molécule d'ATP en poudre (rouge) et spectre SERS obtenu après la première réduction (noir).

Pour déterminer si du 4-HATP a été produit, nous avons étudié l'électrochimie du système 4-HATP/4-NSTP (Figure III-6). Nous observons sur la figure III-20a un faible signal correspondant à ce système. Comme précédemment, la moyenne des intégrales des pics aller et retour du voltammogramme nous permet de calculer un taux de couverture de $1,80 \times 10^{-11} \pm 12 \text{ \% mol.cm}^{-2}$ soit $2,31 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$ en tenant compte du taux de couverture en NPs d'or ($78 \pm 3\%$). Contrairement au MPADT, nous n'avons pas observé de désorption de la molécule se traduisant par une diminution du taux de couverture. Ceci nous permet d'effectuer plus facilement des spectres Raman (Figure III-20b) aux potentiels de -0.40 V (correspondant au 4-HATP) et $0,10 \text{ V}$ vs ESM (correspondant au 4-NSTP).

Le spectre Raman en noir sur la figure III-20 a été obtenu à un potentiel de -0.40 V vs ESM. Il correspond donc a priori à une gamme de potentiels pour laquelle on trouve du 4-ATP et du 4-HATP adsorbés sur l'électrode. Le spectre Raman en rouge a été obtenu à un potentiel de $+0,10 \text{ V}$ vs ESM, donc a priori pour une gamme de potentiels pour laquelle on trouve du 4-ATP et du 4-NSTP. De même que pour la voltammétrie, les résultats en Raman sont reproductibles dans une même expérience lorsque l'on change le potentiel. Nous observons donc une évolution des spectres Raman entre les deux valeurs de potentiels. Étant donné que la 4-ATP n'est pas électroactive dans la gamme de potentiels étudiée, nous pouvons considérer que sa contribution dans les deux spectres est égale. Ceci est corroboré par le fait que la bande observée à 1080 cm^{-1} et correspondant à la vibration C-H du cycle ne change pas d'intensité. Nous avons donc soustrait les deux spectres Raman pour obtenir celui présenté en bleu sur la figure III-20 qui élimine la contribution de la 4-ATP et correspond à celui du 4-NSTP soustrait de celui du 4-HATP.

D'après la littérature (Gao *et al.*, 1988), la fonction NO est observable à 1518 cm^{-1} pour la molécule PhNO. Nous observons sur le spectre bleu un pic à cette position. Par conséquent, sur ce système électrochimique compliqué, nous pouvons mettre en évidence une transformation redox par SERS. D'autres bandes apparaissent uniquement à un potentiel appliqué de $0,1 \text{ V}$ vs ESM, telles celles à 850 cm^{-1} (vibration d'élongation C-N) qui seraient donc attribuées à la molécule de 4-NSTP. De plus, de manière analogue à ce que nous avons fait pour le MPADT, en tenant compte du taux de couverture de $1,80 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$ et d'une surface de zone analysée de $3,14 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$. Nous en déduisons ici que nous sondons seulement $5,7 \times 10^{-19}$ moles. Ce calcul montre à nouveau que nos substrats SERS sont adaptés pour les études électroanalytiques.

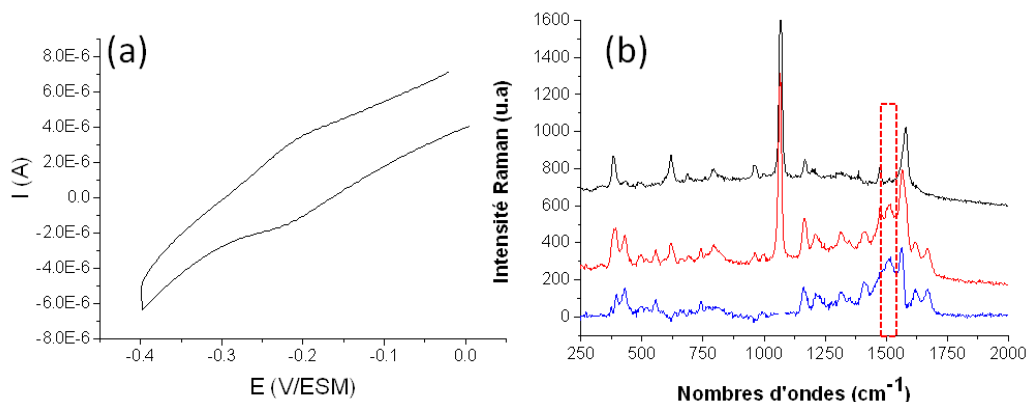


Figure III-20 : Oxydation et réduction réversible du HATP en NSTP H_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau à $0,10 \text{ V/s}$ avec (a) la voltammétrie cyclique correspondante et (b) Noir : spectre obtenu à $-0,40 \text{ V}$ vs ESM correspondant au mélange 4-ATP/4-HATP. Rouge : spectre obtenu à $+0,10 \text{ V}$ vs ESM correspondant au mélange 4-ATP/4-NSTP.

IV.3.2 NPs d'or de 6,6 nm

Nous venons de montrer que la plateforme spectroélectrochimique construite à partir de NPs d'or de 11 nm de diamètre permet d'observer et d'identifier les différentes formes d'une réaction induite par électrochimie en SERS. Nous avons étendu cette étude à d'autres tailles de NPs d'or. Pour cela, 2 tailles de NPs ont été choisies. Les premières sont des NPs d'or de 6,6 nm obtenues par germination en modifiant les paramètres de synthèse (voir chapitre I). Ces NPs sont habillées d'un mélange de thiol et d'oleylamine. Nous les nommerons $\text{C}_{12}\text{SAu}_{7\text{nm}}$. Les deuxièmes sont les NPs d'or de 5 nm de diamètre qui sont les germes utilisés pour obtenir les NPs de 11 nm précédemment étudiées et ferons l'objet de l'étude de la section suivante. Le dépôt et la fonctionnalisation ont été réalisés de la même manière que précédemment.

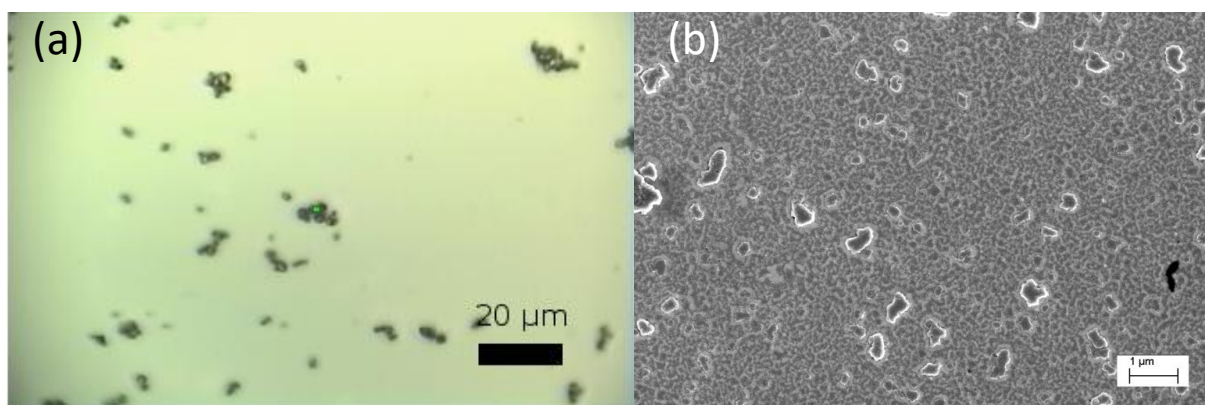


Figure III-21 : Dépôt de goutte de NPs d'or de 6,6 nm observé en (a) microscopie optique et (b) MEB à haute résolution

En accord avec les images Optiques et MEB (Figure III-21) après dépôts de goutte d'une solution de NPs de 6,6 nm de diamètre nous observons un film mince de NPs ainsi que des petits assemblages 3D non facettés de quelques micromètres.

La voltammetrie cyclique et la spectroscopie Raman ont été utilisées comme précédemment pour caractériser le dépôt de NPs d'or de 6,6 nm de diamètre. Les nanoparticules ont été fonctionnalisées par du 4-NTP. Un fort courant de réduction est observé comme précédemment (Figure III-22). Cependant, nous pouvons également observer sur les spectres Raman avant (noir) et après la réduction (rouge), une diminution de l'intensité de la bande NO₂. Néanmoins, celle-ci ne disparaît pas totalement ce qui dénote une réduction seulement partielle du 4-NTP. Le système 4-HATP/4-NSTP est alors observé en électrochimie (cf. figure III-22). En revanche, aucune différence dans les spectres n'est observée à -0.40 ou +0,10 V vs ESM. Cela est probablement due à la faible intensité des pics caractéristiques des formes 4-HAP et 4-NSTP qui sont masqués par le signal du 4-NTP non réduit. Afin de confirmer l'homogénéité de la réduction du 4-NTP, une zone a été choisie de telle manière à ce qu'elle est constituée de couches fines et d'assemblages 3D, reconnaissables par leur couleur plus sombre. Une cartographie Raman présentée en figure III-23 a été réalisée à l'air sur le substrat après la réduction électrochimique.

La cartographie Raman est obtenue par intégration du pic à 1335 cm⁻¹ correspondant à la bande NO₂. Nous observons sur la figure III-23 que le signal (zones rouges) du 4-NTP est nettement plus intense pour les assemblages de hauteur plus importante. Or, au chapitre 2 (Figure II-25), nous avons montré que le facteur d'exaltation est relativement inchangé lorsque l'épaisseur varie.

Plusieurs interprétations sont alors possibles pour expliquer ce phénomène :

-En premier lieu, le facteur d'exaltation peut varier légèrement entre les différentes zones, toutefois d'une façon modeste comme vu au chapitre II (Figure II-25).

-Deuxièmement, il est possible que le nombre de molécules de 4-NTP sous le faisceau soit plus important si celles-ci pénètrent dans la structure 3D. Enfin, et nous favorisons cette hypothèse, la réduction est probablement plus facile sur les monocouches que dans les assemblages 3D.

Pour confirmer cette dernière hypothèse, les intensités relatives des 3 pics principaux, situés à 1082, 1335 et 1575 cm⁻¹ sont calculées et comparées à celles du spectre Raman acquis avant l'électrochimie (fig III-22) Les résultats sous forme d'intensités relatives sont présentés dans le tableau III-2. Celles-ci ont été calculées par rapport à l'intensité de la bande à 1082 cm⁻¹. Cette bande a été choisie en tant que référence car celle-ci, correspondant aux vibrations C-H du cycle, est présente pour les spectres de chaque molécule et est relativement intense.

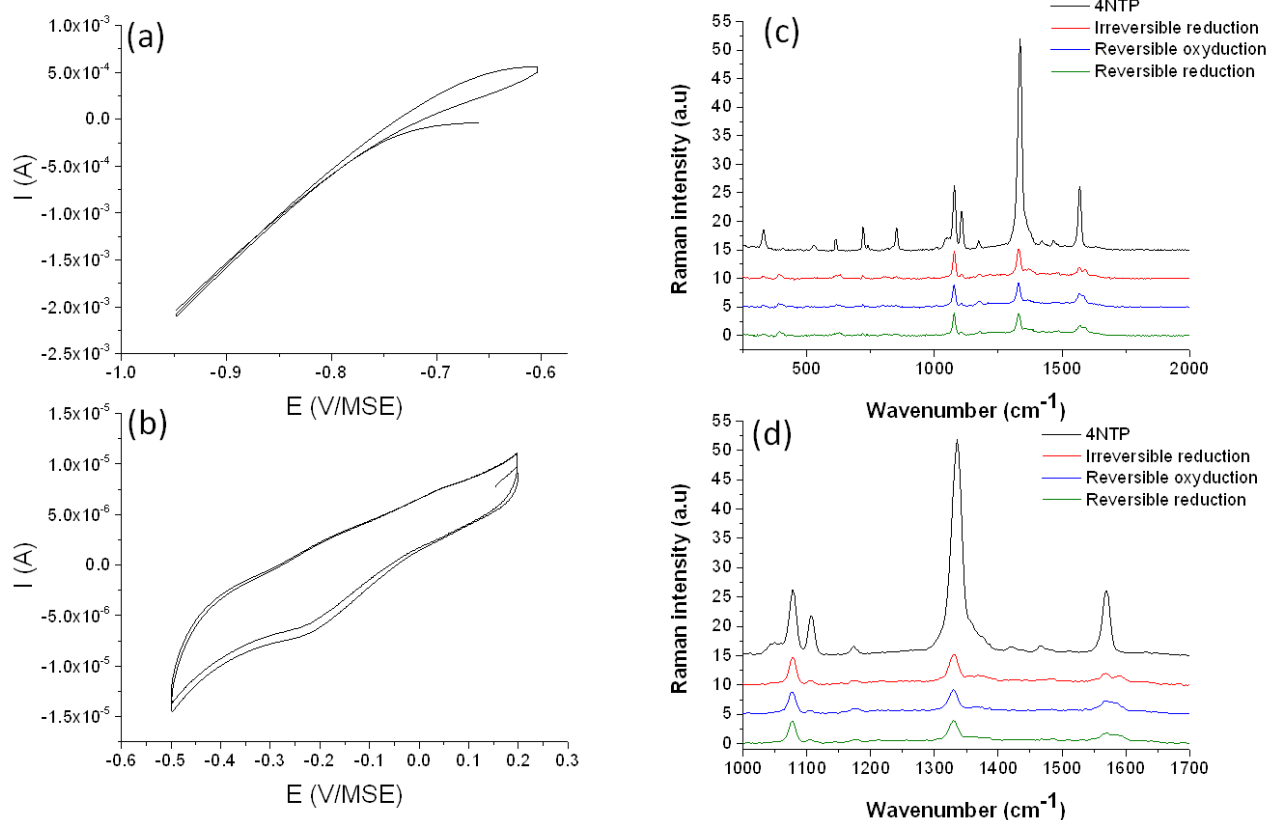


Figure III-22 : Réaction d'oxydoréduction du 4-NTP absorbée sur des organisations de NPs de 6,6 nm immergées dans une solution de H_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau à $0,10 \text{ V/s}$. Voltammogrammes de (a) la réduction irréversible (b) l'oxydation et réduction réversible, (c) spectres SERS correspondant aux différentes étapes d'oxydoréduction et (d) l'agrandissement sur la plage $1000\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$.

L'intensité relative dans le cas de la bande NO_2 varie fortement en fonction de la zone observée. En considérant qu'une intensité relative de 0 correspond à une conversion totale du 4-NTP en 4-HATP et 4-ATP, les taux de conversion du 4-NTP pour la monocouche (zone 1) est de 64% et de 36% pour la multicouche (zone 2). Dans le cas du point étudié en spectroélectrochimie (donc sur une monocouche), le taux de conversion est de 60% environ, ce qui est en accord avec la cartographie. La réduction du 4-NTP est donc incomplète et inhomogène sur la surface du substrat, en particulier sur les zones épaisses.

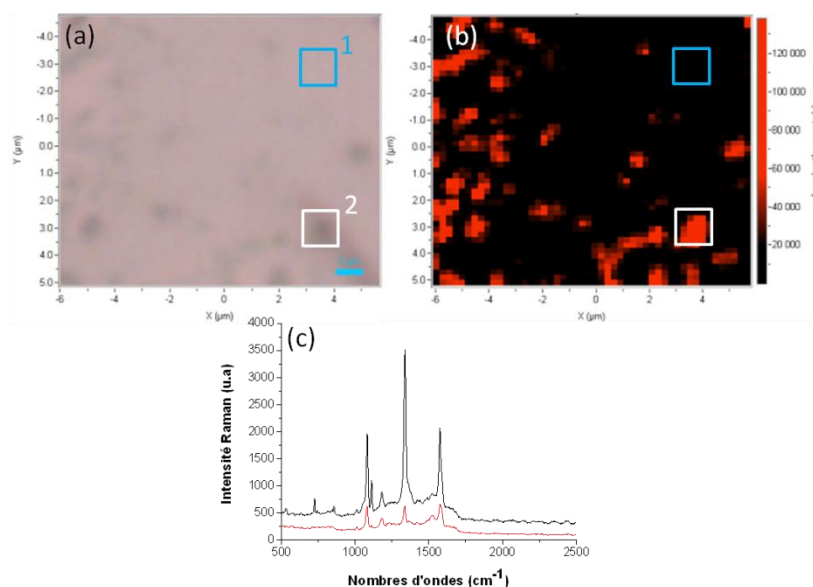


Figure III-23 : Cartographie Raman réalisée sur les NPs d'or de 6,6 nm après réduction du 4-NTP avec (a) l'image optique de la zone correspondant et (b) la cartographie Raman réalisée sur la bande du NO₂ avec encadré les zones nommées (bleu) la zone 1 et (blanc) la zone 2. Spectres SERS moyennés de (c) les zones 1 et 2

	Bande (cm ⁻¹)	1082	1335	1575	Taux de conversion
4NTP	Intensité relative	1,00	2,77	0,95	
Zone 1		1,00	1,00	1,06	64%
Zone 2		1,00	1,77	1,04	36%

Tableau III-2 : Intensités relatives des 3 pics principaux du 4-NTP pour le signal SERS pré-électrochimie et sur la zone 1 et 2, post-électrochimie et calcul du taux de conversion du 4-NTP

IV.3.3 NPs d'or de 5,4 nm

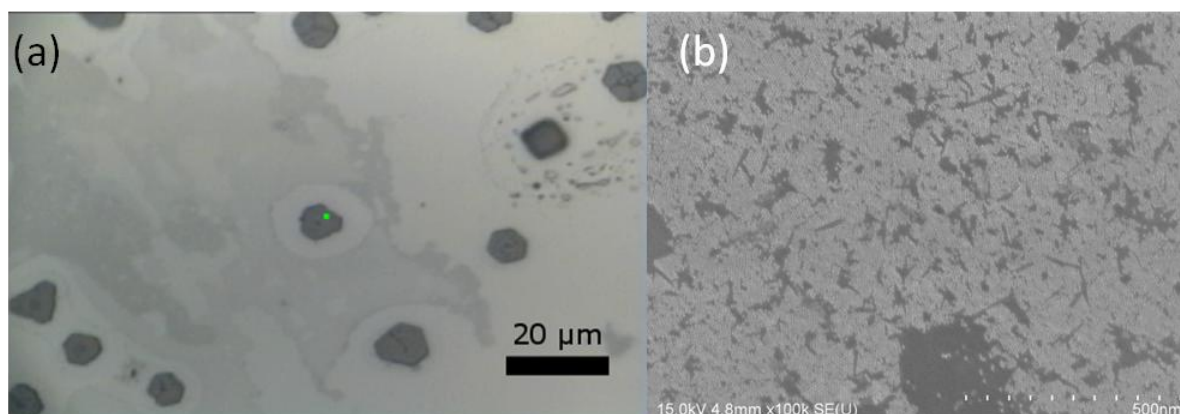


Figure III-24 : Dépôt de goutte de $C_{12}SAu_{5nm}$ observé en (a) microscopie optique et (b) MEB haute résolution de la couches de NPs

La morphologie du dépôt de NPs $C_{12}SAu_{5nm}$ est un mélange de supercristaux facettés et d'îlots de monocouche, non homogène sur la surface. Nous n'avons ici effectué les spectres Raman que sur les monocouches.

En voltammétrie cyclique, nous ne pouvons ni observer la réduction irréversible ni l'oxydation et la réduction réversible. Cela est confirmé en spectroscopie Raman. En effet, aucune modification du spectre, ni en structure ni en intensité n'est observé, notamment pour la bande correspondante au NO_2 . Ces résultats montrent clairement que ces nanoparticules sont trop petites pour donner lieu à une conduction suffisante pour déclencher des réactions électrochimiques.

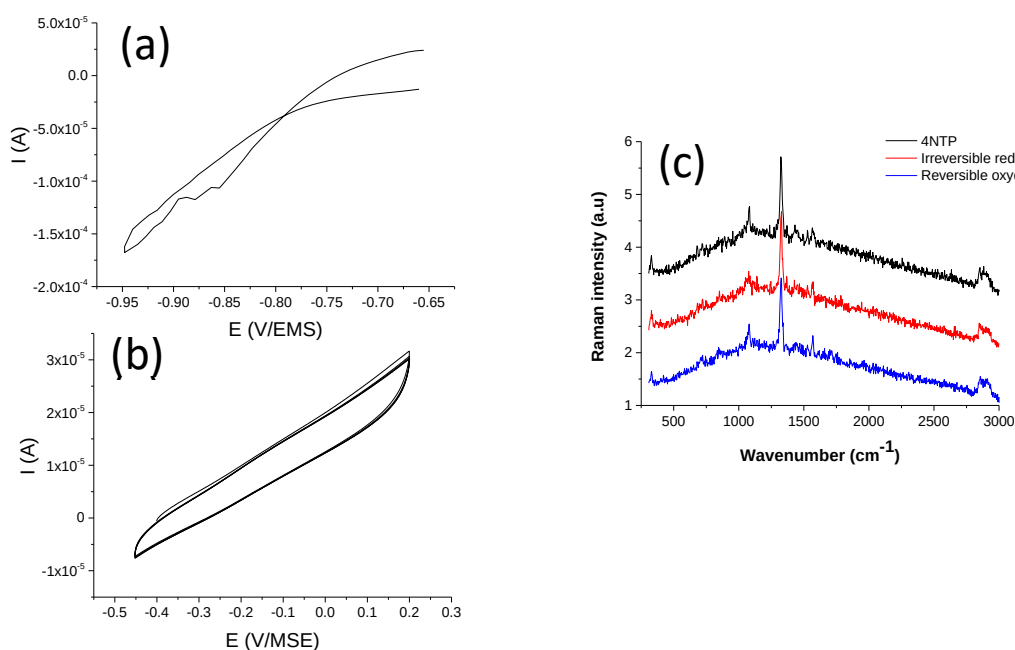


Figure III-25 : Réaction d'oxydoréduction du 4-NTP absorbée sur des NPs de 5,4 nm avec le voltammogramme de (a) la réduction irréversible et (b) l'oxydation et réduction réversible, (c) spectres SERS correspondant aux différentes étapes d'oxydoréduction.

IV.4 4-NTP : Calcul du facteur d'exaltation

La détermination du facteur d'exaltation (FE) est importante afin de pouvoir caractériser l'efficacité de notre plateforme spectroélectrochimique. Le calcul du FE consiste donc à comparer le signal SERS au signal Raman de la même molécule. En considérant un substrat SERS avec N_{surf} molécules analysées sous le faisceau qui produit un signal I_{SERS} . Cela nous permettra de calculer le signal SERS pour une molécule sonde donnée. Cette valeur sera comparée au signal Raman de référence qui est déterminé en utilisant une solution de référence, avec N_{ref} le nombre de molécules analysées, qui produit un signal I_{ref} .

$$FE = \frac{I_{SERS}/N_{surf}}{I_{ref}/N_{ref}} \quad (III-3)$$

La détermination de I_{ref} est réalisée en spectroscopie Raman d'une solution de concentration connue C_{ref} de la molécule étudiée, dans ce cas $N_{ref} = C_{ref}V_c$ où V_c est le volume confocal. Celui-ci est le volume analysé par le système utilisé et est calculé de la manière suivante:

$$V_c = \pi^{3/2} \omega^3 \frac{2,33n}{ON} \quad (III-4)$$

où ω est le rayon du laser, n l'indice optique du milieu environnant et ON l'ouverture numérique de l'objectif.

Afin d'éviter tous biais dus aux conditions expérimentales (puissance laser, objectif, milieu environnant, etc.), les valeurs de I_{SERS} et I_{ref} sont normalisées par rapport au signal du silicium à 521 cm^{-1} noté I_{Si} dans des conditions de mesures identiques.

La quantité N_{surf} de molécules analysées est déterminée grâce au taux de couverture en molécules Γ_{mol} et en NPs Γ_{NPs} déterminés précédemment, ainsi que grâce à la surface du substrat analysée $S_{substrat}$, selon cette expression:

$$N_{surf} = \Gamma_{mol} \times \Gamma_{NPs} \times S_{substrat} \quad (III-5)$$

L'expression finale du calcul du facteur d'exaltation est la suivante :

$$FE = \frac{I_{SERS}}{\Gamma_{mol} \times \Gamma_{NPs} \times S_{substrat}} \times \frac{V_c \times C_{Ref}}{I_{Ref}} \quad (III-6)$$

Pour mettre en œuvre cette approche sur les deux molécules étudiées, nous nous sommes en pratique heurtés à deux écueils expérimentaux :

IV.4.1 MPADT

Ici nous avons obtenu un signal électrochimique très bien défini. Néanmoins, à la fin des expériences de SERS, lorsque nous avons souhaité enregistrer le signal de la molécule en solution pour avoir la quantité I_{ref}/N_{ref} , le produit s'était dégradé. Nous n'avons donc pas pu finaliser le calcul.

IV.4.2 4-NTP

Ici, le problème est d'un autre ordre. En effet, comme la réduction des protons se superpose à la réduction du 4-NTP, nous ne pouvons pas obtenir le taux de couverture en 4-NTP par intégration. Par conséquent, seul le taux de couverture du système 4-HATP/4-NSTP est mesurable. Nous avons trouvé $1,80 \times 10^{-11} \pm 12 \text{ \% mol.cm}^{-2}$. Si l'on se base sur cette valeur, la méthode proposée fournit un FE de $7,3 \times 10^4$ pour la bande NO_2 . Toutefois, celui-ci est surévalué car en fait une partie du 4-NTP a été réduit en 4-ATP et non en 4-HATP. Pour encadrer le FE réel, nous pouvons à l'inverse considérer que le 4-NTP a complètement remplacé l'oleylamine. Dans ce cas, nous pouvons prendre un taux de couverture de $7,73 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$, comme déterminé par Touzalin *et al.* (Touzalin *et al.*, 2017). On déduit alors un $FE = 1,7 \times 10^3$.

Cette estimation du facteur d'exaltation devrait être finalisée dans l'avenir. Nous pensons recourir à une autre molécule plus stable que le MPADT. Néanmoins, il est remarquable que nos substrats SERS produisent une exaltation importante alors qu'ils ne sont constitués que de nanoparticules de petites tailles (<12nm de diamètre) ceci peut être expliqué par la grande densité de points chaud favorisée par l'organisation des NPs.

V Conclusion

Nous reprenons ci-dessous les deux principaux points traités en suggérant des pistes d'améliorations possibles

a) Conductivité des supercristaux

Ces résultats montrent donc que la taille des NPs ainsi que l'épaisseur des organisations (2D ou 3D) ont un impact important sur la conductivité de notre système. Cela se traduit, dans notre cas, par une impossibilité de réduire le 4-NTP lorsque celui-ci est absorbé en surface de NPs d'or de 5nm. Lorsque le 4-NTP est absorbé sur des NPs de 11nm, la réduction à lieu et le taux de conversion est proche de 100%, amenant à une disparition de la bande de vibration du NO₂ et nous permet d'observer les réductions et oxydations réversible. La réduction du 4-NTP dans le cas des NPs de taille intermédiaire est plus mitigée. En effet, nous observons une réduction partielle et inhomogène sur la surface de notre substrat. Cela peut être expliqué par une forte résistivité des NPs pour des petites tailles ainsi que dans les assemblages 3D, ce qui est en accord avec les mesures d'AFM conducteur réalisées sur des supercristaux de C₁₂SAg_{5nm} (Aubertin, 2016).

b) Suivi d'une réaction

Nous avons montré dans ce travail que nos substrats étaient adaptés pour suivre *in situ* une réaction électrochimique. Sur la MPADT, un taux de couverture important a été obtenu, permettant d'obtenir une signature électrochimique claire. Les spectres correspondant ont montré que la forme oxydée était Raman résonante. D'autre part, la réduction du 4-NTP a permis de mettre en évidence la disparition de la bande de vibration de la fonction NO₂ alors que cela était impossible électrochimiquement. Il faut néanmoins encore pouvoir améliorer la détection pour mettre en évidence des composés intermédiaires tels que le 4-HATP ou le 4-NSTP.

Chapitre IV Synthèse et propriétés de NPs bi-métalliques

Les systèmes bimétalliques nanostructurés, sous forme biphasique ou d'alliage, offrent une vaste gamme de nouvelles propriétés, étendant ainsi potentiellement les applications déjà nombreuses des nanoparticules monométalliques. En particulier, les nanoparticules cœur-coquilles présentent des propriétés accordables en fonction principalement des deux métaux choisis, de la taille du cœur et de l'épaisseur de la coquille. Il devient possible ainsi de modifier et de contrôler par exemple les résonances plasmon de particules cœur coquille de type Au@Ag, Cu@Ag etc. L'obtention de telles structures peut résulter soit d'un procédé cinétique : la croissance d'un métal A sur le cœur d'un métal B avec une diffusion limitée par les conditions de croissance, soit de l'équilibre thermodynamique dû à une ségrégation superficielle d'un des éléments. Dans ce dernier cas, la tendance à la démixtion favorisera la structure cœur/coquille en limitant quasiment totalement le mélange entre les deux espèces.

Dans ce chapitre, nous décrivons dans une première partie la synthèse par germination et la caractérisation de nanoparticules cœur-coquilles Au@Ag ainsi que leurs assemblages en vue d'améliorer leurs performances comme substrats SERS (voir Chapitre II). L'ajout de l'argent sur l'or devrait engendrer en effet des gains électromagnétiques plus forts dans les assemblages compte tenu des propriétés optiques remarquables de l'argent. Nous étudierons l'effet de quelques paramètres de la synthèse sur l'épaisseur de la couche d'argent (température et/ou concentration en complexe d'argent dans le milieu réactionnel). Les nanoparticules sont caractérisées par MET, HRMET, STEM-HAADF et EELS, mais aussi par spectroscopie Raman basse fréquence. En particulier, nous avons étudié leurs propriétés optiques qui présentent un déplacement vers le bleu et une augmentation de l'intensité de la résonance plasmon avec l'épaisseur de la coquille. Des calculs par Discret-Dipole Approximation (DDA) vont dans le sens de la formation de nanoparticules cœur-coquilles d'épaisseurs contrôlées. Nous avons également synthétisé des nanoparticules cœur-coquilles Ag@Au. L'ajout de l'or sur l'argent rend les assemblages de ces nanoparticules plus stables vis à vis de l'oxydation et bio compatibles. Les nanoparticules ont été caractérisées par MET, HRMET, STEM-HAADF et EELS. Leurs propriétés optiques ont également été étudiées expérimentalement et simulées par DDA. Enfin nous avons synthétisé des nanoparticules d'alliages Cu-Au caractérisées par HRTEM et EDX. Elles montrent une grande stabilité vis à vis de l'oxydation pour une teneur en or de 50% environ.

Il est à noter que dans ce chapitre nous assimilerons le terme de fréquence à des cm^{-1} .

I Synthèse et caractérisation des NPs Au@Ag

I.1 Synthèse par germination

La méthode de synthèse des nanoparticules cœur-coquilles Au@Ag est dérivée de celle développée par Goubet *et al* (Goubet *et al.*, 2015) pour la formation de nanoparticules monométalliques d'or de taille accordable entre 6 et 13 nm de diamètre.

Il ne s'agit plus d'utiliser un complexe d'or-oleylamine $[\text{Au}(\text{OLA})_n]$ mais d'argent-oleylamine $[\text{Ag}(\text{OLA})_n]$ qui va être réduit à la surface de germes que constituent des nanoparticules d'or. Les NPs d'or sont préparées par réduction du complexe AuClPPh_3 selon la procédure décrite au chapitre I. Afin de déposer une couche d'argent sur les nanoparticules d'or, nous préparons une solution de complexe $[\text{Ag}(\text{OLA})_n]$ par une méthode adaptée de Shen *et al.* (Shen *et al.*, 2008). Un sel d'argent AgNO_3 (9,3 mg) est solubilisé dans 5 mL d'oleylamine pure en chauffant à 35°C. Après dissolution, la solution est de coloration jaune et est directement utilisée (Figure IV-1).

Puis une solution de nanoparticules d'or sphériques de 5,4 nm de diamètre qui vont jouer le rôle de germes est lavée par ajout d'éthanol pur en respectant un ratio 2/1 (solution colloïdale /éthanol) afin d'éliminer l'excès de ligands. Deux lavages sont réalisés. Après lavage, les nanoparticules d'or sont dispersées dans le toluène et la concentration de la solution en NPs est ajustée à $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\epsilon_{350\text{nm}} = 10,4 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Ensuite, 100 μL de solution d'AuNPs sont mélangés à un volume V de solution de complexe $[\text{Ag}(\text{OLA})_n]$ (Table IV-1). Le volume est complété à 2 mL avec du toluène. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé pendant 5h à 90°C (Goubet *et al.*, 2015) ou 110°C (Shen *et al.*, 2008) afin de tester l'effet de la température et favoriser la croissance de la coquille d'argent). Le chauffage pendant 5h de la solution devrait permettre la réduction graduelle des ions Ag^+ après l'étape d'ajout du complexe argent-oleylamine. L'oleylamine joue le rôle de réducteur et de ligands (Tang and Ouyang, 2007).

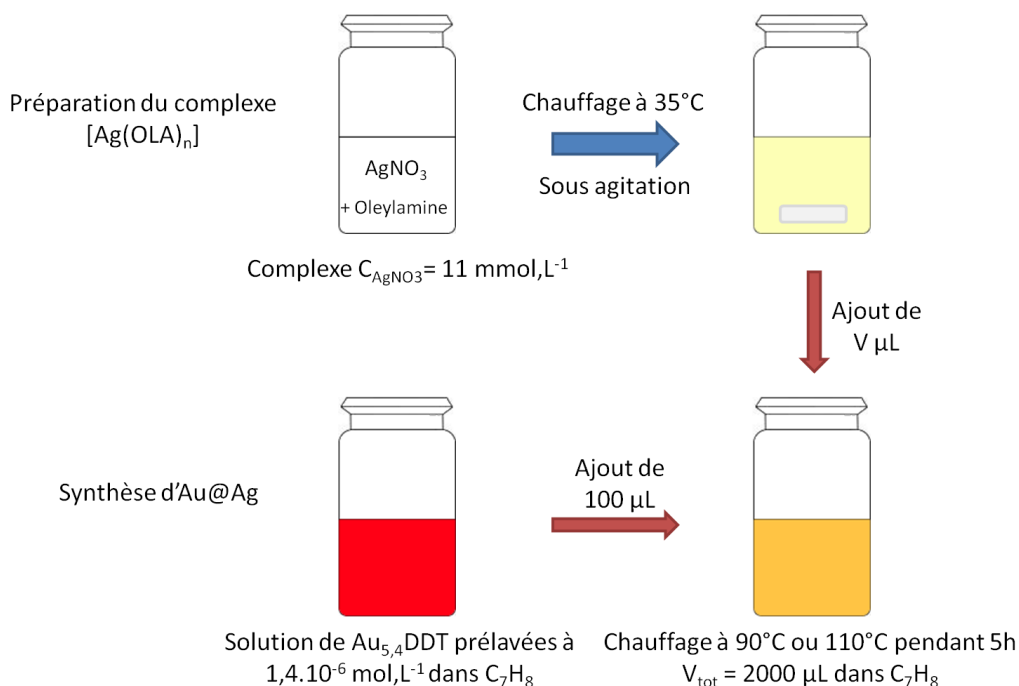


Figure IV-1 : schéma du protocole de synthèse des NPs cœur-coquille Au@Ag

Le contrôle de l'épaisseur de la couche d'argent est réalisé via la concentration en complexe dans le milieu réactionnel, et le choix de la température de réaction (90°C ou 110°C). La concentration en complexe dans le milieu réactionnel est modulée en changeant les volumes de solution de complexe et de toluène tout en gardant constant le volume total fixé à 2 mL (Tableau IV-1).

I.2 Caractérisation

I.2.1 MET.

Les NPs ont été caractérisées par MET afin d'observer l'évolution de la taille et de la forme des NPs obtenues après réduction du complexe d'argent dans la solution de germes. Les images MET et les histogrammes correspondants, des nanoparticules obtenues pour différentes températures et concentrations du complexe d'argent (voir Tableau IV.1) sont présentées sur les figures IV-2 et 3.

T (°C)	C _{AuNPs}	V _{AuNPs} (μL)	C _{AgNO₃}	V _{complexe} (μL)	[Ag(OLA)n]	Taille AuNPs (nm)	Taille Au@Ag (nm)
90	1,40.10 ⁻³	100	11	75	0,41	5,4 ± 0,4	5,8 ± 0,4
				150	0,83		6,7 ± 0,3
				900	4,95		6,2 ± 0,4
110	1,40.10 ⁻³	100	11	150	0,83	5,4 ± 0,4	5,6 ± 0,4
				300	1,65		6,5 ± 0,5
				900	4,95		7,7 ± 0,5

Tableau IV-1 : Résumé des paramètres des différentes synthèses de NPs Au@Ag, les concentrations des différentes solutions sont en mmol.L⁻¹

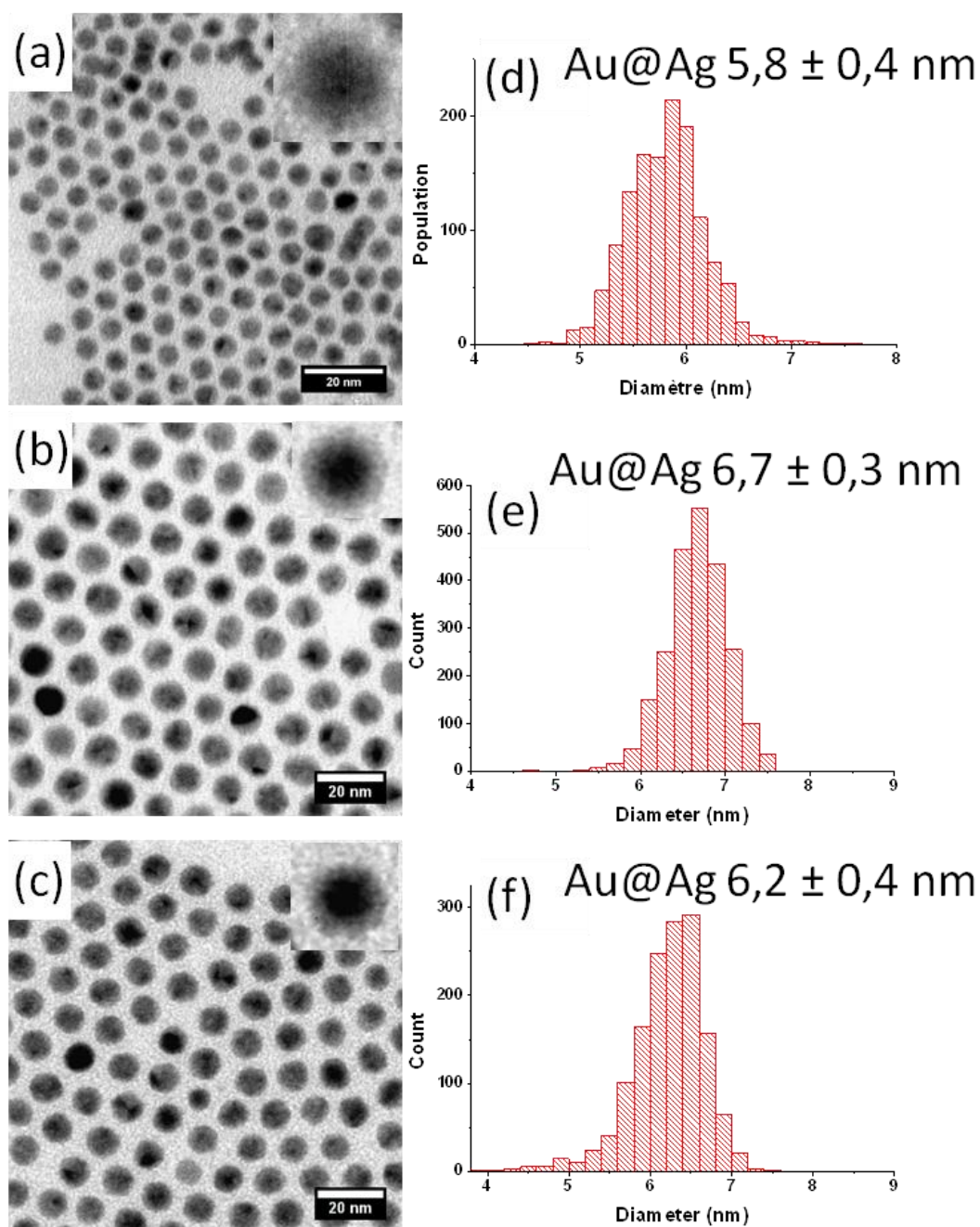


Figure IV-2 : Images MET de nanoparticules Au@Ag synthétisées à 90°C pour différentes concentrations (en mmol.L⁻¹) en complexe dans le milieu réactionnel : 0,41 (a) 0,83 (b) 4,95 (c) et (d-f) les histogrammes correspondants.

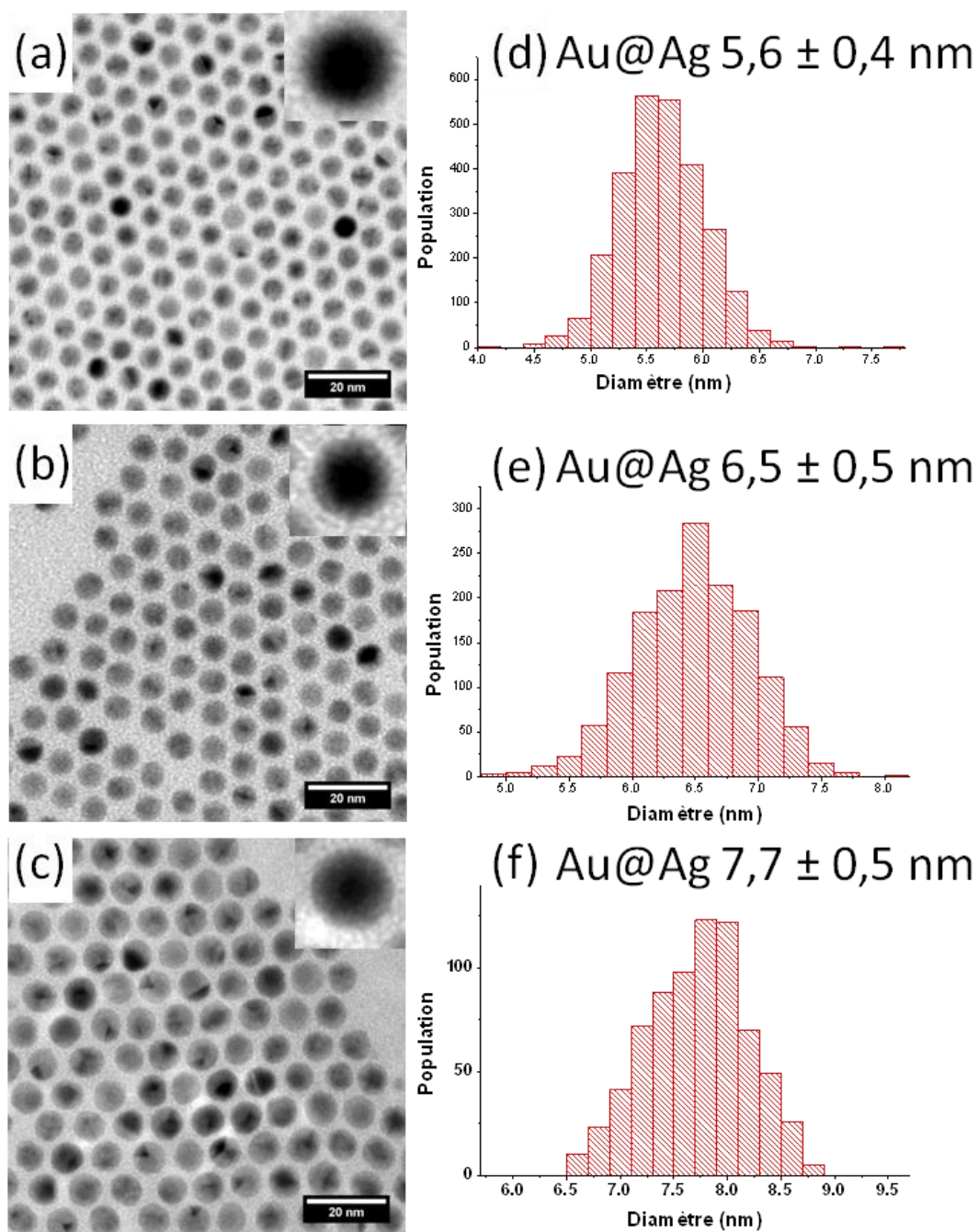


Figure IV-3 : Images MET de nanoparticules Au@Ag synthétisées à 110°C pour différentes concentrations en complexe (en mmol.L⁻¹) dans le milieu réactionnel : 0,82 (a) 1,65 (b) 4,95(c) et (e) (f) (g) les histogrammes correspondants.

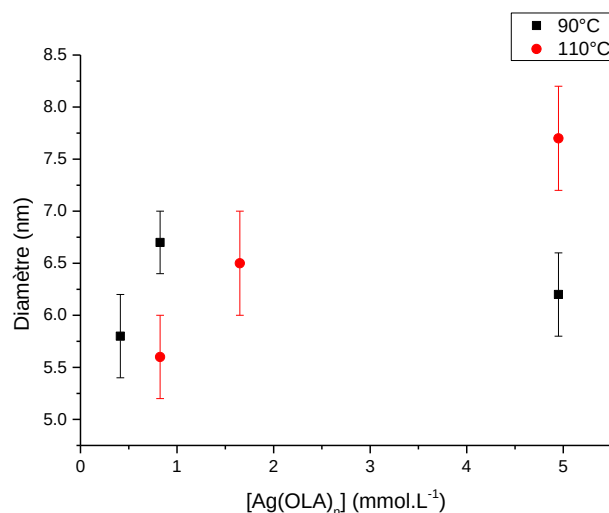


Figure IV-4 : Évolution du diamètre des NPs Au@Ag en fonction de la concentration en complexe $[Ag(OLA)_n]$ du milieu réactionnel et de la température 90°C ou 110°C.

Les images MET confirment la formation de nanoparticules cœur-coquilles. La différence de densité d'électrons entre l'or et l'argent fournit en effet un contraste suffisant pour distinguer le cœur d'or et la couche d'argent (voir images en insert figures IV-2 et IV-3). Néanmoins, le fait que ce ne soit visible que sur certaines NPs peut être expliqué par le contraste du cœur, qui dépend de la cristallinité et de l'orientation des NPs sur la grille MET. La synthèse des nanoparticules d'or produit en effet un mélange de particules polycristallines (décaèdre, icosaèdre) et monocristallines (Goubet *et al.*, 2013).

La taille des nanoparticules augmente clairement lorsque la température et la concentration en complexe augmentent. Pour une température de 90°C, on observe une augmentation du diamètre des nanoparticules de 5,8 nm à 6,7 nm lorsque la concentration en complexe d'argent augmente. Cependant la taille maximale est rapidement atteinte pour une concentration en complexe égale à 0,82 mmol.L⁻¹. On observe en effet au-delà une légère diminution de la taille avec une légère augmentation de la polydispersité de 4 à 6% (Figure IV-4). Alors que pour une température de 110°C, on observe une augmentation du diamètre des nanoparticules de 5,6 nm à 7,7 nm pour une concentration maximale en complexe de 4,95 mmol.L⁻¹. C'est donc la température la plus élevée (110°C) qui permet d'atteindre les plus grandes tailles de nanoparticules cœur-coquilles. Les déviations standard obtenues par MET pour les nanoparticules Au@Ag restent inférieures à 7% en accord avec la valeur pour les germes d'or correspondant (voir Tableau IV-1).

L'analyse TEM révèle non seulement que l'épaisseur de la couche d'argent augmente avec la température et/ou la concentration du complexe argent-oleylamine mais aussi qu'aucun noyau d'argent n'est formé ce qui va être confirmé par les études EELS et STEM-HAADF.

I.2.2 STEM-HAADF / EELS

Les nanoparticules Au@Ag ont été caractérisées par imagerie en mode balayage couplée à un détecteur en champ noir annulaire à grand angle (STEM-HAADF). L'imagerie STEM offre la possibilité d'explorer la forme 3D et la structure des nanoparticules à l'échelle atomique. L'utilisation du STEM avec un détecteur HAADF permet de plus de déterminer directement la composition chimique de nos nanoparticules cœur-coquilles Au@Ag (Annexe 1).

Les échantillons ont été préparés en déposant 20 μL de solution de Au@Ag de 6,7 nm de diamètre par dépôt de goutte sur une grille conventionnelle de MET. Après séchage du solvant, les grilles MET ont été mises à étuver une nuit à 100°C sous vide afin de supprimer l'excès de matière organique.

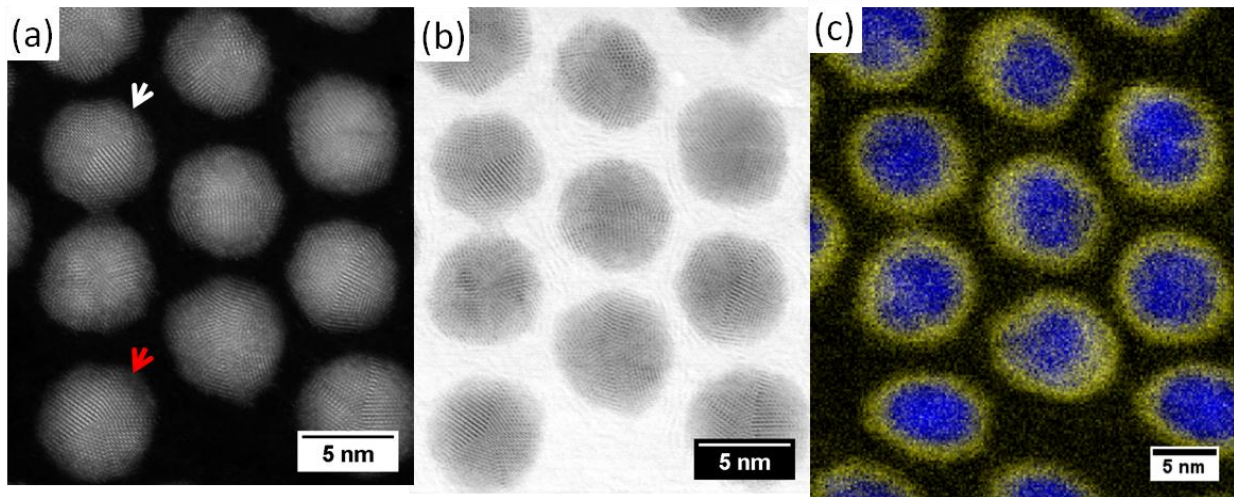


Figure IV-5 : Images STEM-HAADF (a) STEM en champ clair (b) de nanoparticules Au@Ag de 6,7 nm de diamètre (c) cartographie EELS avec le jaune correspondant à l'argent et le bleu à l'or Il est à noter que la déformation des nanoparticules situées en bas de la cartographie EELS est due à une instabilité de l'échantillon sous le faisceau provoquant un décalage des NPs lors de l'acquisition de la cartographie.

Les clichés STEM-HAADF et en champ clair (Figure IV-5 a et b) montrent clairement une différence de contraste entre le cœur et la coquille. Sur l'image STEM-HAADF, on peut observer un cœur clair correspondant à l'élément le plus lourd (Au) et une coquille sombre correspondant à l'élément le plus léger (Ag). Sur l'image STEM en champ claire l'inverse est observé.

Ceci confirme une structure de type cœur-coquille avec un cœur d'or entouré d'une couche d'argent. De plus l'image STEM-HAADF donne des informations sur la forme et la présence éventuelle de facettes. Les nanoparticules apparaissent en effet bien cristallisées et plutôt sphériques. Plus précisément, on observe des décaèdres ou icosaèdres (respectivement les flèches blanche et rouge sur Figure IV-5 a) en accord avec des germes d'or polycristallins (Gilroy *et al.*, 2016). L'épaisseur moyenne de la coquille d'argent est de $0,95 \pm 0,18$ nm avec un cœur de diamètre moyen de $4,40 \pm 0,24$ nm. Les valeurs restent proches de celles déterminées par MET conventionnelle. Même si les valeurs d'épaisseur sont supérieures à celles déterminées précédemment (0,65 nm, Tableau IV-1) avec une taille de cœur inférieure à la taille moyenne des germes déterminée par MET. Cela peut être expliqué par la taille de l'échantillonnage qui est très faible pour la cartographie EELS par rapport à celui pour le MET conventionnelle (7 NPs et 1000 NPs respectivement). L'épaisseur moyenne a été ainsi déduite par la demi-soustraction du diamètre des germes d'or au diamètre moyen mesuré par MET après germination.

La distribution des éléments chimiques des nanoparticules Au@Ag a été également étudiée par STEM couplée à la spectroscopie de perte d'énergie (EELS). La figure IV-5c montre le résultat de la cartographie STEM-EELS de nanoparticules Au@Ag de 6,7 nm de diamètre. L'image révèle clairement la présence d'argent au niveau de la coquille et d'or dans le cœur.

Les deux éléments Au et Ag ont la même structure cristalline (cubique à faces centrées), des paramètres de maille ($a_{Au}=4,08$ Å et $a_{Ag}=4,09$ Å) similaires et des électronégativités (X) très proches ($X(Au)=2,5$ et $X(Ag)=1,9$) (Gilroy *et al.*, 2016). Les deux métaux vérifient ainsi les règles de Hume-Rothery et sont donc hautement miscibles. Néanmoins on trouve dans la littérature des nanoparticules cœur-coquilles Au@Ag et des alliages Au-Ag. Les nanoparticules de type cœur-coquille sont souvent obtenues par dépôt d'argent sur des germes constitués de nanoparticules d'or. Leur conversion vers des alliages homogènes est alors possible mais en chauffant à de plus hautes températures (entre 250°C et 1000°C) (Shore *et al.*, 2011). Pour éviter la coalescence des nanoparticules chauffées, elles peuvent être alors habillées d'une couche de silice (Gao *et al.*, 2014).

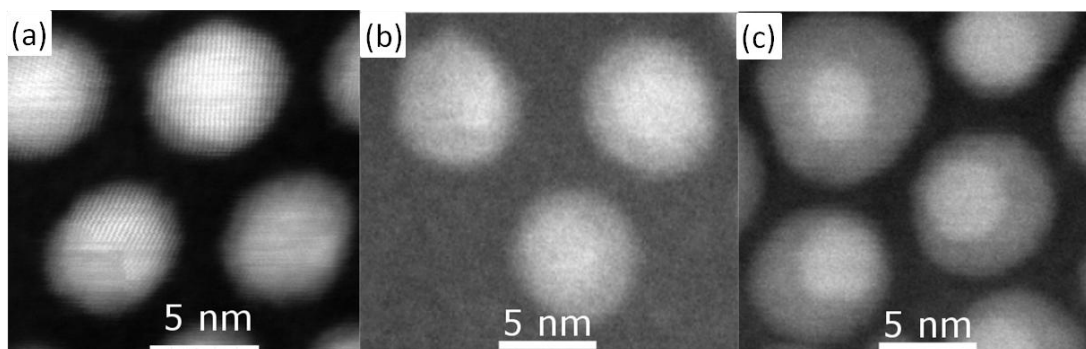


Figure IV-6 : Images STEM- HAADF de NPs Au@Ag après synthèse à 110°C avec un diamètre moyen D_{moy} de (a) 5,6 nm, (b) 6,5 nm et (c) 7,7 nm

Les images STEM-HAADF présentées sur la figure IV-6 ont été réalisées sur des dépôts de NPs Au@Ag obtenues pour une température de 110°C (Tableau IV-1) et pour différentes concentrations en complexe Ag-Oleylamine. Comme précédemment nous observons un cœur clair correspondant à l'élément le plus lourd (Au) et une coquille sombre correspondant à l'élément le plus léger (Ag). De plus l'épaisseur de la couche d'argent augmente clairement avec la concentration du complexe d'argent. En accord avec ce qui a été déterminé par MET conventionnelle. Il est à noter que pour les NPs Au@Ag de 7,7 nm on observe une certaine dispersité et anisotropie en termes de position du cœur et d'épaisseur de la couche.

L'ensemble des méthodes de caractérisation utilisées (TEM, STEM-HAADF et EELS) confirment donc que des nanoparticules cœur-coquilles Au@Ag ont été synthétisées.

I.3 Propriétés optiques et vibrationnelle

I.3.1 Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques des nanoparticules Au@Ag a été réalisée par spectrophotométrie UV-Visible pour des solutions de nanoparticules dispersées dans l'hexane. Les solutions obtenues après synthèse ont été diluées deux fois dans une cuve en quartz de 1 mm d'épaisseur. Les spectres d'absorbance ont été réalisés sur un spectrophotomètre à double faisceau (Varian Cary 5000) dont les domaines de fonctionnement s'étendent du proche ultraviolet à l'infrarouge. Tous les spectres ont été réalisés sur des solutions colloïdales de concentration fixe de $3,50 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ à température ambiante.

Des changements significatifs sont observés sur les spectres d'absorbance en fonction de l'épaisseur de la coquille d'argent (Figure IV-7). On observe en effet un déplacement progressif vers le bleu du maximum de la résonance de plasmon de surface au fur et à mesure que l'épaisseur de la coquille augmente de zéro à une couche atomique, puis 2 et 3 couches atomiques (Figure IV-7). De plus on note que l'intensité de la résonance plasmon augmente avec l'épaisseur de la coquille d'argent et ce d'autant plus lorsque l'on passe de 2 à 3 couches atomiques. Pour les nanoparticules Au@Ag de 7,7 nm de diamètre (soit avec 3 couches atomiques d'argent) on observe un épaulement autour de 500 nm.

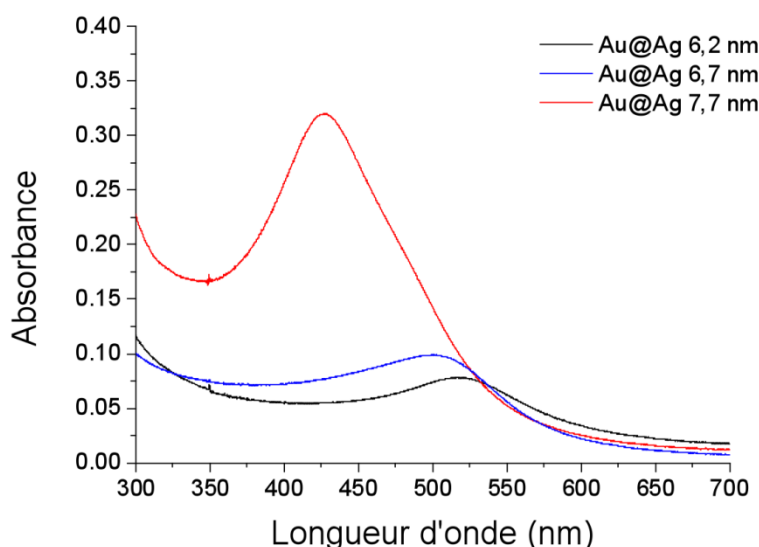


Figure IV-7 : Spectres d'absorbance des nanoparticules Au@Ag avec un cœur d'or de 5,4 nm et un nombre de couches atomiques d'argent croissant $n=1$ (Au@Ag 6,2 nm, spectre noir), $n=2$ (Au@Ag 6,7 nm, spectre bleu) et $n=3$ (Au@Ag 7,7 nm, spectre rouge).

Les spectres d'absorbance UV-visible des NPs cœur-coquille Au@Ag ont été modélisés via l'approximation des dipôles discrets (DDA) développée par Draine et Flatau (Draine and Flatau, 1994). Pour simuler les spectres UV-Visible des NPs, nous avons utilisé le logiciel DDScat 7.30 (Draine and Flatau, 2008, 1994; Yurkin and Hoekstra, 2011). Celui-ci permet de calculer les coefficients de diffusion (Q_{sca}) et d'absorption (Q_{abs}) d'une cible de géométrie définie. Cette cible est divisée en une matrice de cubes élémentaires chacun considéré comme un dipôle interagissant avec une onde électromagnétique monochromatique et les dipôles environnants. A partir de ces simulations, il est possible de déterminer la valeur de l'efficacité d'extinction (Q_{ext}) en fonction de la longueur d'onde. Les valeurs des constantes diélectriques en fonction de la longueur d'onde d'excitation ont été prises dans des tables (Johnson and Christy, 1975; Wu *et al.*, 2011). Afin de modéliser le système cœur-coquille, nous avons simulé un système avec un cœur d'or et une coquille d'argent d'épaisseur définie et non miscible. La valeur de l'indice optique du milieu environnant est celui des ligands dodécaneethiols et oleylamine qui est de 1.46 pour les deux [Sigma-Aldrich]. Les spectres obtenus pour différentes tailles sont présentés dans la figure IV-8.

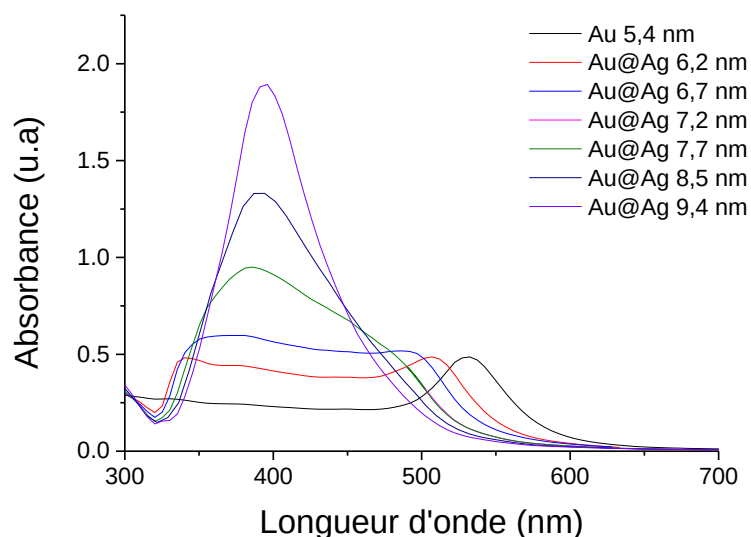


Figure IV-8 : Spectres UV-Visible de NPs Au@Ag calculés en utilisant la méthode DDA. un cœur d'or de 5,4 nm et une épaisseur pour la coquille d'argent croissante de 0,4, 0,7, 0,9, 1,2, 1,6 et 2 nm pour les spectres en rouge, bleu, rose, vert, noir et violet respectivement

Les épaisseurs de couches d'argent 0,4, 0,7, 1,2, 1,6 et 2 nm simulés sur un cœur d'or de 5,4 nm correspondent à un nombre de couche atomique de 1,2 3, 4 et 5 (Figure IV-8).

Les simulations révèlent un changement significatif du profil de la résonance plasmon de surface avec l'augmentation d'épaisseur de la coquille d'argent. La bande plasmon caractéristique de NPs d'or de 5,4 nm (520 nm) se déplace progressivement vers le bleu et semble s'amortir. En parallèle, une seconde bande émerge vers 340 nm pour les NPs Au@Ag 6,2nm. En augmentant l'épaisseur de la couche d'argent, cette seconde bande se déplace vers le rouge et son amplitude augmente. Le spectre calculé pour simuler la réponse optique de NPs Au@Ag 9,4nm ne montre plus qu'une seule bande dont le maximum se situe à 405 nm. La bande à plus grande longueur d'onde est attribuée à la réponse du cœur d'or écrantée par la coquille d'argent et celle à plus basse longueur d'onde à la coquille d'argent (Wu *et al.*, 2011). Expérimentalement on ne retrouve pas ces deux bandes pour des épaisseurs de coquille correspondant à 1 ou 2 couches atomiques d'argent. Néanmoins nous observons tout de même une valeur d'absorbance élevée autour de 340 nm (autour de 0,07 comparé à l'absorbance au maximum de la bande plasmon autour 0,1) mais pas de diminution d'absorbance ce qui peut être du à l'absorbance du solvant (l'hexane) qui est autour de 250 nm. Enfin l'allure du spectre obtenu pour des nanoparticules de 7,7 nm de diamètre (soit 3 couches atomiques) est très bien reproduite en simulant des particules de plus grande taille (8,5 nm de diamètre). Notons pour expliquer au moins partiellement cet écart que les images STEM-HAADF des nanoparticules de 7,7 nm (Figure IV-6) montrent une coquille d'argent d'épaisseur inhomogène pour ces nanoparticules.

Les spectres calculés et expérimentaux sont donc en bon accord et sont cohérents avec la synthèse de nanoparticules cœur coquille Au@Ag corroborée par les images TEM, STEM-HAADS et cartographie EELS.

L'utilisation de la loi de Beer Lambert $A = \epsilon l C$ (l =épaisseur de la cuve 1mm, C =concentration en nanoparticules, A absorbance mesurée), nous a permis d'estimer les coefficients d'extinction des nanoparticules Au@Ag (Tableau IV-2). Après dépôt d'argent le nombre de nanoparticules par unité de volume est conservé mais les sections efficaces des nouveaux objets synthétisés ont changé ($C = 3,5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ en NPs). Nous constatons clairement que la section efficace des nanoparticules cœur-coquilles Au@Ag est plus importante que celle des nanoparticules d'or de 5,4 nm de diamètre utilisées pour constituer le cœur des NPs Au@Ag. On constate même que la section efficace des NPs cœur-coquille est supérieure à celle de NPs d'or de 11,5 nm de diamètre (nanoparticules synthétisées par germination voir chapitre II).

Il est à noter que le coefficient d'extinction molaire des cœurs d'or de départ (5,4 nm de diamètre) a été déterminé à partir des travaux de Liu *et al.* (Liu *et al.*, 2007)

NPs	Diamètre (nm)	Maximum (nm)	NPs
			$\epsilon_{506} (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$
AuNPs	5,4	520	1.44E+07
	11,5	530	1.98E+08
Au@Ag	6,2	514	2.67E+08
	6,7	501	3.42E+08
	7.7	426	4.45E+08

Tableau IV-2 : Calculs des coefficients d'extinction molaire à $\lambda = 506 \text{ nm}$ et position du maximum de la bande plasmon pour des nanoparticules Au et Au@Ag de différentes tailles.

I.3.2 Diffusion RAMAN basse fréquence

L'étude par diffusion Raman des particules bimétalliques représente un domaine d'investigation n'ayant été que peu exploré par rapport aux particules monométalliques. Parmi les travaux réalisés visant à étudier la dynamique vibrationnelle de systèmes bimétalliques, plusieurs ont été menées par spectroscopie pompe sonde résolue en temps pour des sphères Au@Pb, des bâtonnets Au@Pd et des bypyramides Au@Ag (Dacosta Fernandes *et al.*, 2013; Hodak *et al.*, 2000; Sader *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2011) synthétisées par voie chimique. Les résultats montrent que les modes sont perturbés en raison des différences existant entre les propriétés élastiques des deux métaux. Un couplage mécanique entre les deux composantes métalliques est mis en évidence et constitue une signature de la composition du système. A l'opposé une étude Raman sur des nanoparticules dispersées en matrice d'alumine Ni@Ag ou Co@Ag fabriquées par une méthode physique (méthode LECBD "Low Energy Cluster Beam Deposition" qui repose, comme son nom l'indique, sur le dépôt à faible énergie cinétique d'agrégats produits par une source à vaporisation laser) indique des vibrations uniquement par la couche d'argent (Portales *et al.*, 2002).

Ceci a été attribué à un faible couplage entre les composants métalliques et à une réponse de l'argent plus grande due à au couplage avec la résonance de plasmon de surface. Par ailleurs, une étude par spectroscopie pompe-sonde réalisée sur des nanocoquilles d'or (fabriquées par utilisation de NPs Au₂S recouvertes d'or) a permis d'observer les vibrations acoustiques de ces nanocoquilles en solution. (Guillon *et al.*, 2007)

Nous avons réalisé une étude de la diffusion Raman par les modes de vibrations des nanoparticules cœur-coquilles Au@Ag. Les nanoparticules Au@Ag de 6,7 nm ont été sélectionnées car l'épaisseur de la coquille d'argent est d'au moins 2 couches atomiques et est homogène selon la cartographie EELS (Figure IV-5).

I.3.2.1 Modélisation d'un système cœur-coquille bimétallique pour le calcul des fréquences vibrationnelles

Les fréquences mesurées ne correspondant pas à des nanoparticules monométalliques d'or ou d'argent, nous les avons comparées à celles calculées à l'aide d'un modèle core-shell (Portales *et al.*, 2002). H Portales *et al.*, en suivant une démarche tout à fait comparable à celle mise en œuvre pour calculer les fréquences des modes de vibration d'une sphère élastique homogène, se sont en effet intéressés au problème de la détermination des fréquences propres de vibration d'une sphère constituée de deux matériaux différents : le premier forme un noyau ("core") de rayon R_1 , et le second une couche ("shell"), d'épaisseur $e = R_2 - R_1$, recouvrant ce noyau (Figure IV-9). Les milieux composant le noyau et la couche seront qualifiés de "milieu 1" et de "milieu 2" respectivement. Les fréquences propres de vibration d'une sphère de type core-shell peuvent s'écrire de façon identique à l'équation donnant la fréquence de vibration d'une sphère homogène élastique (chapitre 1), les coefficients $S_{l,n}$ étant cette fois-ci dépendants non seulement des vitesses longitudinales (v_{l1}, v_{l2}) et transverses (v_{t1}, v_{t2}) du son dans les milieux 1 et 2, mais aussi des masses volumiques (ρ_1, ρ_2) de ces deux milieux, ainsi que du rapport des rayons R_2/R_1 .

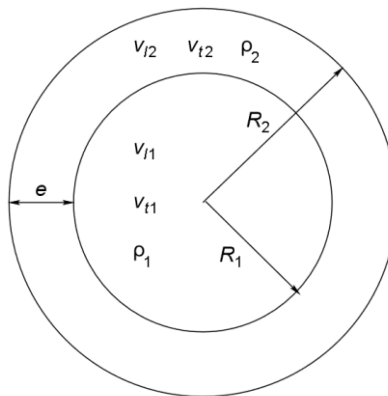


Figure IV-9 : Modélisation d'une particule de type « core-shell » composé d'un noyau (milieu 1) de rayon R_1 et d'une couche (milieu 2), d'épaisseur $e = R_2 - R_1$, recouvrant ce noyau. v_{li} , v_{ti} et ρ_i ($i = 1,2$) sont respectivement les vitesses longitudinales et transverses du son et les masses volumiques des milieux 1 et 2. Figure extraite de la thèse de H.Portales (Portales, 2001)

I.3.2.2 Résultats expérimentaux sur Au@Ag

Les spectres Raman des nanoparticules Au@Ag déposées sur un substrat de silicium ont été enregistrés à l'aide de deux spectromètres à température ambiante. L'utilisation de ces deux spectromètres, nous a permis d'obtenir des données complémentaires sur les modes de vibrations des nanoparticules cœur-coquilles.

Un tandem multi-pass (6 pass) Fabry-Pérot a été utilisé dans une géométrie classique rétrodiffusée. En raison du faible signal détecté sur les échantillons, un temps d'intégration de plusieurs heures fut typiquement nécessaire pour chaque spectre afin d'obtenir un rapport signal sur bruit convenable. Pour prévenir tout dommage de l'échantillon qui pourrait provenir de la longue irradiation laser, le faisceau laser était focalisé sur la surface de l'échantillon à une faible intensité optique de l'ordre de 10^7 W/m^2 . La longueur d'onde d'excitation laser était de 647 nm. Ce système permet de mesurer des signaux de diffusion inélastique pour des nombres d'onde compris entre 0,1 et 15 cm^{-1} .

Un spectromètre Labram HR a été utilisé (spectromètre qui a été également utilisé pour les cartographies Raman réalisées au chapitre II). Il permet de couvrir une large gamme spectrale allant de 50 à 5000 cm^{-1} environ selon une résolution spectrale pouvant être inférieure à 1 cm^{-1} via 1 réseau 1200 tr/mm. Le système permet également des mesures de très bas nombres d'onde allant jusqu'à 3 cm^{-1} à l'aide d'un filtre super Notch.

Ces 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 50-100 cm^{-1} et l'utilisation des super Notch (Volume Holographic Bragg Grating VHBG) permet d'abaisser cette limite à 3-10 cm^{-1} . L'avantage majeur de l'utilisation des filtres superNotch est de pouvoir enregistrer un spectre en très peu de temps (acquisition multi-canal), ce qui constitue un gain de temps considérable par rapport à un mode d'acquisition séquentiel tel que celui qui est utilisé avec l'interféromètre Fabry-Pérot. Cela ouvre la voie à des expériences ultérieures d'imagerie basse-fréquence.

Lorsque le diamètre de la nanoparticule sphérique est petit devant la longueur d'onde de la lumière incidente $D \ll \lambda$, 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 (cf. chapitre I). Dans la plupart des expériences Raman, seul le mode fondamental de ces deux modes est ainsi observé, ce qui n'exclut pas l'observation d'harmoniques $n > 1$ (Turney *et al.*, 2009). Ceci provient principalement du fait que l'activité des modes quadrupolaires est généralement plus importante que celle des modes de respiration dans le cas d'une diffusion Raman résonnante avec le plasmon de surface. Pour une sphère d'or de 5 nm de diamètre [vitesse du son longitudinale $v_L=3330 \text{ ms}^{-1}$ et transversale $v_T= 1250 \text{ ms}^{-1}$] les nombres d'onde attendus pour le mode quadrupolaire et le mode de respiration sont de 6,5 cm^{-1} et 19,2 cm^{-1} , respectivement (Murray and Saviot, 2004).

On voit ainsi que le nombre d'onde du mode de respiration pour une nanoparticule de 5,4 nm de diamètre est à la limite des capacités de détection du dispositif tandem Fabry-Pérot. Son signal étant de plus peu intense, nous utiliserons en complément le dispositif Labram. L'utilisation de l'interféromètre Fabry-Pérot présente en revanche l'avantage de pouvoir s'affranchir de la réponse du filtre pour détecter les très basses fréquences de vibration du mode quadrupolaire de nos nanoparticules, comme nous le verrons par la suite. Nous aurons donc recours à l'un ou l'autre des spectromètres Raman Fabry-Pérot /Labram en fonction du régime de fréquence étudié, sachant que les diamètres des nanoparticules étudiées ici varient entre 5,4 nm (pour les germes) et 6,7 nm (pour les cœur-coquille).

Le spectre Raman basse fréquence de nanoparticules d'or de 5,4 nm (germes pour les NPs de type cœur-coquille) réalisé à l'aide de l'interféromètre Fabry-Pérot pour une longueur d'onde d'excitation de 647 nm est représenté sur la figure IV-10. On observe sur ce spectre, aussi bien du côté Stokes que du côté anti-Stokes, une bande très intense attribuée au mode de vibration quadrupolaire et une autre bande d'intensité beaucoup plus faible attribuée au mode radial fondamental, appelé aussi mode de respiration. L'attribution des bandes résulte de la comparaison des fréquences de vibration expérimentales avec celles calculées pour une nanosphère d'or à partir du modèle de la sphère élastique, homogène et isotrope (voir le Tableau IV-3). Notons que ces observations et l'attribution des bandes sont en accord avec des expériences de diffusion Raman basse fréquence réalisées il y a une dizaine d'années sur des nanoparticules d'or de taille similaire (Portales, 2001; Portales *et al.*, 2008). Le spectre obtenu indique également que les nanoparticules d'or sont majoritairement polycristallines conformément à ce que nous observons sur les images STEM/STEM-HAADF décrites précédemment (Figures IV-5 et IV-6) (Portales *et al.*, 2008).

Les expériences de diffusion Raman ont ensuite été pratiquées sur les nanoparticules de type cœur-coquille Au@Ag. Les échantillons ont été obtenus par dépôt sur un substrat de silicium d'une goutte de 20 μL de la solution de NPs Au@Ag de 6,7 nm à 7×10^{-7} mol/L en NPs dispersées dans le toluène. Après dépôt, les nanoparticules cœur-coquilles Au@Ag de 6,7 nm s'organisent spontanément à 3D en supercristaux de structure cfc (Figure IV-11 et SAXRD en annexe 2). Leur organisation est favorisée par leur faible distribution de taille et de forme, paramètres clefs pour l'auto-organisation (voir Chapitre I).

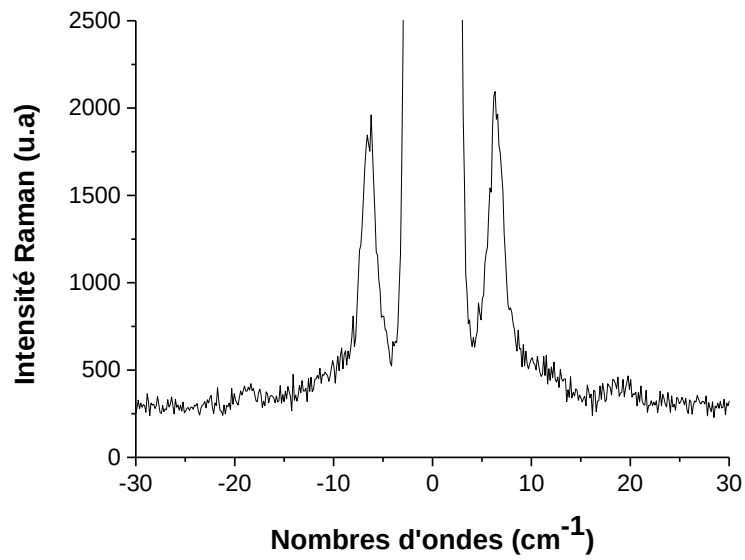


Figure IV-10 : Spectre de diffusion Raman Stokes et anti-Stokes de nanoparticules d'or de 5,4 nm déposées sur un substrat de silicium, réalisé avec le tandem Fabry-Pérot.

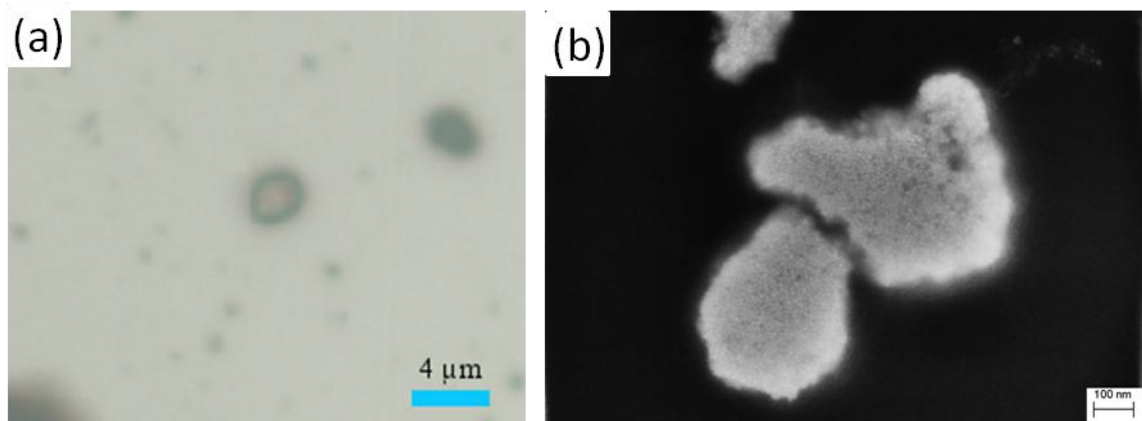


Figure IV-11 : (a) Image optique (b) cliché MEB d'un assemblage 3D de NPs Au@Ag de 6,7 nm.

Le spectre Raman basse fréquence des nanoparticules cœur-coquilles Au@Ag (6,7 nm de diamètre), réalisé à l'aide de l'interféromètre Fabry Péro pour une longueur d'onde d'excitation de 647 nm, est représenté sur la figure IV-12. Le diffractogramme, présenté en figure A2-5 en annexe 2, montre une organisation selon la structure cfc.

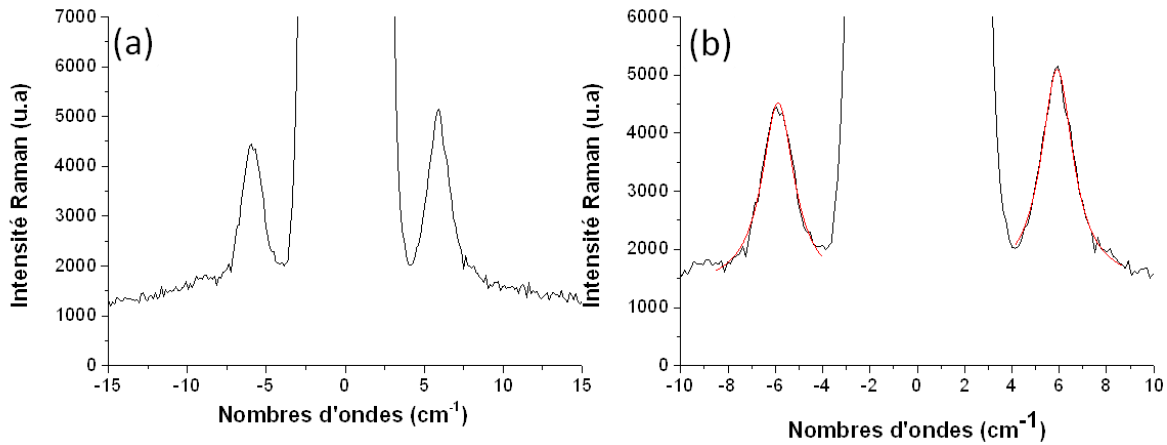


Figure IV-1 : Spectres de diffusion Raman Stokes et anti-Stokes de nanoparticules Au@Ag de 6,7 nm de diamètre déposées sur un substrat de silicium avec (a) le spectre et (b) l'agrandissement sur la gamme $[-10; +10 \text{ cm}^{-1}]$ avec en rouge l'ajustement par une fonction lorentzienne des bandes de diffusion par le mode quadrupolaire.

Nous observons cotés Stokes et anti-Stokes une bande très intense. La fréquence mesurée au maximum de la bande Raman ne correspond pas à la fréquence du mode quadrupolaire fondamental de nanoparticules d'or ou d'argent de diamètre similaire ni à celle de nanoparticules d'or de la taille des germes (Tableau IV-3). Afin d'étudier les modes de vibration à plus haute fréquence ($>15 \text{ cm}^{-1}$) des nanoparticules Au@Ag, nous avons enregistré un spectre Raman sur ce même échantillon avec le spectromètre Labram HR.

Dans ce cas, il nous faut tenir compte de la réponse du filtre super Notch. Cette dernière est représentée sur la figure IV-11a. Nous observons des oscillations, et ce, en particulier entre 10 et 20 cm^{-1} où la réponse n'est pas linéaire. Le spectre Raman mesuré avec le Labram est donc dégradé par la réponse du filtre, notamment dans le domaine d'intérêt pour notre étude des modes de vibration des nanoparticules. La méthode de déconvolution que nous avons appliquée consiste à diviser le signal Raman obtenu par la réponse du filtre « traitée ». Le traitement consiste à lisser la réponse du filtre pour la lumière blanche dans les zones spectrales encadrées en rouge et à considérer le signal constant dans les zones encadrées en bleu (Figure IV-13a). Le signal dans la zone du puits n'a pas été modifié. Le spectre obtenu est ensuite normalisé à 1 (Figure IV-13b).

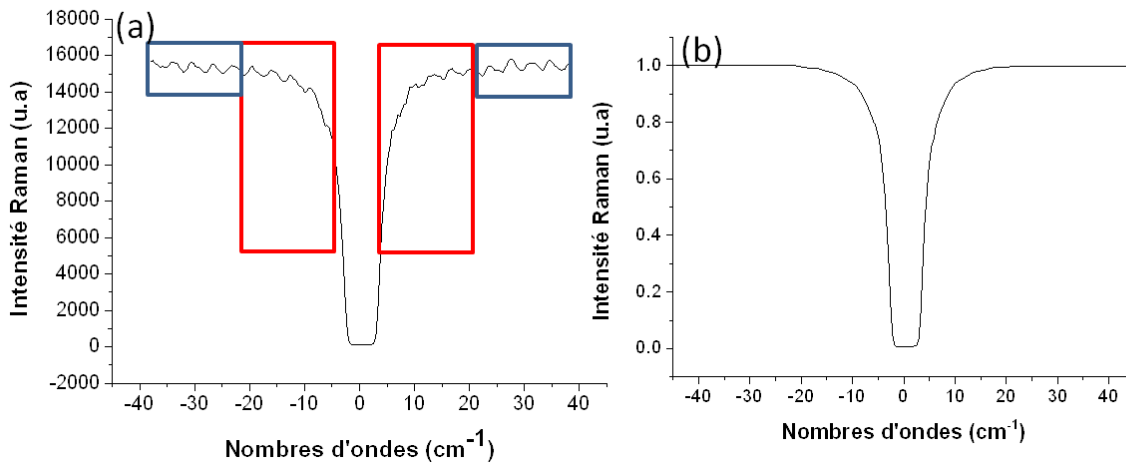


Figure IV-13 : Réponse du filtre super Notch (a) sur la gamme de nombres d'ondes de -45 à 45 cm^{-1} et (b) réponse du filtre après traitement et normalisation à 1. Le signal des zones bleues est considéré comme constant et est lissé au niveau des zones rouges.

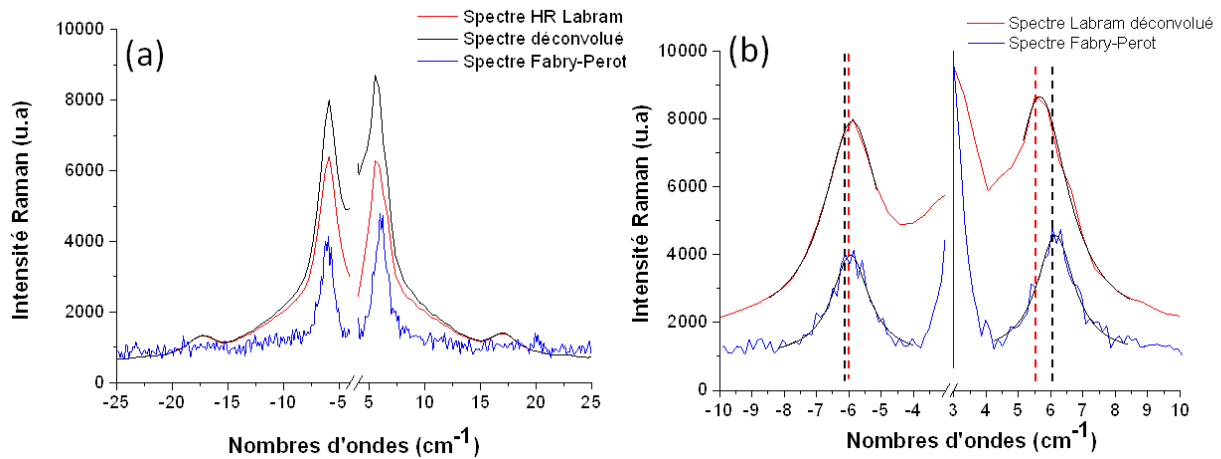


Figure IV-14 : (a) Spectres de diffusion Raman Stokes et anti-Stokes des nanoparticules Au@Ag de 6,7 nm de diamètre enregistrés à l'aide a du spectromètre Labram HR avant (rouge) et après (noir) déconvolution et avec l'interféromètre Fabry Pérot en bleu (b) Spectres de diffusion Raman réalisés à l'aide du Labram et de l'interféromètre Fabry Perrot décalés verticalement dans la région des basses fréquences entre -10 et $+10\text{ cm}^{-1}$.

Après déconvolution, nous n'observons que la position de la bande Raman à plus haute fréquence autour de 17 cm^{-1} est inchangée. Alors que la position de la bande Raman la plus intense subit un léger décalage vers les hautes fréquences (Figure IV-14). Cette position est en bon accord avec la fréquence déterminée avec l'interféromètre Fabry Pérot (Figures IV-12 et 14).

Cependant, la position déterminée est dépendante de la déconvolution utilisée et est donc sujette aux incertitudes liées aux différentes étapes de la méthode. Nous pouvons observer un faible écart de $0,2 \text{ cm}^{-1}$ pour les fréquences du mode quadrupolaire obtenues avec les deux spectromètres. Cet écart peut être expliqué par la différence de la zone étudiée ainsi que par les caractéristiques techniques différentes des spectromètres utilisés. Ces mesures mettent également en évidence que la calibration du Labram peut encore être améliorée pour obtenir des spectres symétriques dans les zones Stokes et anti-Stokes. Nous pouvons donc considérer un bon accord entre les résultats obtenus par le spectromètre HR Labram et le tandem Fabry-Pérot validant la méthode de déconvolution.

NPs	Diamètre (nm)	Théorique (cm^{-1})		Expérimentale (cm^{-1})	
		Mode quadrupolaire	Mode sphérique	Mode quadrupolaire	Mode sphérique
Au	5,4	6,53	19,24	6,41	18,7
Au	6,7	5,27	15,51		
Ag	5,4	9,08	20,70		
Ag	6,7	7,32	16,68		
Au@Ag	6,7	6,11	17,31	5,96/5,77	16,88

Tableau IV-3 : Fréquences expérimentales et théoriques du mode de vibration fondamental quadrupolaire et du mode de respiration de nanoparticules d'or sphériques de 5,4 nm de diamètre. Les valeurs en vert ont été déterminées à partir des spectres réalisés avec le spectromètre Fabry-Pérot et en rouge avec le spectromètre HR Labram.

Dans l'ensemble, nous constatons que les valeurs des fréquences expérimentales et théoriques issues du modèle core-shell pour les modes de vibration quadrupolaire et de respiration sont en bon accord (voir Tableau IV-3). Les vibrations à l'origine de la diffusion sont vraisemblablement les vibrations de l'ensemble "cœur Au + coquille Ag". Les résultats obtenus semblent ainsi indiquer un bon contact entre les deux métaux engendrant, une solidarisation des mouvements du cœur d'or et de la coquille d'argent. Le contact est favorisé par des paramètres de mailles similaires favorisant une croissance épitaxiale de l'argent sur l'or. De plus l'or étant stable on peut exclure la présence d'une couche d'oxyde qui nuirait au contact entre les deux métaux comme cela a été envisagé dans le cas des nanoparticules de type cœur-coquille Ni@Ag précédemment étudiées par Raman basse fréquence (Portales *et al.*, 2002). Un faible contact entre les deux métaux donnait un signal correspondant à une diffusion par les vibrations quadrupolaires d'une couche d'argent entourant un cœur de nickel.

Les résultats que nous avons obtenus montrent donc que le couplage entre les deux métaux argent-or est donc effectif même dans le cas d'une épaisseur de coquille correspondant à seulement 2 couches atomiques.

II Synthèse et caractérisations des NPs Ag@Au

Nous avons étendu notre étude des systèmes bimétalliques aux nanoparticules cœur coquilles Ag@Au. Notre objectif est de conserver les propriétés plasmoniques exceptionnelles de l'argent mais en stabilisant les NPs vis-à-vis de l'oxydation via une coquille d'or protectrice qui les rend de plus biocompatible (Tang *et al.*, 2006). Les nanoparticules cœur coquille Ag@Au font l'objet de moins d'études que les nanoparticules d'alliage Au-Ag ou les nanoparticules cœur coquilles Au@Ag. Dans la plupart des cas, la ségrégation intervient au moment de la réduction de telle sorte que le métal le plus noble (Au) constitue le cœur et le métal le moins noble la coquille (Ag). Des structures inverses ont tout de même pu être obtenues soit en déposant de l'or par re-irradiation d'une solution de KAu(CN) sur des nanoparticules d'argent préparées par radiolyse (Mulvaney *et al.*, 1993) soit par radiolyse d'une solution mixte $\text{Au}^{\text{III}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ (Treguer *et al.*, 1998) ou enfin soit en mélangeant une solution d' HAuCl_4 avec une solution colloïdale d'argent et en ajoutant un réducteur, le citrate de sodium (Chen and Nickel, 1993) ou sodium borohydride (Tang *et al.*, 2006).

II.1 Synthèse

Le protocole de synthèse des NPs cœur-coquille Ag@Au est similaire à celui de la synthèse des NPs cœur-coquille Au@Ag réalisé précédemment. De la même manière, 2 solutions seront préparées l'une contenant les nanoparticules germes, l'autre le sel métallique qui après réduction donnera la coquille. La première solution est donc la solution d'AgNPs qui jouent le rôle de germes ($5,5 \pm 0.4$ nm). Cette solution est lavée en mélangeant la solution de NPs avec de l'éthanol pur pour un ratio 2/1 respectivement afin de retirer les excès de ligands.

Une fois les 2 lavages réalisés, les AgNPs sont redispersées dans le toluène et la concentration en atomes d'argent de la solution est ajustée à $4.90 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\epsilon_{310\text{nm}} = 4940 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) soit une concentration en nanoparticules de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. La deuxième solution est la solution du complexe $[\text{Au}(\text{OLA})_n]$, préparée en dissolvant un sel d'or $\text{HAuCl}_{4.2}\text{H}_2\text{O}$ (27 mg, $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$) dans 6 mL d'oleylamine pure en chauffant à 35°C.

Par la suite, 100 μL de solution d'AgNPs est mélangée à un volume de 300 μL de solution de complexe $[\text{Au}(\text{OLA})_n]$. Le volume est complété à 2 mL par ajout de toluène. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé 5h à 90°C.

Comme dans le cas de la synthèse des NPs Au@Ag, nous avons fait varier le volume de complexe introduit afin de faire varier l'épaisseur de la coquille d'or.

II.2 Caractérisation MET

II.2.1 Détermination du diamètre moyen des NPs

Deux synthèses de nanoparticules Ag@Au ont été réalisées en prenant un volume de complexe égale à 75 ou 300 μL . Les images MET ainsi que les histogrammes de tailles correspondants, des nanoparticules obtenues après ajout des différents volumes de complexe d'or sont représentés figure IV-15. Les grilles MET ont été préparées comme présenté précédemment.

Les images MET (Figure IV-15) montrent clairement une nette augmentation de la taille moyenne des NPs après germination ce qui semble indiquer la formation de nanoparticules cœur-coquilles. Cependant la différence de contraste attendue entre le cœur d'argent (claire) et la couche d'or (foncée) n'est pas observée. Ceci peut être due à l'orientation des nanoparticules qui peut ne pas être favorable (Srnová-Šloufová *et al.*, 2000) à la formation d'alliage Ag-Au ou de nanoparticules de structure multicouches Ag@Au@Ag (Srnová-Šloufová *et al.*, 2000).

C_{AgNPs}	$V_{\text{AgNPs}} (\mu\text{L})$	$[\text{HAuCl}_4]$	$V_{\text{complexe}} (\mu\text{L})$	Taille AgNPs (nm)	Taille Ag@Au (nm)
7.10^{-3}	100	11	75	$5,5 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,5$
			300		$8,7 \pm 0,7$
			600		$9,1 \pm 0,6$

Tableau IV-4 Tableau résumant les différentes tailles de NPs Ag@Au obtenues en fonction des conditions de synthèse.

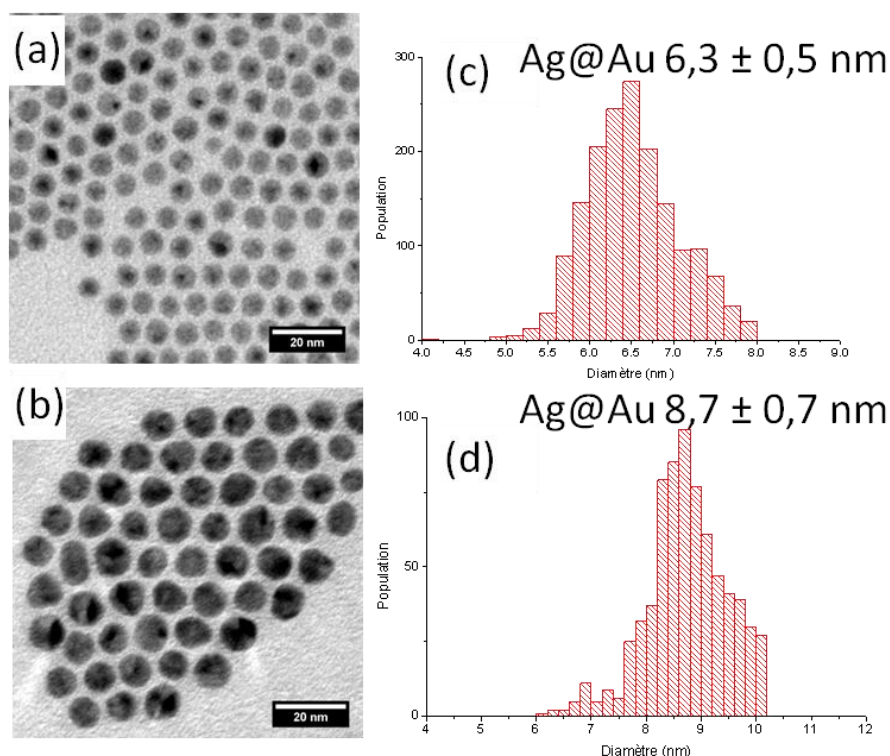


Figure IV-15 : Images MET des NPs Au@Ag de (a) 6,3 nm et (b) 8,7 nm nm pour un volume de complexe introduit dans la solution colloïdale d'argent de 75 et 300 respectivement et (c) (d) les histogrammes correspondants

II.3 Caractérisations STEM-HAADF et EELS

Afin de caractériser la composition chimique et la structure cristalline des nanoparticules bimétallique Ag-Au, nous avons ainsi réalisé des images STEM-HAADF et des cartographies EELS. Uniquement les nanoparticules bimétalliques de 8,7 nm de diamètre ont été caractérisées par ces techniques.

Les NPs ont été déposées sur une grille MET conventionnelle et étuvées pendant 1 nuit à 90°C pour éliminer les excès de matière organique (ligands essentiellement).

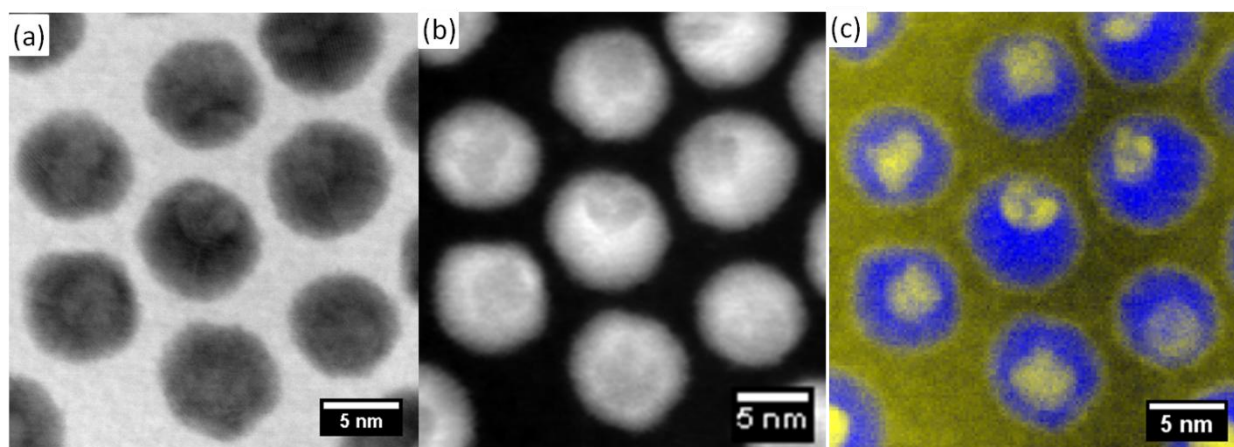


Figure IV-16 : Images STEM (a) champ clair b) HAADF et (c) cartographie EELS des nanoparticules bimétalliques Ag-Au (8,7 nm de diamètre) avec en jaune l'argent et en bleu l'or.

Les clichés en champ sombre et champ clair montrent une différence de contraste entre le cœur et son extérieur (Figure IV-16 a et b). On observe en effet une coquille foncée ainsi qu'un cœur clair qui correspondrait à l'or et l'argent respectivement sur l'image STEM en champ clair et un contraste inversé sur l'image STEM-HAADF. Il est à noter qu'une certaine dispersité et anisotropie en termes de position du cœur et d'épaisseur de la couche apparaît sur les images STEM. De plus on observe une réduction de la dimension du cœur ($3,9 \pm 0,3$ nm) en comparaison de la taille moyenne des germes ($5,5 \pm 0,4$ nm).

Une cartographie EELS de ces mêmes nanoparticules a été réalisée (Figure IV-16c). Elle montre que les atomes d'argent manquants se sont concentrés à la surface des nanoparticules. La taille moyenne du cœur d'argent est de $3,5 \pm 0,5$ nm et est inférieure à la taille des germes (en accord avec les images STEM). L'épaisseur d'or est, sur les 7 particules observées sur la figure IV-16c, de $2,0 \pm 0,5$ nm ce qui correspond à 7 couches atomiques d'or. En tenant compte des potentiels redox respectif des deux métaux, un transfert d'électron entre les ions Au^{I} (Mourdikoudis and Liz-Marzán, 2013) et Ag^0 peut avoir lieu donnant lieu à la formation d'une couche d'or sur un cœur d'argent de plus petite taille. Les ions Au^{I} peuvent être également réduits par chauffage à 35°C du complexe $[\text{Au}(\text{OLA})_n]$ induisant la formation d'une coquille. Les ions argent dissous sont quant à eux réduits par l'oleylamine qui joue le rôle de réducteur (Tang and Ouyang, 2007) et viennent ensuite se déposer sur la couche d'or. Ceci donne la structure multicouche observée sur la cartographie EELS.

II.4 Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques des nanoparticules Ag@Au de $6,3 \pm 0,5$ nm et $8,7 \pm 0,7$ nm de diamètre, a été réalisée par spectroscopie UV-Visible pour des solutions de nanoparticules dispersées dans le toluène. Les solutions obtenues après synthèse ont été diluées deux fois dans une cuve en quartz de 1 mm d'épaisseur. Les spectres d'absorbance ont été réalisés sur le même spectrophotomètre à double faisceau (Varian Cary 500) que pour les nanoparticules Au@Ag . Tous les spectres ont été réalisés sur des solutions colloïdales de concentration fixe ($2,50 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹) à température ambiante (Figure IV-17a).

Les spectres d'absorbance UV-visible des NPs cœur-coquille Ag@Au ont été également modélisés par des calculs DDA. Les valeurs des constantes diélectriques en fonction de la longueur d'onde d'excitation ont été prises dans des tables (Johnson and Christy, 1975; Wu *et al.*, 2011). Nous avons modélisé un système cœur-coquille avec un cœur d'argent de diamètre de 5,5 nm et une coquille d'or d'épaisseur définie et non miscible. La valeur de l'indice optique du milieu environnant est la même que pour les nanoparticules Au@Ag c'est à dire 1,46. Les spectres obtenus pour les nanoparticules Ag@Au de 8,7 nm et de 6,3 nm de diamètre et pour les nanoparticules d'or et d'argent de tailles similaires sont présentés dans la figure IV-17a.

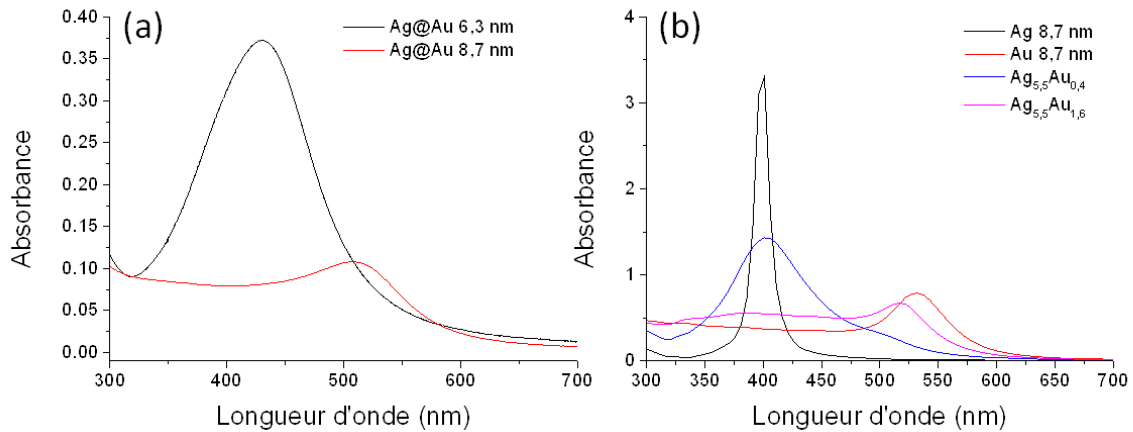


Figure IV-17 : (a) spectres expérimentaux des NPs Ag@Au de 6,3 et 8,7 nm de diamètre et (b) spectres UV-visible calculés de NPs Ag et Au de 8,7 nm de diamètre ainsi que Ag@Au de 6,3 et 8,7 nm avec un cœur d'argent de 5,5 nm de diamètre. Il est à noter que le spectre des NPs Ag de 8,7 nm a été divisé par 2 pour plus de visibilité.

Les spectres expérimentaux montrent une augmentation de l'intensité de la résonance plasmon ainsi qu'un déplacement vers le bleu de son maximum lorsque l'épaisseur de la coquille d'or des NPs Ag@Au diminue (Figure IV-17a). Les spectres calculés sont en bon accord avec les spectres expérimentaux (Figure IV-17b). De plus ils montrent que les propriétés optiques de l'argent dominent pour des faibles épaisseurs d'or et la couche d'or domine pour des plus grandes épaisseurs. La résonance plasmon des NPs Ag@Au de 6,3 nm de diamètre ($n=1$ couches atomiques) se rapproche en effet de celle de l'argent quand à celle des NPs de Ag@Au 8,7 nm ($n=6$ couches), elle se rapproche de celle de l'or. Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux et théorique de la littérature (Yang *et al.*, 2008) (Hao *et al.*, 2004).

Cependant, comme nous avons pu le voir en STEM-HAADF et EELS, une diminution du diamètre du cœur d'argent a été observée sur les NPs Ag@Au de 8,7 nm. Afin d'observer l'effet de la diminution du cœur d'argent sur les spectres optiques, nous avons simulé par DDA dans les mêmes conditions qu'auparavant les spectres UV-visible des NPs Ag@Au de 6,3 nm et 8,7 nm en prenant deux valeurs du diamètre du cœur : 3,5 nm et 5,5 nm correspondant à un diamètre du cœur modifié ou non respectivement.

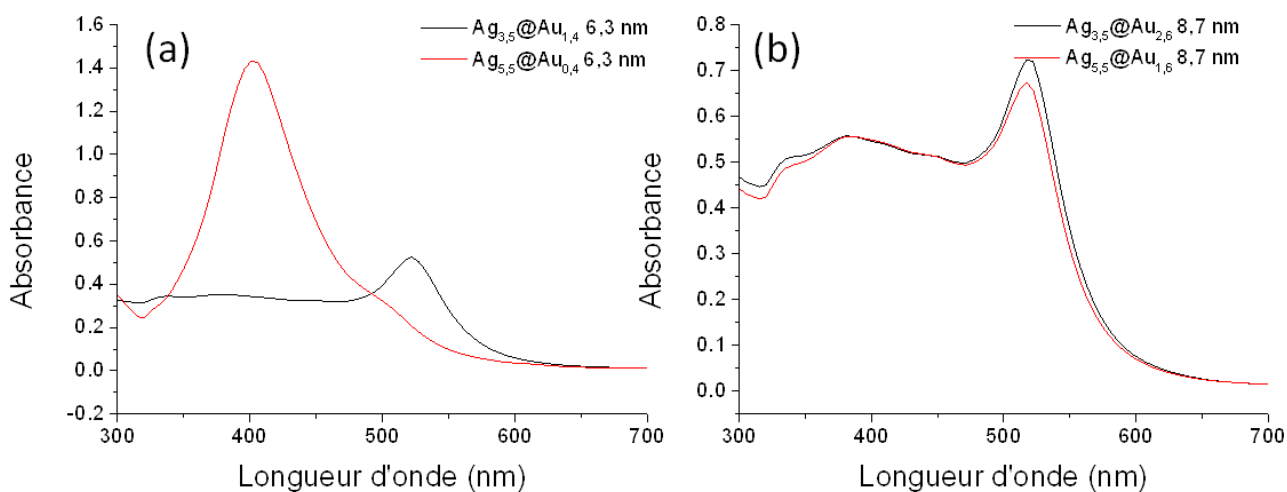


Figure IV-18 : Spectres UV-visible simulés par DDA de NPs $Ag_{diamètre}@Au_{épaisseur}$ (a) de 6,3 nm et (b) de 8,7 nm. Le diamètre du cœur d'argent est soit de 3,5 nm (noir) soit de 5,5 nm (rouge), l'épaisseur de la coquille variant en conséquence.

Comme nous pouvons l'observer dans le cas des NPs Ag@Au de 6,3 nm de diamètre (Figure IV-18a), la diminution du diamètre du cœur d'argent et donc l'augmentation de l'épaisseur de la coquille d'or, provoque un fort décalage vers le rouge de la position du plasmon. La position du plasmon est alors dominée par l'or. En comparant ces résultats à ceux expérimentaux, ces simulations tendent à montrer qu'une diminution de 2 nm du diamètre du cœur d'argent pour les NPs Ag@Au de 6,3 nm n'a pas eu lieu. Il est à noter que pour celles de 8,7 nm, la variation du diamètre du cœur n'a que très peu d'influence ceci peut être attribué à l'épaisseur de la couche d'or qui reste importante pour ces deux tailles de cœur. Elle varie en effet selon l'épaisseur de la coquille calculée entre 6 et 9 couches atomiques. D'après ces résultats, l'épaisseur de la couche d'or idéal serait de 1 à 2 couches atomiques afin de ne pas modifier les propriétés SERS remarquable du cœur d'argent tout en rendant la molécule biocompatible et résistante à l'oxydation grâce à la coquille d'or.

III Synthèse et caractérisation des Alliages (CuAu)

III.1 Synthèse et caractérisation

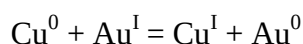
Les nanoparticules de cuivre étant facilement oxydable à l'air, ceci nuit à l'évaluation de leur potentiel réel. La formation d'une couche d'oxyde à leur surface provoque en effet un amortissement de l'intensité de la bande plasmon ce qui rend les nanoparticules de cuivre impopulaires en tant que substrat SERS. Pour prévenir l'oxydation, les nanoparticules sont habillées de ligands dont l'efficacité reste assez limitée. (Kanninen *et al.*, 2008) Une autre approche consiste en la formation d'alliages CuAu (Saha *et al.*, 1997; Xu *et al.*, 2012).

Le cuivre et l'or sont deux métaux qui vérifient les règles de Hume Rothery, ils ont en effet la même structure cristalline (cfc) des rayons atomiques très proche ($R_{Cu}=1,35 \text{ \AA}$ et $R_{Au}=1,36 \text{ \AA}$) des électronégativités et une valence similaires. La formation d'alliages à partir de ces deux métaux est donc favorable. Plusieurs méthodes de synthèse chimique de NPs d'alliage CuAu sont reportées dans la littérature, par exemple par photocatalyse d'un sel d'or $HAuCl_4$ et $CuCl_2$, (Hai *et al.*, 2014) et par co-réduction en phase aqueuse de $HAuCl_4$ et $Cu(NO_3)_2$ (Andolina *et al.*, 2013) ou de $HAuCl_4$ et $Cu(acac)_2$ en phase organique (Motl *et al.*, 2010), constitué d'un mélange d'oleylamine, d'acide oléique et 1-octadecène.

Les nanoparticules d'alliage CuAu sont étudiées dans la littérature pour leur propriétés plasmoniques afin d'être utilisée pour des traitements photothermiques (He *et al.*, 2014) de par leur plasmon situé dans le visible (cf chapitre 1) mais aussi en catalyse (Bracey *et al.*, 2009; Hai *et al.*, 2014). L'objectif est d'avoir un pourcentage d'or suffisant dans l'alliage pour prévenir l'oxydation et garder les propriétés physiques du cuivre.

III.1.1 Synthèse

Le protocole de synthèse des NPs d'alliage CuAu est basé sur une réaction d'échange galvanique lors du mélange d'une solution colloïdale de nanoparticules de cuivre et d'un sel d'or $ClAuPPh_3$ favorisée par la différence de potentiel entre les couples Cu^+/Cu (0,52 V / ESH) et Au^+/Au (1,69 V / ESH) la réaction suivante est attendue:



Contrairement aux synthèses précédentes, aucun agent réducteur comme l'oleylamine n'est introduit dans le mélange. Deux solutions sont donc préparées. L'une contient les nanoparticules de cuivre ($8.5 \pm 0,9 \text{ nm}$) dont la synthèse a été décrite au chapitre 2, l'autre, le sel d'or ($ClAuPPh_3$). La solution colloïdale de NPs de cuivre est lavée par ajout d'éthanol. La deuxième solution est préparée en dissolvant 11 mg de sel d'or $AuClPPh_3$ (soit 22 mmol) dans 1 mL de toluène.

Par la suite, 100 μL de solution de NPs de cuivre est mélangée à un volume de 300 μL de solution d' $AuClPPh_3$ (22 mmol.L^{-1}). Le volume est complété à 2 mL par ajout de toluène. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé 6h à 90°C .

III.1.2 Caractérisation par microscopie électronique

III.1.2.1 MET

Les NPs synthétisées ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission. Les grilles MET ont été préparées comme précédemment par dépôt de gouttes. L'image MET du dépôt ainsi que l'histogramme de taille correspondant sont représentés sur les figures IV-19 a et b.

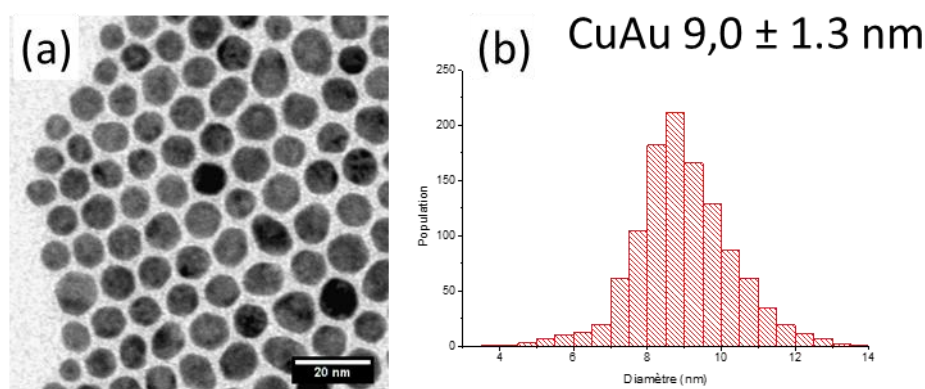


Figure IV-19 : (a) Image MET d'un dépôt de nanoparticules d'alliage CuAu et (b) l'histogramme correspondant

Après chauffage pendant 6h, nous observons une légère augmentation du diamètre moyen des NPs avec une polydispersité en taille qui est doublée. De plus les nanoparticules apparaissent nettement plus facettées. Cette modification est en accord avec la formation d'alliage conformément à ce qui a déjà été observé dans la littérature (Chi *et al.*, 2015; Yin *et al.*, 2012). En effet, dans le cas de NPs d'alliage PtCo, un facettage de la surface des NPs apparait durant le recuit de par une combinaison d'une ségrégation et d'une reconstruction des atomes de surface. Ces phénomènes privilégient certaines facettes des NPs (Chi *et al.*, 2015). A l'instar des NPs Ag@Au, nous n'observons pas sur les images MET de différence de contraste indiquant une éventuelle formation d'une coquille d'or (plus sombre) en surface des NPs de cuivre (plus claire).

III.1.2.2 MEB-SDE

Des analyse en EDS (spectroscopie d'énergie) ont été menées en vu d'obtenir des informations sur la composition relative (wt%) des deux éléments Cu/Au constituant les nanoparticules. Pour cela nous avons utilisé un microscope électronique à balayage MEB JEOL 5510 LV. Les analyses ont été faites sur des films minces de nanocristaux (Figure IV-20) obtenus par dépôts de goutte sur substrat de silicium.

La zone analysée symbolisée par la croix sur l'image MEB et le spectre EDS correspondant sont présentés sur la figure IV-20. Les spectres ont été traités à l'aide de la méthode de correction ZAF adaptée au traitement d'éléments lourds comme l'or et le cuivre.

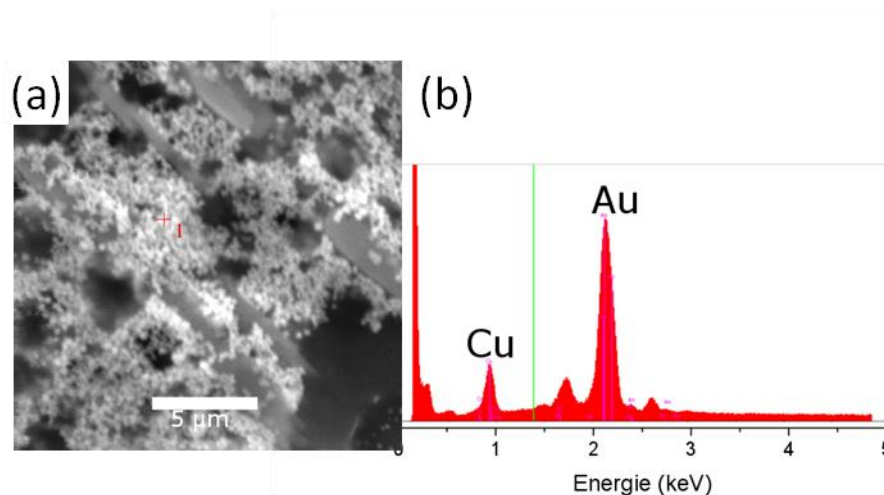


Figure IV-20 : (a) image MEB d'un dépôt de NPs bimétallique CuAu sur du silicium et la zone analysée symbolisé par une croix (b) le spectre EDS correspondant

Nous avons déterminé un pourcentage d'or d'environ 55% et de cuivre de 45% dans le film déposé ce qui indiquera la formation de nanoparticule d'alliage $\text{Cu}_{0,45}\text{Au}_{0,55}$. Cependant, les pourcentages calculés sont une moyenne réalisée sur un ensemble de particules et ne nous permettent pas de dire si les nanoparticules synthétisées sont toutes de composition similaire.

Il faut noter que le signal correspondant à l'oxygène a été considéré comme négligeable par rapport à ceux des autres éléments mesurés. Même si les mesures EDS ne sont pas adaptées à l'analyse des éléments légers, nous pouvons dire que la présence d'oxyde est négligeable dans nos échantillons.

III.1.2.3 MET haute résolution

Pour cette étude, nous avons utilisé un microscope JEOL 2010 UHR (200 KV). La figure IV-20 montre les clichés HRTEM de nanocristaux individuels. Il est possible de distinguer les plans cristallins sur chacun d'eux. D'après les clichés, nous avons des nanoparticules monocristallines (structure cristalline unique) (Figure IV-20 a et b) et des nanoparticules polycristallines (Figure IV-20c et d). Nous avons réalisé des analyses des clichés obtenus par Transformée de Fourier (FFT). Pour cela le logiciel Gatan Digitalmicrograph a été utilisé. Les FFT ont été calculées sur une zone carrée comprenant l'image de la particule individuelle (voir Figure IV-21). Les distances inter-réticulaires ainsi mesurées correspondent au plan (111).

Elles varient de 2,12 à 2,30 Å (Tableau IV-5) Nous avons déduit le paramètre de maille associé aux différentes distances inter-réticulaires, ces derniers sont reportés dans le Tableau IV-5. Le paramètre de maille du cuivre étant plus petit que celui de l'or une augmentation du paramètre de maille indique une augmentation de la quantité d'or. Il faut noter que les incertitudes sont autour de 0,05 Å. Les FFT associées aux images HRTEM figures IV-20 a et b de NPs autour de 8 nm de diamètre ne présentent qu'une seule distance inter-réticulaire. Les nanoparticules sont homogènes sur l'ensemble de leur structure et aucun défaut important n'est visible sur les images HRTEM. Cette observation montre l'absence de ségrégation entre le cuivre et l'or. Les images HRTEM figure IV-20c et d montrent des NPs de plus grandes tailles (autour de 10 nm de diamètre) inhomogènes avec des FFT plus complexes caractéristiques de nombreux défauts et d'une composition inhomogène. Différentes distances inter-réticulaires ont été calculées pour une même nanoparticule. A partir de ces mesures, nous avons pu remonter à la composition en cuivre et en or des NPs (Tableau IV-5).

NP composition % Cu (EDS)	Distance inter réticulaire d(111)(Å)	Paramètre de maille (Å)	NP composition %Cu (HRTEM)	NP size (nm)	Energie de cohésion KJ.mol ⁻¹	Energie de surface J.m ⁻²
0	2,355	4,08 (Au massif)	/	/	368	1,28 / 1,63 / 1,70
45	2,20	3,81	58	8,5		
45	2,19	3,79	60	7,6		
45	2,12	3,67	88	10,4		
45	2,20	3,81	58	10,4		
45	2,30	3,98	20	10,4		
45	2,09	3,62	100	10,3		
45	2,30	3,98	20	10,3		
100	2,088	3,61 (Cu massif)	/	/	336	1,95/2,17/2,24

Tableau IV-5 : Taille, composition de nanoparticules Cu_xAu_y, énergie de cohésion et énergie de surface pour un ordre de facette cfc (111)/ (100)/(110) (Gilroy et al., 2016)

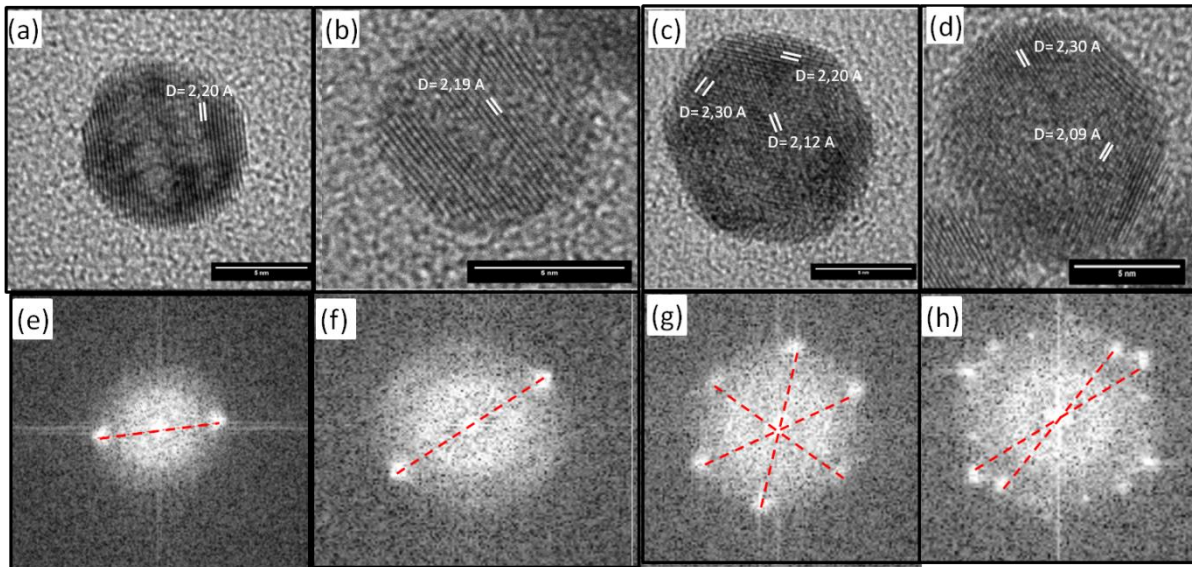


Figure IV-21 : (a) Images HR-MET et transformées de Fourier associées de NPs bimétalliques CuAu avec (a) NPs de 8,5 nm de diamètre et (b) de 7,6 nm (c) de 10,4 nm et (d) de 10,3 nm avec (e-h) les transformées de Fourier correspondantes. Les traits en pointillés rouges correspondent aux mesures des distances inter-réticulaires.

D'après les valeurs reportées dans le tableau IV-5, nous déduisons que nous avons deux types de nanoparticules à lier avec la taille, les plus petites (taille moyenne autour de 8 nm) correspondent à un alliage homogène $\text{Cu}_{0,60}\text{Au}_{0,40}$ dont la composition est proche de celle déduite par EDS et les plus grandes (taille moyenne autour de 10 nm) présentent un cœur plus riche en cuivre et une coquille plus riche en or. Ce gradient de concentration peut s'expliquer en terme de minimisation de l'énergie de surface qui est plus faible pour l'or que pour le cuivre alors que les énergies de cohésion sont proches mais légèrement plus grandes pour le cuivre.

III.2 Propriétés optiques et vibrationnelles

III.2.1 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des NPs CuAu, Au et Cu ont été étudiées en spectroscopie UV-visible en diluant la solution par 10 dans une cuve de 1 mm de longueur.

Le spectre optique des nanoparticules CuAu montre une bande plasmon dont la position à 545 nm se situe entre celle des nanoparticules d'or et cuivre pur à 520 et 560 nm respectivement. Ceci conforte la formation de nanoparticules alliage CuAu (Xu *et al.*, 2012).

Les spectres UV-visible de ces NPs ont été également simulés par DDA. Pour cela nous avons simulé une sphère homogène isotrope. Les valeurs des constantes diélectriques de l'or et du cuivre ont été déterminées par Johnson et Christie (Johnson and Christy, 1975). Afin de simuler les NPs d'alliage, nous avons considéré que la constante diélectrique de l'alliage était égale à celle de l'or et du cuivre pondérée par leurs pourcentages.

Le pourcentage de cuivre a été pris égal à 45% en accord avec les résultats EDS obtenus sur un échantillonnage plus important que par HRTEM.

Nous pouvons observer que les spectres simulés sont en bon accord avec les spectres expérimentaux (Figure IV-22).

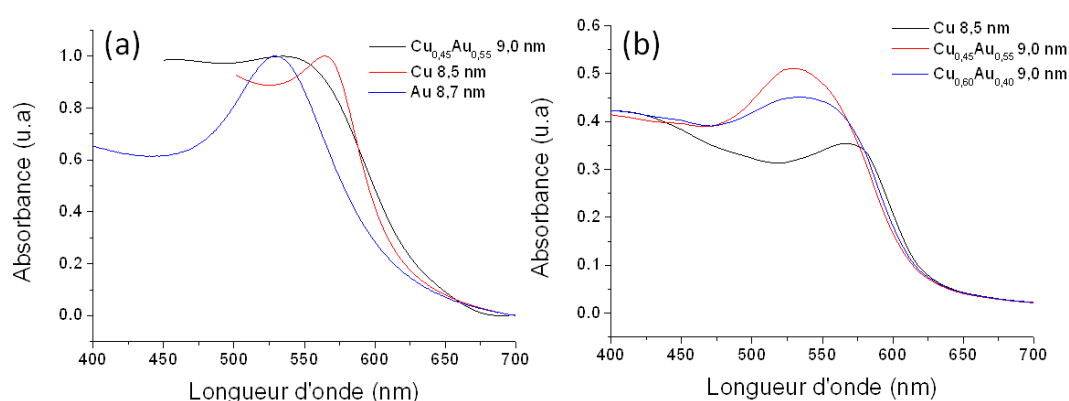


Figure IV-22 : Spectres UV-visible de NPs d'alliage CuAu ($9,0 \pm 1,3$ nm) obtenus (a) expérimentalement (normalisés à 1)(b) simulés par DDA pour une teneur en cuivre de 45%.

Néanmoins les bandes plasmons sur les spectres expérimentaux figure IV-21(a) sont beaucoup plus larges que sur les spectres simulés. Ceci peut être attribué à la polydispersité en taille des nanoparticules Cu et CuAu ainsi qu'à l'inhomogénéité des NPs d'alliage en accord avec les résultats obtenus par HRTEM. L'un des intérêts majeurs d'utiliser des NPs d'alliage cuivre-or est la possibilité de retarder voir empêcher l'oxydation. Afin de vérifier la stabilité des NPs synthétisés, nous avons enregistré à différents temps d'exposition à l'air ambiant les spectres UV-Visible d'une solution de NPs bimétalliques CuAu. Les spectres enregistrés entre 0 et 180 minutes sont présentés sur la figure IV-23.

Nous pouvons observer un léger amortissement de la bande plasmon au cours du temps et qui semble se stabiliser au bout de 60 minutes. Ces spectres montrent que les NPs sont stables, en particulier si on les compare au NPs monométallique de cuivre où le plasmon subit une très forte diminution après 20 à 30 minutes après exposition à l'air libre (Kanninen *et al.*, 2008) de par la formation d'oxyde de cuivre en surface de la NPs.

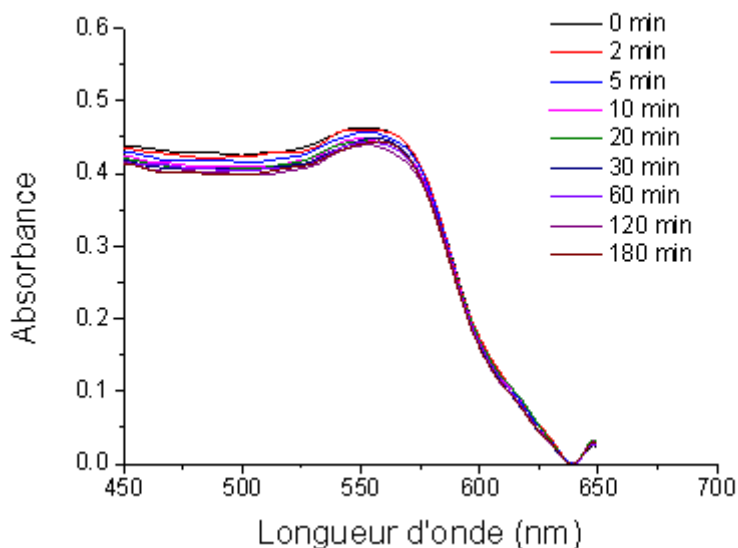


Figure IV-23 : Spectres UV-Visible d'une solution de NPs CuAu mise à l'air entre 0 et 180 minutes

Les NPs d'alliage Cu-Au que nous avons synthétisées étant stables à l'air nous avons pu les caractériser par Raman basse fréquence à l'aide de l'interféromètre Fabry Perrot malgré des temps d'acquisition longs (>1h).

III.2.2 Diffusion RAMAN basse fréquence

Les spectres Raman basse fréquence des NPs CuAu ont été réalisés sur le spectromètre Fabry-Pérot afin d'observer la modification de la position des bandes de vibration quadrupolaire des NPs.

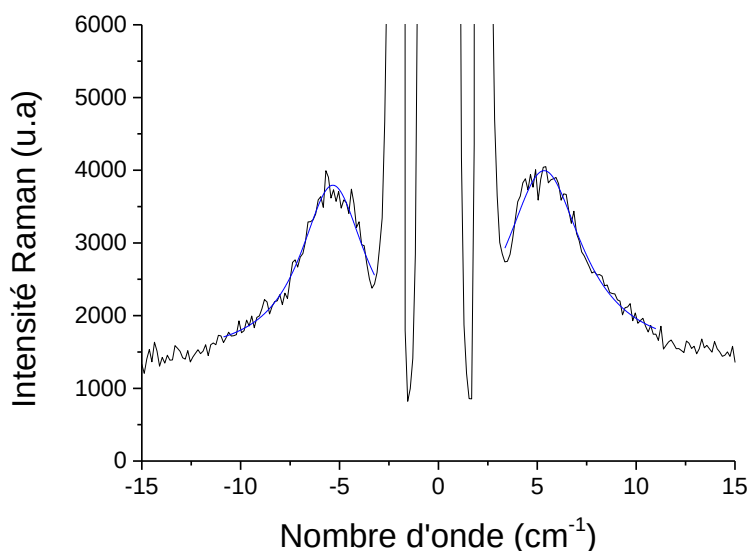


Figure IV-24 : Spectre Raman basse fréquence de NPs d'alliage CuAu réalisé sur le spectromètre Fabry-Pérot

Mode quadrupolaire			
NPs	Taille (nm)	Théorique (cm ⁻¹)	Expérimentale (cm ⁻¹)
Au	9,1	3,92	
Cu		7,55	
CuAu		5,04	5,36

Tableau IV-5 : Fréquence des modes de vibration fondamental quadrupolaire et théorique de NPs d'or, d'argent et Cu_{0,45}Au₅₅ de 9,0 nm de diamètre

La figure IV-24 représente le spectre Raman à basse fréquence obtenu. Nous pouvons observer deux bandes intenses du côté Stokes et Anti-Stokes correspondant au mode de vibration quadrupolaire. Nous avons ensuite comparé la fréquence de cette bande par rapport à celle calculée pour le mode de vibration quadrupolaire de NPs monométallique d'or et de cuivre de diamètre équivalent (Tableau IV-5). La fréquence de la bande Raman observée ne correspond donc pas au mode quadrupolaire de nanoparticules d'or ou de cuivre. De plus la fréquence théorique du mode quadrupolaire des NPs d'alliage peut être calculée à partir de l'équation (voir équation I-14 du chapitre I).

Le coefficient $S_{l,n}$ est alors déterminée pour l'alliage Cu_x-Au_(1-x) en admettant que les vitesses longitudinale et transversale du son dans l'alliage étaient données simplement par la moyenne pondérée des vitesses du son dans les deux métaux :

$$v_{l,t}^x = x \times v_{l,t}^{Cu} + (1 - x) \times v_{l,t}^{Au} \quad (IV-1)$$

Pour $x=0,45$ on trouve une fréquence du mode quadrupolaire proche de la valeur expérimentale et qui est en accord avec les mesures EDS et HRTEM pour les particules de plus petites tailles. On ne peut d'ailleurs pas exclure une ségrégation de taille lors du dépôt des NPs sur le substrat de silicium et que les spectres Raman aient été réalisés sur les assemblages constitués des NPs de plus petites Tailles. Néanmoins plusieurs spectres ont été réalisés en différents points de l'échantillon et ont donné des résultats similaires. Ceci indiquerait une majorité de NPs Cu-Au contenant 45% de cuivre.

IV Conclusions

Nous avons mis en place deux procédés un premier dit par germination qui nous a permis de synthétiser des nanoparticules cœur coquille Au@Ag et Ag@Au et un deuxième par échange galvanique qui nous a permis de synthétiser des nanoparticules alliage Cu-Au.

La composition chimique et la structure des nanoparticules cœur coquilles ont pu être caractérisées par STEM-HAADF, EELS mais aussi par spectroscopie UV-visible. La spectroscopie Raman basse fréquence n'a été réalisée que sur les NPs Au@Ag. Elle nous a permis de montrer un couplage entre les deux métaux argent-or effectif même dans le cas d'une épaisseur de coquille correspondant à seulement 2 couches atomiques. Des calculs DDA des spectres optiques et des calculs basés sur un modèle cœur-coquille des fréquences de vibrations des NPs Au@Ag, nous ont permis d'interpréter nos résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus sur les NPs d'alliage restent préliminaires et nécessitent d'être confortés par des expériences de microscopies STEM-HAADF/ EELS et par la synthèse d'alliages de composition différentes en faisant varier la quantité de cuivre et d'or introduite mais aussi la température de la solution. Pour cela dans l'avenir, il s'agira de déterminer le coefficient d'extinction molaire des solutions de NPs de cuivre afin de pouvoir définir la quantité introduite (en NPs) dans le milieu réactionnel.

Enfin, nous avons observé que ces nanoparticules bimétalliques s'organisent à 2D et 3D en raison de leur faible distribution de taille ce qui ouvre la perspective de les utiliser comme substrat SERS. D'une façon plus générale, cette possibilité d'adapter les propriétés optiques des NPs en fait un matériau idéal pour des applications dans la plasmonique.

Conclusion générale et perspectives

D'un point de vue global, ces travaux de thèse ont porté sur l'étude des propriétés d'auto-organisation, optiques, spectroscopiques et électrochimiques de NPs constituées d'or, d'argent et de cuivre. Ces NPs, dont les synthèses ont été développées au laboratoire MONARIS, ont un diamètre compris entre 5 et 11 nm, et une polydispersité inférieure à 10%. Cela leur permet de s'auto-organiser à 2D et à 3D en supercristaux, des assemblages 3D organisés qui s'étendent sur des distances suffisamment grandes pour être observables au microscope optique sans avoir recours à des techniques de super-résolution.

Notre premier objectif a été de mesurer et d'expliquer les propriétés optiques des supercristaux constitués de nanoparticules d'argent, d'or ou de cuivre. Nous avons tout d'abord mis aux points différentes méthodes de dépôt afin d'obtenir des assemblages 3D de différentes épaisseurs, qui s'organisent en réseau cfc. Par la suite, nous avons étudiés leurs propriétés optiques. Nous avons ainsi enregistré les spectres d'absorbance de supercristaux d'or et d'argent de différentes épaisseurs, déterminées par microscopie à force atomique. Ils sont très différents de ceux obtenus pour la particule isolée et dépendent de l'épaisseur du supercristal. Cette évolution a pu être expliquée à l'aide d'un modèle analytique basé sur la théorie de Maxwell-Garnett. De plus, nous avons pu en déduire une longueur de pénétration de la lumière (qui dépend de la longueur d'onde d'excitation) au sein du supercristal. Ceci nous permet de déterminer la quantité de ligands sondés en spectroscopie Raman, et d'en déduire les facteurs d'exaltations moyens des supercristaux d'or et d'argent. Ceux-ci sont relativement importants étant donné que les molécules sondées qui sont les ligands des nanoparticules possèdent une faible section efficace Raman. Finalement, nous nous sommes orientés vers le 4-nitrothiophenol, une molécule sonde en Raman. Cette dernière a été adsorbée en surface des supercristaux. Les cartographies réalisées à différentes longueurs d'ondes ont montré une réponse Raman homogène des supercristaux. Ces objets constituent donc des substrats SERS nouveaux et compétitifs par rapport aux autres systèmes proposés dans la littérature car ils permettent d'obtenir rapidement et facilement un signal intense (il suffit de repérer un supercristal au microscope). Nous attribuons ces propriétés au grand nombre de points chauds dans ces structures. Cette étude a aussi été étendue à des films 3D de NPs de cuivre mais de manière moins exhaustive de part l'oxydation très rapide des NPs. Nous n'avons pas calculé le facteur d'exaltation mais nous avons réussi à observer un signal SERS intense lorsque l'oxydation est retardée.

Par la suite, nous avons couplé deux techniques complémentaires : le SERS et l'électrochimie. Pour cela, nous avons étudié tout d'abord une monocouche de NPs d'or de 11 nm de diamètre déposée sur du platine. La stabilité des NPs a été évaluée en collectant les spectres de réflectance à différents potentiels. L'électroréflectance a montré que les NPs sont stables sur une large gamme de potentiel mais aussi conductrices. Cependant, la position ainsi que l'intensité du plasmon varient de part une modification de la constante diélectrique des nanoparticules par l'injection ou la ponction d'électrons via le contrôle du potentiel appliqué. Ces monocouches ont été par la suite fonctionnalisées par deux molécules électrochimiquement actives dont les réactions redox sont différentes. Le couplage Raman-électrochimie a permis d'observer une modification des spectres en accord avec les structures moléculaires des espèces formées lors des réactions électrochimiques. L'électrochimie nous a permis aussi de déterminer le taux de couverture des molécules adsorbés permettant de mesurer à la fois la quantité de molécules analysées et donc de pouvoir estimer un facteur d'exaltation. Le substrat fabriqué est donc adapté à l'utilisation pour un couplage spectroscopie Raman et électrochimie de par les propriétés plasmoniques et de conduction des NPs. Cependant, pour des monocouches et multicouches de NPs de plus faibles diamètres, nous avons observé une réduction uniquement partielle du 4-nitrothiophénol car la conduction dans ces assemblages est insuffisante.

Dans l'avenir, il serait intéressant d'étudier les supercristaux, caractérisés au chapitre II, au lieu d'une monocouche. En effet, de par leurs dimensions de l'ordre du μm , un supercristal unique peut être utilisé en tant que microélectrode pour un couplage SERS/électrochimie. Néanmoins, les assemblages, constitués de NPs de faibles tailles, sont peu ou pas conducteurs. Il existe plusieurs pistes afin de les rendre plus conducteurs via l'utilisation de ligands alkylthiols d'une longueur de chaînes plus courte. Cela permettrait donc de diminuer la distance interparticule. Une autre piste serait d'utiliser des arrangements binaires de NPs.

Finalement, nous avons synthétisé des NPs bimétalliques cœur-coquille et d'alliage via deux méthodes : par germination et remplacement galvanique respectivement. Ces NPs, possèdent des propriétés intéressantes de par la possibilité de combiner les propriétés de différents métaux. Nous avons synthétisé des nanoparticules cœur-coquilles Au@Ag et Ag@Au . Ces NPs ont été caractérisées à l'échelle individuelle par microscopie électronique en transmission et à balayage (STEM-HAADF) et par spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS). La réponse optique de ces objets présente une signature plasmon qui dépend de l'épaisseur de la coquille. Cette dernière a été comparée à des simulations via l'approximation des dipôles discrets (DDA). Un bon accord a été obtenu entre les spectres expérimentaux et calculés. Des changements significatifs sont en effet observés sur les spectres d'absorbance en fonction de l'épaisseur de la coquille. L'épaisseur de la coquille est contrôlée via la quantité de complexe [(Metal)oleylamine] ajoutée et la température lors de la synthèse.

Par spectroscopie Raman on a montré que les modes de vibrations (quadrupolaire et sphériques) des nanoparticules Au@Ag sont perturbés en raison des différences existant entre les propriétés élastiques des deux métaux. Un couplage mécanique entre les deux composantes métalliques a été mis en évidence et constitue une signature de la composition du système. Nous avons également caractérisé des nanoparticules d'alliage CuAu synthétisées via un processus d'échange galvanique par microscopie électronique à haute résolution mais aussi par spectroscope UV-visible et Raman basse fréquence. L'ensemble de ces techniques conforte la fabrication de nanoparticule d'alliage plus ou moins homogène selon la taille finale des nanoparticules après synthèse. Des calculs DDA des spectres optiques ont été réalisés et confortent la formation d'alliage. Par spectroscopie Raman on détermine une teneur en cuivre autour de 45% en accord avec l'analyse en EDS (spectroscopie d'énergie). Il s'agit néanmoins de résultats préliminaires qui mériteraient d'être approfondie via des mesures STEM-HAADF et EELS pour une caractérisation plus précise de la composition et de la structure de ces nanoparticules; et la recherche d'un contrôle de composition via la modification des paramètres de synthèse tels que la quantité de sel d'or ajouté, la température et le temps de chauffage.

Ces NPs bimétalliques ont donc des propriétés plasmoniques modulables en jouant sur la quantité du second métal ajouté. Cela peut en faire des substrats SERS adaptables au besoin car, la position du plasmon va affecter l'effet SERS en fonction de la longueur d'onde excitatrice. Un des intérêts de ces NPs serait donc de former des supercristaux et d'observer leur potentiel SERS et électrochimique.

L'électrochimie pourrait également être considérée pour analyser la composition des NPs bimétalliques, ou leur évolution dans le temps.

Bibliographie

A

- Albrecht, M.G., Creighton, J.A., 1977. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5215–5217.
- American Geological Institute, 1997. Dictionary of Mining and Related Terms.
- Andolina, C.M., Dewar, A.C., Smith, A.M., Marbella, L.E., Hartmann, M.J., Millstone, J.E., 2013. Photoluminescent Gold–Copper Nanoparticle Alloys with Composition-Tunable Near-Infrared Emission. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 5266–5269. doi:10.1021/ja400569u
- Andrieux-Ledier, A., 2013. Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques: contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques. UNIVERSITE PARIS VI-PIERRE ET MARIE CURIE.
- Andrieux-Ledier, A., Tremblay, B., Courty, A., 2013. Synthesis of Silver Nanoparticles Using Different Silver Phosphine Precursors: Formation Mechanism and Size Control. *J. Phys. Chem. C* 117, 14850–14857. doi:10.1021/jp4040248
- Arenas, J.F., Woolley, M.S., Tocón, I.L., Otero, J.C., Marcos, J.I., 2000. Complete analysis of the surface-enhanced Raman scattering of pyrazine on the silver electrode on the basis of a resonant charge transfer mechanism involving three states. *J. Chem. Phys.* 112, 7669–7683. doi:10.1063/1.481361
- Ashcroft, N., Mermin, N.D., 2002. *Physiques des solides*. EDP Sciences.
- Aubertin, P., 2016. Propriétés optiques, spectroscopiques et électrochimiques d'auto-organisations tridimensionnelles de nanoparticules. UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE.
- Aubertin, P., Aissa, M.A.B., Raouafi, N., Joiret, S., Courty, A., Maisonhaute, E., 2015. Optical response and SERS properties of individual large scale supracrystals made of small silver nanocrystals. *Nano Res.* 8, 1615–1626. doi:10.1007/s12274-014-0650-5

B

- Bain, C.D., Troughton, E.B., Tao, Y.T., Evall, J., Whitesides, G.M., Nuzzo, R.G., 1989. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *J. Am. Chem. Soc.* 111, 321–335.
- Bard, A.J., 1979. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductor. *J. Photochem.* 10, 59–75.
- Bassetto, V.C., Russell, A.E., Kubota, L.T., Bartlett, P.N., 2014. Preparation of copper sphere segment void templates for electrochemical SERS and their use to study the interaction of amino acids with copper under potentiostatic control. *Electrochimica Acta* 144, 400–405. doi:10.1016/j.electacta.2014.08.066
- Baum, T., Bethell, D., Brust, M., Schiffrin, D.J., 1999. Electrochemical Charge Injection into Immobilized Nanosized Gold Particle Ensembles: Potential Modulated Transmission and Reflectance Spectroscopy. *Langmuir* 15, 866–871. doi:10.1021/la980930k
- Ben Aissa, M.A., Tremblay, B., Andrieux-Ledier, A., Maisonhaute, E., Raouafi, N., Courty, A., 2015. Copper nanoparticles of well-controlled size and shape: a new advance in synthesis and self-organization. *Nanoscale* 7, 3189–3195. doi:10.1039/C4NR06893A

- Betelu, S., Tijunelyte, I., Boubekur-Lecaque, L., Ignatiadis, I., Ibrahim, J., Gaboreau, S., Berho, C., Toury, T., Guenin, E., Lidgi-Guigui, N., Félij, N., Rinnert, E., Chapelle, M.L. de la, 2016. Evidence of the Grafting Mechanisms of Diazonium Salts on Gold Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* 120, 18158–18166. doi:10.1021/acs.jpcc.6b06486
- Bethell, D., Brust, M., Schiffrin, D.J., Kiely, C., 1996. From monolayers to nanostructured materials: an organic chemist's view of self-assembly. *J. Electroanal. Chem.* 409, 137–143.
- Billmann, J., Kovacs, G., Otto, A., 1980. Enhanced Raman effect from cyanide adsorbed on a silver electrode. *Surf. Sci.* 92, 153–173.
- Bjerke, A.E., Griffiths, P.R., 2002. Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy of p-nitrothiophenol on vapor-deposited platinum films. *Appl. Spectrosc.* 56, 1275–1280.
- Boilet, L., Buntinx, G., Lefumeux, C., Poizat, O., 2003. Excited Singlet (S_1) State Resonance Raman Analysis of N, N, N', N' -Tetramethylbenzidine and N, N, N', N' -Tetramethyl-*p*-phenylenediamine. *J. Phys. Chem. A* 107, 8506–8511. doi:10.1021/jp0355354
- Borges, J., Ribeiro, J.A., Pereira, E.M., Carreira, C.A., Pereira, C.M., Silva, F., 2011. Preparation and characterization of DNA films using oleylamine modified Au surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 358, 626–634. doi:10.1016/j.jcis.2011.03.039
- Bracey, C.L., Ellis, P.R., Hutchings, G.J., 2009. Application of copper–gold alloys in catalysis: current status and future perspectives. *Chem. Soc. Rev.* 38, 2231. doi:10.1039/b817729p
- Brulé, T., Yockell-Lelièvre, H., Bouhélier, A., Margueritat, J., Markey, L., Leray, A., Dereux, A., Finot, E., 2014. Sorting of Enhanced Reference Raman Spectra of a Single Amino Acid Molecule. *J. Phys. Chem. C* 118, 17975–17982. doi:10.1021/jp504395c
- Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D.J., Whyman, R., 1994. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system. *J Chem Soc Chem Commun* 801–802.
- Bryant, M.A., Pemberton, J.E., 1991. Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols: behavior of films at gold and comparison to films at silver. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 8284–8293.

C

- Cable, R.E., Schaak, R.E., 2005. Low-Temperature Solution Synthesis of Nanocrystalline Binary Intermetallic Compounds Using the Polyol Process. *Chem. Mater.* 17, 6835–6841. doi:10.1021/cm0520113
- Campion, A., Kambhampati, P., 1998. Surface-enhanced Raman scattering. *Chem. Soc. Rev.* 27, 241. doi:10.1039/a827241z
- Chaudret, B., 2005. Organometallic approach to nanoparticles synthesis and self-organization. *Comptes Rendus Phys.* 6, 117–131. doi:10.1016/j.crhy.2004.11.008
- Chaudret, B., Poilblanc, R., 1985. Preparation of polyhydride complexes of ruthenium by direct hydrogenation of zerovalent olefinic derivatives. Mononuclear complexes of the type RuH_6L_2 and RuH_4L_3 . Spontaneous hydrogen-deuterium exchange between the phosphine protons and the solvent catalyzed by RuH_4L_3 . *Organometallics* 4, 1722–1726.
- Chazalviel, J.-N., Allongue, P., 2011. On the Origin of the Efficient Nanoparticle Mediated Electron Transfer across a Self-Assembled Monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 762–764. doi:10.1021/ja109295x

- Chen, I.-C., Weng, C.-L., Lin, C.-H., Tsai, Y.-C., 2010. Low-frequency Raman scattering from acoustic vibrations of spherical CdSe/CdS nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 108, 083530. doi:10.1063/1.3499651
- Chen, Y.-H., Nickel, U., 1993. Superadditive catalysis of homogeneous redox reactions with mixed silver–gold colloids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 2479–2485.
- Chi, M., Wang, C., Lei, Y., Wang, G., Li, D., More, K.L., Lupini, A., Allard, L.F., Markovic, N.M., Stamenkovic, V.R., 2015. Surface faceting and elemental diffusion behaviour at atomic scale for alloy nanoparticles during in situ annealing. *Nat. Commun.* 6, 8925. doi:10.1038/ncomms9925
- Chimentão, R.J., Medina, F., Fierro, J.L.G., Llorca, J., Sueiras, J.E., Cesteros, Y., Salagre, P., 2007. Propene epoxidation by nitrous oxide over Au–Cu/TiO₂ alloy catalysts. *J. Mol. Catal. Chem.* 274, 159–168. doi:10.1016/j.molcata.2007.05.008
- Chipman, D.M., Sun, Q., Tripathi, G.N.R., 1992. Para phenylenediamine radical cation structure studied by resonance Raman and molecular orbital methods. *J. Chem. Phys.* 97, 8073. doi:10.1063/1.463429
- Courty, A., 2010. Silver Nanocrystals: Self-Organization and Collective Properties. *J. Phys. Chem. C* 114, 3719–3731. doi:10.1021/jp908966b
- Courty, A., Lisiecki, I., Pileni, M.P., 2002. Vibration of self-organized silver nanocrystals. *J. Chem. Phys.* 116, 8074–8078. doi:10.1063/1.1467049
- Courty, A., Richardi, J., Albouy, P.-A., Pileni, M.-P., 2011. How To Control the Crystalline Structure of Supracrystals of 5-nm Silver Nanocrystals. *Chem. Mater.* 23, 4186–4192. doi:10.1021/cm201313r

D

- Dacosta Fernandes, B., Spuch-Calvar, M., Baida, H., Tréguer-Delapierre, M., Oberlé, J., Langot, P., Burgin, J., 2013. Acoustic Vibrations of Au Nano-Bipyramids and their Modification under Ag Deposition: a Perspective for the Development of Nanobalances. *ACS Nano* 7, 7630–7639. doi:10.1021/nn402076m
- de Carvalho, D.F., da Fonseca, B.G., Barbosa, I.L., Landi, S.M., de Sena, L.Á., Archanjo, B.S., Sant’Ana, A.C., 2013. Surface-enhanced Raman scattering study of the redox adsorption of p-phenylenediamine on gold or copper surfaces. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 103, 108–113. doi:10.1016/j.saa.2012.10.059
- Deegan, R.D., 2000. Pattern formation in drying drops. *Phys. Rev. E* 61, 475.
- Demortiere, A., Petit, C., 2007. First Synthesis by Liquid- Liquid Phase Transfer of Magnetic Co x Pt100-x Nanoalloys. *Langmuir* 23, 8575–8584.
- Denton, R., Campbell, R., Tomlin, n.d. R_E_Denton_1972_J_Phys_D_Appl_Phys_5_329.pdf.
- Dick, L.A., McFarland, A.D., Haynes, C.L., Van Duyne, R.P., 2002. Metal Film over Nanosphere (MFON) Electrodes for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS):? Improvements in Surface Nanostructure Stability and Suppression of Irreversible Loss. *J. Phys. Chem. B* 106, 853–860. doi:10.1021/jp013638l
- Djebaili, T., Richardi, J., Abel, S., Marchi, M., 2013. Atomistic Simulations of the Surface Coverage of Large Gold Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* 117, 17791–17800. doi:10.1021/jp403442s

- Dong, B., Fang, Y., Chen, X., Xu, H., Sun, M., 2011. Substrate-, Wavelength-, and Time-Dependent Plasmon-Assisted Surface Catalysis Reaction of 4-Nitrobenzenethiol Dimerizing to *p*, *p'*-Dimercaptoazobenzene on Au, Ag, and Cu Films. *Langmuir* 27, 10677–10682. doi:10.1021/la2018538
- Draine, B.T., Flatau, P.J., 2008. PROOF COPY [97834] 513811JOA.
- Draine, B.T., Flatau, P.J., 1994. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *Opt. Soc. Am.* 11, 1491.
- Drude, P., 1900. Zur elektronentheorie der metalle. *Ann. Phys.* 306, 566–613.

F

- Faraday, M., 1857. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 147, 145–181. doi:10.1098/rstl.1857.0011
- Fleischmann, M., Hendra, P.J., McQuillan, A.J., 1974. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.* 26, 163–166.
- Funke, S., Wackerbarth, H., 2013. The role of the dielectric environment in surface-enhanced Raman scattering on the detection of a 4-nitrothiophenol monolayer: Role of dielectric environment in SERS substrates. *J. Raman Spectrosc.* 44, 1010–1013. doi:10.1002/jrs.4323

G

- Gao, C., Hu, Y., Wang, M., Chi, M., Yin, Y., 2014. Fully Alloyed Ag/Au Nanospheres: Combining the Plasmonic Property of Ag with the Stability of Au. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 7474–7479. doi:10.1021/ja502890c
- Gao, P., Gosztola, D., Weaver, M.J., 1988. Surface-enhanced Raman spectroscopy as a probe of electroorganic reaction pathways. 1. Processes involving adsorbed nitrobenzene, azobenzene, and related species. *J. Phys. Chem.* 92, 7122–7130.
- Ghosh Chaudhuri, R., Paria, S., 2012. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* 112, 2373–2433. doi:10.1021/cr100449n
- Gilroy, K.D., Ruditskiy, A., Peng, H.-C., Qin, D., Xia, Y., 2016. Bimetallic Nanocrystals: Syntheses, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* 116, 10414–10472. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00211
- Glockling, F., Wilbey, M.D., 1968. Gold–germanium complexes. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* 2168–2171.
- Goubet, N., Portalès, H., Yan, C., Arfaoui, I., Albouy, P.-A., Mermet, A., Pileni, M.-P., 2012. Simultaneous Growths of Gold Colloidal Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 3714–3719. doi:10.1021/ja207941p
- Goubet, N., Richardi, J., Albouy, P.-A., Pileni, M.-P., 2013. Simultaneous Interfacial and Precipitated Supracrystals of Au Nanocrystals: Experiments and Simulations. *J. Phys. Chem. B* 117, 4510–4516. doi:10.1021/jp308608g

- Goubet, N., Richardi, J., Albouy, P.A., Pileni, M.P., 2011. How to Predict the Growth Mechanism of Supracrystals from Gold Nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 417–422. doi:10.1021/jz200004f
- Goubet, N., Tempra, I., Yang, J., Soavi, G., Polli, D., Cerullo, G., Pileni, M.P., 2015. Size and nanocrystallinity controlled gold nanocrystals: synthesis, electronic and mechanical properties. *Nanoscale* 7, 3237–3246. doi:10.1039/C4NR06513A
- Guillon, C., Langot, P., Del Fatti, N., Vallée, F., Kirakosyan, A.S., Shahbazyan, T.V., Cardinal, T., Treguer, M., 2007. Coherent Acoustic Vibration of Metal Nanoshells. *Nano Lett.* 7, 138–142. doi:10.1021/nl062380d

H

- Habrioux, A., Sibert, E., Servat, K., Vogel, W., Kokoh, K.B., Alonso-Vante, N., 2007. Activity of Platinum–Gold Alloys for Glucose Electrooxidation in Biofuel Cells. *J. Phys. Chem. B* 111, 10329–10333. doi:10.1021/jp0720183
- Hai, Z., EL Kolli, N., Chen, J., Remita, H., 2014. Radiolytic synthesis of Au–Cu bimetallic nanoparticles supported on TiO₂: application in photocatalysis. *New J Chem* 38, 5279–5286. doi:10.1039/C4NJ00883A
- Hambrock, J., Becker, R., Birkner, A., Weiß, J., Fischer, R.A., 2002. A non-aqueous organometallic route to highly monodispersed copper nanoparticles using [Cu(OCH(Me)CH₂NMe₂)₂]. *Chem. Commun.* 68–69. doi:10.1039/b108797e
- Hamelin, A., 1996. Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces. Part 1. Behaviour at low-index faces. *J. Electroanal. Chem.* 407, 1–11.
- Hao, E., Li, S., Bailey, R.C., Zou, S., Schatz, G.C., Hupp, J.T., 2004. Optical Properties of Metal Nanoshells. *J. Phys. Chem. B* 108, 1224–1229. doi:10.1021/jp036301n
- Haynes, C.L., Van Duyne, R.P., 2003. Dichroic Optical Properties of Extended Nanostructures Fabricated Using Angle-Resolved Nanosphere Lithography. *Nano Lett.* 3, 939–943. doi:10.1021/nl0342287
- He, R., Wang, Y.-C., Wang, Xiaoyong, Wang, Z., Liu, G., Zhou, W., Wen, L., Li, Q., Wang, Xiaoping, Chen, X., Zeng, J., Hou, J.G., 2014. Facile synthesis of pentacle gold–copper alloy nanocrystals and their plasmonic and catalytic properties. *Nat. Commun.* 5. doi:10.1038/ncomms5327
- Heineman, W.R., Norris, B.J., Goelz, J.F., 1975. Measurement of enzyme E_{deg} values by optically transparent thin layer electrochemical cells. *Anal. Chem.* 47, 79–84. doi:10.1021/ac60351a001
- Hellwig, P., Soulimane, T., Buse, G., Mäntele, W., 1999. Electrochemical, FTIR, and UV vs VIS Spectroscopic Properties of the *ba*₃ Oxidase from *Thermus thermophilus*[†]. *Biochemistry (Mosc.)* 38, 9648–9658. doi:10.1021/bi9903401
- Henry, A.-I., Courty, A., Pileni, M.-P., Albouy, P.-A., Israelachvili, J., 2008. Tuning of Solid Phase in Supracrystals Made of Silver Nanocrystals. *Nano Lett.* 8, 2000–2005. doi:10.1021/nl8010947
- Hill, C.M., Kim, J., Bard, A.J., 2015. Electrochemistry at a Metal Nanoparticle on a Tunneling Film: A Steady-State Model of Current Densities at a Tunneling Ultramicroelectrode. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 11321–11326. doi:10.1021/jacs.5b04519
- Hiramatsu, H., Osterloh, F.E., 2004. A Simple Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse Gold and Silver Nanoparticles with Adjustable Sizes and with Exchangeable Surfactants. *Chem. Mater.* 16, 2509–2511. doi:10.1021/cm049532v

- Hodak, J.H., Henglein, A., Hartland, G.V., 2000. Coherent Excitation of Acoustic Breathing Modes in Bimetallic Core–Shell Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 104, 5053–5055. doi:10.1021/jp000578v
- Hoft, R.C., Ford, M.J., McDonagh, A.M., Cortie, M.B., 2007. Adsorption of Amine Compounds on the Au(111) Surface: A Density Functional Study. *J. Phys. Chem. C* 111, 13886–13891. doi:10.1021/jp072494t
- Hu, X., Wang, T., Wang, L., Dong, S., 2007. Surface-Enhanced Raman Scattering of 4-Aminothiophenol Self-Assembled Monolayers in Sandwich Structure with Nanoparticle Shape Dependence: Off-Surface Plasmon Resonance Condition. *J. Phys. Chem. C* 111, 6962–6969. doi:10.1021/jp0712194
- Huang, S., Tsutsui, G., Sakaue, H., Shingubara, S., Takahagi, T., 2001. Experimental conditions for a highly ordered monolayer of gold nanoparticles fabricated by the Langmuir–Blodgett method. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* 19, 2045. doi:10.1116/1.1410943
- Huang, Y.-F., Zhu, H.-P., Liu, G.-K., Wu, D.-Y., Ren, B., Tian, Z.-Q., 2010. When the Signal Is Not from the Original Molecule To Be Detected: Chemical Transformation of *para*-Aminothiophenol on Ag during the SERS Measurement. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 9244–9246. doi:10.1021/ja101107z

J

- Jain, P.K., Huang, W., El-Sayed, M.A., 2007. On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation. *Nano Lett.* 7, 2080–2088. doi:10.1021/nl071008a
- Jeanmaire, D.L., Van Duyne, R.P., 1977. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 84, 1–20.
- Johnson, P.B., Christy, R.W., 1975. Optical constants of copper and nickel as a function of temperature. *Phys. Rev. B* 11, 1315.

K

- Kanninen, P., Johans, C., Merta, J., Kontturi, K., 2008. Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 318, 88–95. doi:10.1016/j.jcis.2007.09.069
- Kelly, K.L., Coronado, E., Zhao, L.L., Schatz, G.C., 2003. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* 107, 668–677. doi:10.1021/jp026731y
- Khaywah, M.Y., Jradi, S., Louarn, G., Lacroute, Y., Toufaily, J., Hamieh, T., Adam, P.-M., 2015. Ultrastable, Uniform, Reproducible, and Highly Sensitive Bimetallic Nanoparticles as Reliable Large Scale SERS Substrates. *J. Phys. Chem. C* 119, 26091–26100. doi:10.1021/acs.jpcc.5b04914
- Kleinman, S.L., Frontiera, R.R., Henry, A.-I., Dieringer, J.A., Van Duyne, R.P., 2013. Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots. *Phys Chem Chem Phys* 15, 21–36. doi:10.1039/C2CP42598J

- Ko, H., Singamaneni, S., Tsukruk, V.V., 2008. Nanostructured Surfaces and Assemblies as SERS Media. *Small* 4, 1576–1599. doi:10.1002/sml.200800337
- Korgel, B.A., Fitzmaurice, R., 1998. Self-assembly of silver Nanocrystallites into Two-Dimensional Nanowire Arrays. *Adv. Mater.* 10, 661–664.
- Kozin, L.F., Prokopenko, V.A., Bogdanova, A.K., 2005. Kinetics and mechanism of the gold corrosion dissolution in hypochlorite solutions. *Prot. Met.* 41, 22–29.
- Kreibig, U., Genzel, L., 1985. Optical absorption of small metallic particles. *Surf. Sci.* 156, 678–700.
- Kreibig, U., Vollmer, 1995. *Optical Properties of Metal Clusters*. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, Berlin.
- Kuwana, T., Strojek, J.W., 1968. Kinetic and mechanism studies of o-tolidine electro-oxidation using optically transparent electrodes. *Discuss. Faraday Soc.* 45, 134–144.
- Lalatonne, Y., Motte, L., Russier, V., Ngo, A.T., Bonville, P., Pileni, M.P., 2004. Mesoscopic Structures of Nanocrystals: Collective Magnetic Properties Due to the Alignment of Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* 108, 1848–1854. doi:10.1021/jp035665c

L

- Lamb, H., 1881. On the oscillations of a viscous spheroid. *Proc. Lond. Math. Soc.* 1, 51–70.
- Landmark, K.J., DiMaggio, S., Ward, J., Kelly, C., Vogt, S., Hong, S., Kotlyar, A., Myc, A., Thomas, T.P., Penner-Hahn, J.E., Baker, J.R., Holl, M.M.B., Orr, B.G., 2008. Synthesis, Characterization, and *in Vitro* Testing of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Targeted Using Folic Acid-Conjugated Dendrimers. *ACS Nano* 2, 773–783. doi:10.1021/nn800034w
- Levin, C.S., Janesko, B.G., Bardhan, R., Scuseria, G.E., Hartgerink, J.D., Halas, N.J., 2006. Chain-Length-Dependent Vibrational Resonances in Alkanethiol Self-Assembled Monolayers Observed on Plasmonic Nanoparticle Substrates. *Nano Lett.* 6, 2617–2621. doi:10.1021/nl062283k
- Li, J.-F., Ding, S.-Y., Yang, Z.-L., Bai, M.-L., Anema, J.R., Wang, X., Wang, A., Wu, D.-Y., Ren, B., Hou, S.-M., Wandlowski, T., Tian, Z.-Q., 2011. Extraordinary Enhancement of Raman Scattering from Pyridine on Single Crystal Au and Pt Electrodes by Shell-Isolated Au Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 15922–15925. doi:10.1021/ja2074533
- Li, J.F., Tian, X.D., Li, S.B., Anema, J.R., Yang, Z.L., Ding, Y., Wu, Y.F., Zeng, Y.M., Chen, Q.Z., Ren, B., Wang, Z.L., Tian, Z.Q., 2012. Surface analysis using shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. *Nat. Protoc.* 8, 52–65. doi:10.1038/nprot.2012.141
- Li, J.-F., Zhang, Y.-J., Rudnev, A.V., Anema, J.R., Li, S.-B., Hong, W.-J., Rajapandian, P., Lipkowski, J., Wandlowski, T., Tian, Z.-Q., 2015. Electrochemical Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy: Correlating Structural Information and Adsorption Processes of Pyridine at the Au(hkl) Single Crystal/Solution Interface. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 2400–2408. doi:10.1021/ja513263j
- Li, W., Kuai, L., Qin, Q., Geng, B., 2013. Ag–Au bimetallic nanostructures: co-reduction synthesis and their component-dependent performance for enzyme-free H₂O₂ sensing. *J. Mater. Chem. A* 1, 7111. doi:10.1039/c3ta00106g

- Liljeroth, P., Vanmaekelbergh, D., Ruiz, V., Kontturi, K., Jiang, H., Kauppinen, E., Quinn, B.M., 2004. Electron Transport in Two-Dimensional Arrays of Gold Nanocrystals Investigated by Scanning Electrochemical Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 7126–7132. doi:10.1021/ja0493188
- Lim, B., Kobayashi, H., Yu, T., Wang, J., Kim, M.J., Li, Z.-Y., Rycenga, M., Xia, Y., 2010. Synthesis of Pd–Au Bimetallic Nanocrystals via Controlled Overgrowth. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 2506–2507. doi:10.1021/ja909787h
- Lin, H., Mock, J., Smith, D., Gao, T., Sailor, M.J., 2004. Surface-Enhanced Raman Scattering from Silver-Plated Porous Silicon. *J. Phys. Chem. B* 108, 11654–11659. doi:10.1021/jp049008b
- Lisiecki, I., Albouy, P.-A., Pileni, M.-P., 2003. Face-Centered-Cubic “Supracrystals” of Cobalt Nanocrystals. *Adv. Mater.* 15, 712–716.
- Lisiecki, I., Pileni, M.P., 1993. Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 3887–3896.
- Liu, X., Atwater, M., Wang, J., Huo, Q., 2007. Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different capping ligands. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 58, 3–7. doi:10.1016/j.colsurfb.2006.08.005
- Lopez-Tobar, E., Antalík, M., Jancura, D., Cañamares, M.V., García-Leis, A., Fedunova, D., Fabriciova, G., Sanchez-Cortes, S., 2013. Adsorption and Detection of Amyloid Marker Thioflavin T on Ag Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Phys. Chem. C* 117, 3996–4005. doi:10.1021/jp310619c

M

- Ma, W., Kuang, H., Xu, L., Ding, L., Xu, C., Wang, L., Kotov, N.A., 2013. Attomolar DNA detection with chiral nanorod assemblies. *Nat. Commun.* 4. doi:10.1038/ncomms3689
- Mangin, L., 2010. La coupe d’invisibilité. Pour la science.
- Marhaba, S., 2001. Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques. UNIVERISTE CLAUDE BERNARD-LYON I.
- Médard, C., Morin, M., 2009. Chemisorption of aromatic thiols onto a glassy carbon surface. *J. Electroanal. Chem.* 632, 120–126. doi:10.1016/j.jelechem.2009.04.005
- Merk, V., Kneipp, J., Leosson, K., 2013. Gap Size Reduction and Increased SERS Enhancement in Lithographically Patterned Nanoparticle Arrays by Templated Growth. *Adv. Opt. Mater.* 1, 313–318. doi:10.1002/adom.201200061
- Michaels, A.M., Jiang, Brus, L., 2000. Ag Nanocrystal Junctions as the Site for Surface-Enhanced Raman Scattering of Single Rhodamine 6G Molecules. *J. Phys. Chem. B* 104, 11965–11971. doi:10.1021/jp0025476
- Mie, G., 1908. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* 330, 377–445.
- Miomandre, F., Audibert, J.F., Zhou, Q., Audebert, P., Martin, P., Lacroix, J.C., 2013. Electrochemically monitored fluorescence on plasmonic gratings: A first step toward smart displays with multiple inputs. *Electrochimica Acta* 110, 56–62. doi:10.1016/j.electacta.2013.06.046
- Mock, J.J., Barbic, M., Smith, D.R., Schultz, D.A., Schultz, S., 2002. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *J. Chem. Phys.* 116, 6755–6759. doi:10.1063/1.1462610

- Motl, N.E., Ewusi-Annan, E., Sines, I.T., Jensen, L., Schaak, R.E., 2010. Au–Cu Alloy Nanoparticles with Tunable Compositions and Plasmonic Properties: Experimental Determination of Composition and Correlation with Theory. *J. Phys. Chem. C* 114, 19263–19269. doi:10.1021/jp107637j
- Mourdikoudis, S., Liz-Marzán, L.M., 2013. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chem. Mater.* 25, 1465–1476. doi:10.1021/cm4000476
- Muehlethaler, C., Leona, M., Lombardi, J.R., 2016. Review of Surface Enhanced Raman Scattering Applications in Forensic Science. *Anal. Chem.* 88, 152–169. doi:10.1021/acs.analchem.5b04131
- Mulvaney, P., 1996. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles. *Langmuir* 12, 788–800.
- Mulvaney, P., Giersig, M., Henglein, A., 1993. Electrochemistry of multilayer colloids: preparation and absorption spectrum of gold-coated silver particles. *J. Phys. Chem.* 97, 7061–7064.
- Murray, D.B., Saviot, L., 2004. Phonons in an inhomogeneous continuum: Vibrations of an embedded nanoparticle. *Phys. Rev. B* 69. doi:10.1103/PhysRevB.69.094305

N

- Nabiev, I., Baranov, A., Chourpa, I., Beljebbar, A., Sockalingum, G.D., Manfait, M., 1995. Does adsorption on the surface of a silver colloid perturb drug/DNA interactions? Comparative SERS, FT-SERS, and resonance Raman study of mitoxantrone and its derivatives. *J. Phys. Chem.* 99, 1608–1613.
- Nakamoto, M., Yamamoto, M., Fukusumi, M., 2002. Thermolysis of gold(i) thiolate complexes producing novel gold nanoparticles passivated by alkyl groups. *Chem. Commun.* 1622–1623. doi:10.1039/b203736j
- Navaladian, S., Viswanathan, B., Viswanath, R.P., Varadarajan, T.K., 2007. Thermal decomposition as route for silver nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* 2, 44–48. doi:10.1007/s11671-006-9028-2

O

- Oates, T.W.H., Wormeester, H., Arwin, H., 2011. Characterization of plasmonic effects in thin films and metamaterials using spectroscopic ellipsometry. *Prog. Surf. Sci.* 86, 328–376. doi:10.1016/j.progsurf.2011.08.004
- Otto, A., 2005. The “chemical” (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering. *J. Raman Spectrosc.* 36, 497–509. doi:10.1002/jrs.1355
- Ouhenia-Ouadahi, K., Andrieux-Ledier, A., Richardi, J., Albouy, P.-A., Beaunier, P., Sutter, P., Sutter, E., Courty, A., 2016. Tuning the Growth Mode of 3D Silver Nanocrystal Superlattices by Triphenylphosphine. *Chem. Mater.* 28, 4380–4389. doi:10.1021/acs.chemmater.6b01374

P

- Palik, E.D., 1985. Handbook of Optical Constants of Solids, 1st ed. Orladon: Academic Press.
- Paul, S., Pearson, C., Molloy, A., Cousins, M.A., Green, M., Kolliopoulou, S., Dimitrakis, P., Normand, P., Tsoukalas, D., Petty, M.C., 2003. Langmuir–Blodgett Film Deposition of Metallic Nanoparticles and Their Application to Electronic Memory Structures. *Nano Lett.* 3, 533–536. doi:10.1021/nl034008t
- Petit, C., Pileni, M.P., 1997. Nanosize cobalt boride particles: Control of the size and properties. *J. Magn. Magn. Mater.* 166, 82–90.
- Philippot, K., Chaudret, B., 2003. Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles. *Comptes Rendus Chim.* 6, 1019–1034. doi:10.1016/j.crci.2003.07.010
- Pileni, M.P., 1998. Optical properties of nanosized particles dispersed in colloidal solutions or arranged in 2D or 3D superlattices. *New J. Chem.* 22, 693–702.
- Pillai, Z.S., Kamat, P.V., 2004. What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method? *J. Phys. Chem. B* 108, 945–951. doi:10.1021/jp037018r
- Portales, H., 2001. Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice diélectrique amorphe.
- Portales, H., Goubet, N., Saviot, L., Adichtchev, S., Murray, D.B., Mermet, A., Duval, E., Pileni, M.-P., 2008. Probing atomic ordering and multiple twinning in metal nanocrystals through their vibrations. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 14784–14789.
- Portalès, H., Goubet, N., Sirotkin, S., Duval, E., Mermet, A., Albouy, P.-A., Pileni, M.-P., 2012. Crystallinity Segregation upon Selective Self-Assembling of Gold Colloidal Single Nanocrystals. *Nano Lett.* 12, 5292–5298. doi:10.1021/nl3029009
- Portales, H., Saviot, L., Duval, E., Gaudry, M., Cottancin, E., Pellarin, M., Lermé, J., Broyer, M., 2002. Resonant Raman scattering by quadrupolar vibrations of Ni-Ag core-shell nanoparticles. *Phys. Rev. B* 65, 165422.

R

- Raman, C.V., 1928. A change in wave-length in Light scattering. *Nature* 121, 619.
- Renault, C., Balland, V., Martinez-Ferrero, E., Nicole, L., Sanchez, C., Limoges, B., 2009. Highly ordered transparent mesoporous TiO₂ thin films: an attractive matrix for efficient immobilization and spectroelectrochemical characterization of cytochrome c. *Chem. Commun.* 7494. doi:10.1039/b919976d
- Romero, I., Aizpurua, J., Bryant, G.W., De Abajo, F.J.G., 2006. Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers. *Opt. Express* 14, 9988–9999.
- Rosengaard, N.M., Skriver, H.L., 1993. Calculated stacking-fault energies of elemental metals. *Phys. Rev. B* 47, 12865.
- Rubinstein, I., 1985. Voltammetric study of nitrobenzene and related compounds on solid electrodes in aqueous solution. *J Electroanal Chem* 183, 379–386.
- Ruppin, R., 1978. Validity Range of the Maxwell-Garnett Theory. *Phys. Status Solidi B* 87, 619–624.

S

- Sader, J.E., Hartland, G.V., Mulvaney, P., 2002. Theory of Acoustic Breathing Modes of Core-Shell Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 106, 1399–1402.
- Sagara, T., Kato, N., Nakashima, N., 2002. Electreflectance Study of Gold Nanoparticles Immobilized on an Aminoalkanethiol Monolayer Coated on a Polycrystalline Gold Electrode Surface. *J. Phys. Chem. B* 106, 1205–1212. doi:10.1021/jp011807w
- Saha, D.K., Koga, K., Takeo, H., 1997. Stable icosahedral nanostructure in gold-copper alloy clusters. *Nanostructured Mater.* 8, 1139–1147.
- Sahli, R., Raouafi, N., Boujlel, K., Maisonhaute, E., Schöllhorn, B., Amatore, C., 2011. Electrochemically active phenylenediamine probes for transition metal cation detection. *New J. Chem.* 35, 709. doi:10.1039/c0nj00638f
- Salzemann, C., Zhai, W., Goubet, N., Pileni, M.-P., 2010. How to Tune the Au Internanocrystal Distance in Two-Dimensional Self-Ordered Superlattices. *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 149–154. doi:10.1021/jz900109r
- Samal, A.K., Polavarapu, L., Rodal-Cedeira, S., Liz-Marzán, L.M., Pérez-Juste, J., Pastoriza-Santos, I., 2013. Size Tunable Au@Ag Core-Shell Nanoparticles: Synthesis and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties. *Langmuir* 29, 15076–15082. doi:10.1021/la403707j
- Savéant, J.-M., 2006. Elements of molecular and biomolecular electrochemistry. an electrochemical approach to electron transfer chemistry. John Wiley & Sons.
- Schmid, G., Lehnert, A., Malm, J., Bovin, J.-O., 1991. Ligand-Stabilizes bimetallic colloids identified by HRTEM and EDX. *Angew Chem Int Ed Engl* 30.
- Shao, H., Huang, Y., Lee, H., Suh, Y.J., Kim, C.O., 2006. Cobalt nanoparticles synthesis from Co(CH₃COO)₂ by thermal decomposition. *J. Magn. Magn. Mater.* 304, e28–e30. doi:10.1016/j.jmmm.2006.02.032
- Sharma, B., Frontiera, R.R., Henry, A.-I., Ringe, E., Van Duyne, R.P., 2012. SERS: materials, applications, and the future. *Mater. Today* 15, 16–25.
- Shen, C., Hui, C., Yang, T., Xiao, C., Tian, J., Bao, L., Chen, S., Ding, H., Gao, H., 2008. Monodisperse Noble-Metal Nanoparticles and Their Surface Enhanced Raman Scattering Properties. *Chem Mater* 20, 6939.
- Shevchenko, E.V., Talapin, D.V., Murray, C.B., O'Brien, S., 2006. Structural Characterization of Self-Assembled Multifunctional Binary Nanoparticle Superlattices. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 3620–3637. doi:10.1021/ja0564261
- Shore, M.S., Wang, J., Johnston-Peck, A.C., Oldenburg, A.L., Tracy, J.B., 2011. Synthesis of Au(Core)/Ag(Shell) Nanoparticles and their Conversion to AuAg Alloy Nanoparticles. *Small* 7, 230–234. doi:10.1002/smll.201001138
- Sirotkin, S., 2010. Low frequency from small nanoparticles (metal nanocrystals) to large nanospheres (viruses): an inelastic light scattering study. UNIVERISTE CLAUDE BERNARD-LYON I.
- Skadtchenko, B.O., Aroca, R., 2001. Surface-enhanced Raman scattering of p-nitrothiophenol: Molecular vibrations of its silver salt and the surface complex formed on silver islands and colloids. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 57, 1009–1016.
- Srnová-Šloufová, I., Lednický, F., Gemperle, A., Gemperlová, J., 2000. Core-Shell (Ag)Au Bimetallic Nanoparticles: Analysis of Transmission Electron Microscopy Images. *Langmuir* 16, 9928–9935. doi:10.1021/la0009588

- Sulk, R.A., Corcoran, R.C., Carron, K.T., 1999. Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Amphetamine and Methamphetamine by modification of 2-Mercaptonicotinic acid. *Appl. Spectrosc.* 53, 954.

T

- Talapin, D.V., Lee, J.-S., Kovalenko, M.V., Shevchenko, E.V., 2010. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem. Rev.* 110, 389–458. doi:10.1021/cr900137k
- Taleb, A., Russier, V., Courty, A., Pileni, M.P., 1999. Collective optical properties of silver nanoparticles organized in two-dimensional superlattices. *Phys. Rev. B* 59, 13350.
- Tang, D., Yuan, R., Chai, Y., 2006. Ligand-functionalized core/shell Ag@Au nanoparticles label-free amperometric immun-biosensor. *Biotechnol. Bioeng.* 94, 996–1004. doi:10.1002/bit.20922
- Tang, Y., Ouyang, M., 2007. Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering. *Nat. Mater.* 6, 754–759. doi:10.1038/nmat1982
- Thomas, M., Mühlig, S., Deckert-Gaudig, T., Rockstuhl, C., Deckert, V., Marquetand, P., 2013. Distinguishing chemical and electromagnetic enhancement in surface-enhanced Raman spectra: The case of *para*-nitrothiophenol: Distinguishing chemical and electromagnetic enhancement in surface-enhanced Raman spectra. *J. Raman Spectrosc.* 44, 1497–1505. doi:10.1002/jrs.4377
- Toshima, N., Yonezawa, T., Kushihashi, K., 1993. Polymer-protected palladium–platinum bimetallic clusters: preparation, catalytic properties and structural considerations. *J Chem Soc Faraday Trans* 89, 2537–2543. doi:10.1039/FT9938902537
- Touzalin, T., Joiret, S., Maisonhaute, E., Lucas, I.T., 2017. Complex Electron Transfer Pathway at a Microelectrode Captured by in situ Nanospectroscopy. Submitted.
- Toyota, A., Sagara, T., 2008. Particle size dependence of the charging of Au nanoparticles immobilized on a modified ITO electrode. *Electrochimica Acta* 53, 2553–2559. doi:10.1016/j.electacta.2007.10.024
- Treguer, M., de Cointet, C., Remita, H., Khatouri, J., Mostafavi, M., Amblard, J., Belloni, J., De Keyser, R., 1998. Dose rate effects on radiolytic synthesis of gold–silver bimetallic clusters in solution. *J. Phys. Chem. B* 102, 4310–4321.
- Turkevich, J., Stevenson, P.C., Hillier, J., 1951. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* 11, 55–75.
- Turney, J.E., Landry, E.S., McGaughey, A.J.H., Amon, C.H., 2009. Predicting phonon properties and thermal conductivity from anharmonic lattice dynamics calculations and molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B* 79. doi:10.1103/PhysRevB.79.064301

V

- van Schrojenstein Lantman, E.M., Deckert-Gaudig, T., Mank, A.J.G., Deckert, V., Weckhuysen, B.M., 2012. Catalytic processes monitored at the nanoscale with tip-enhanced Raman spectroscopy. *Nat. Nanotechnol.* 7, 583–586. doi:10.1038/nnano.2012.131

Venkateswarlu, K., 1941. Relative intensities of stokes and anti-stokes Raman lines in crystals. *Proc. Math. Sci.* 13, 64–67.

Verguin, 1845. *Element de chimie générale*. Charles Savy.

W

Wan, Y., Portalès, H., Goubet, N., Mermet, A., Pileni, M.-P., 2013. Impact of nanocrystallinity segregation on the growth and morphology of nanocrystal superlattices. *Nano Res.* 6, 611–618. doi:10.1007/s12274-013-0337-3

Wang, C., Yin, H., Chan, R., Peng, S., Dai, S., Sun, S., 2009. One-Pot Synthesis of Oleylamine Coated AuAg Alloy NPs and Their Catalysis for CO Oxidation. *Chem. Mater.* 21, 433–435. doi:10.1021/cm802753j

Wang, L., Kiya, A., Okuno, Y., Niidome, Y., Tamai, N., 2011. Ultrafast spectroscopy and coherent acoustic phonons of Au–Ag core–shell nanorods. *J. Chem. Phys.* 134, 054501. doi:10.1063/1.3533235

Wang, M., De Vivo, B., Lu, W., Muniz-Miranda, M., 2014. Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Detection of Nitroaromatic Pollutants in Water. *Appl. Spectrosc.* 68, 784–788. doi:10.1366/13-07428

Wang, R.L., Tam, K.Y., Compton, R.G., 1997. Applications of the channel flow cell for UV-visible spectroelectrochemical studies Part 3. Do radical cations and anions have similar diffusion coefficients to their neutral parent molecules? *J. Electroanal. Chem.* 434, 105–114.

Wang, Y.Q., Liang, W.S., Geng, C.Y., 2009. Coalescence Behavior of Gold Nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* 4, 684–688. doi:10.1007/s11671-009-9298-6

Wikander, K., Petit, C., Holmberg, K., Pileni, M.-P., 2006. Size Control and Growth Process of Alkylamine-Stabilized Platinum Nanocrystals: A Comparison between the Phase Transfer and Reverse Micelles Methods. *Langmuir* 22, 4863–4868. doi:10.1021/la060163m

Wilcoxon, J.P., Williamson, R.L., Baughman, R., 1993. Optical properties of gold colloids formed in inverse micelles. *J. Chem. Phys.* 98, 9933. doi:10.1063/1.464320

Wu, W., Njoki, P.N., Han, H., Zhao, H., Schiff, E.A., Lutz, P.S., Solomon, L., Matthews, S., Maye, M.M., 2011. Processing Core/Alloy/Shell Nanoparticles: Tunable Optical Properties and Evidence for Self-Limiting Alloy Growth. *J. Phys. Chem. C* 115, 9933–9942. doi:10.1021/jp201151m

X

Xu, Z., Lai, E., Shao-Horn, Y., Hamad-Schifferli, K., 2012. Compositional dependence of the stability of AuCu alloy nanoparticles. *Chem. Commun.* 48, 5626. doi:10.1039/c2cc31576a

Y

- Yang, L., Chen, G., Wang, J., Wang, T., Li, M., Liu, J., 2009. Sunlight-induced formation of silver-gold bimetallic nanostructures on DNA template for highly active surface enhanced Raman scattering substrates and application in TNT/tumor marker detection. *J. Mater. Chem.* 19, 6849. doi:10.1039/b909600k
- Yang, Y., Shi, J., Kawamura, G., Nogami, M., 2008. Preparation of Au–Ag, Ag–Au core–shell bimetallic nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering. *Scr. Mater.* 58, 862–865. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.01.017
- Ye, X., Chen, J., Diroll, B.T., Murray, C.B., 2013. Tunable Plasmonic Coupling in Self-Assembled Binary Nanocrystal Superlattices Studied by Correlated Optical Microspectrophotometry and Electron Microscopy. *Nano Lett.* 13, 1291–1297. doi:10.1021/nl400052w
- Yin, F., Wang, Z.W., Palmer, R.E., 2012. Formation of bimetallic nanoalloys by Au coating of size-selected Cu clusters. *J. Nanoparticle Res.* 14. doi:10.1007/s11051-012-1124-x
- Yurkin, M.A., Hoekstra, A.G., 2011. The discrete-dipole-approximation code ADDA: Capabilities and known limitations. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 112, 2234–2247. doi:10.1016/j.jqsrt.2011.01.031

Z

- Zaleski, S., Wilson, A.J., Mattei, M., Chen, X., Goubert, G., Cardinal, M.F., Willets, K.A., Van Duyne, R.P., 2016. Investigating Nanoscale Electrochemistry with Surface- and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. *Acc. Chem. Res.* 49, 2023–2030. doi:10.1021/acs.accounts.6b00327
- Zhang, B., Li, J.-F., Zhong, Q.-L., Ren, B., Tian, Z.-Q., Zou, S.-Z., 2005. Electrochemical and Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Investigation of CO and SCN⁻ Adsorbed on Au_{core}–Pt_{shell} Nanoparticles Supported on GC Electrodes. *Langmuir* 21, 7449–7455. doi:10.1021/la050004n
- Zhavnerko, G.K., Agabekov, V.E., Gallyamov, M.O., Yaminsky, I.V., Rogach, A.L., 2002. Composite Langmuir–Blodgett films of behenic acid and CdTe nanoparticles: the structure and reorganization on solid surfaces. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 202, 233–241.
- Zheng, N., Fan, J., Stucky, G.D., 2006. One-Step One-Phase Synthesis of Monodisperse Noble-Metallic Nanoparticles and Their Colloidal Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 6550–6551. doi:10.1021/ja0604717
- Zhu, B., Guo, Q., Huang, X., Wang, S., Zhang, S., Wu, S., Huang, W., 2006. Characterization and catalytic performance of TiO₂ nanotubes-supported gold and copper particles. *J. Mol. Catal. Chem.* 249, 211–217. doi:10.1016/j.molcata.2006.01.013
- Zong, C., Chen, C.-J., Zhang, M., Wu, D.-Y., Ren, B., 2015. Transient Electrochemical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: A Millisecond Time-Resolved Study of an Electrochemical Redox Process. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 11768–11774. doi:10.1021/jacs.5b07197
- Zuman, P., Fijalek, Z., Dumanovic, D., Sužnjević, D., 1992. Polarographic and electrochemical studies of some aromatic and heterocyclic nitro compounds, Part I: General mechanistic aspects. *Electroanalysis* 4, 783–794.

Annexe 1 : Microscopies électroniques à transmission et à balayage

****Microscopie électronique à transmission***

Le microscope électronique à transmission (MET) est l'équivalent électronique du microscope optique classique en mode transmission. Le premier MET a été construit en 1932 par Ruska (Prix Nobel en 1986). Un schéma d'une colonne de MET est représenté sur la Figure A1-1. Nous retrouvons les composants d'un microscope optique ou les lentilles classiques sont remplacées par des lentilles électromagnétiques.

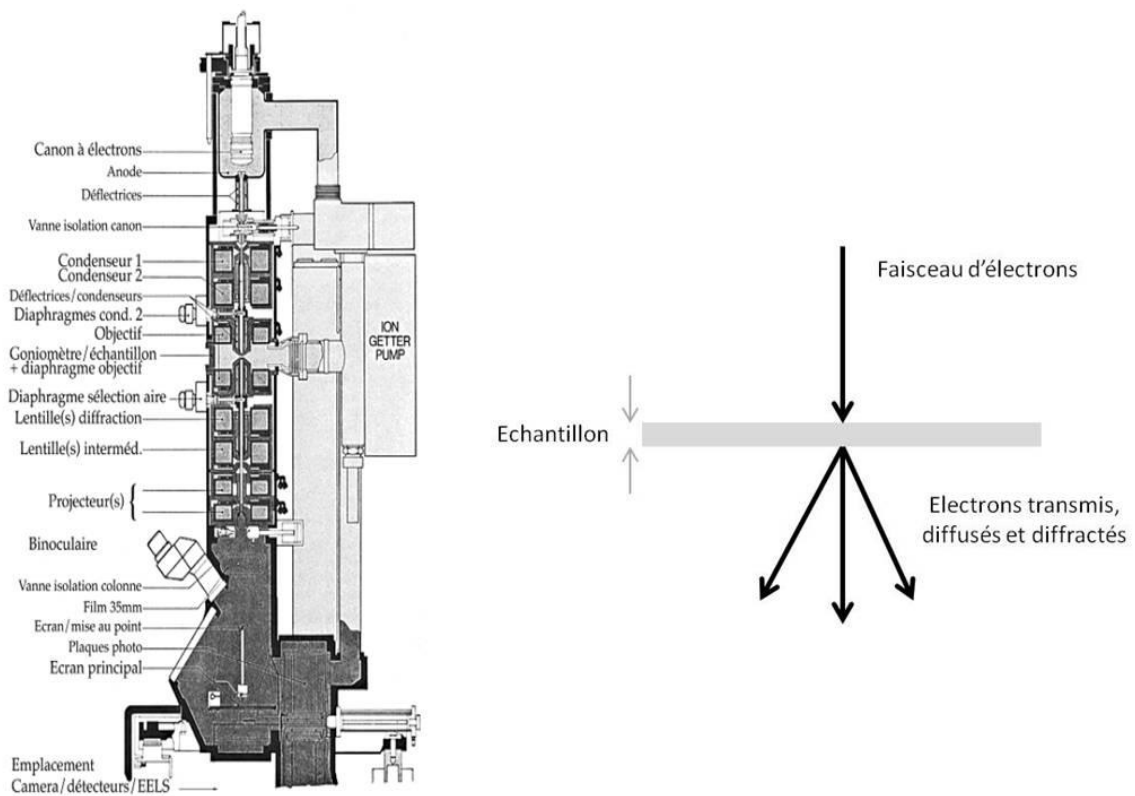


Figure A1-1 : schéma de la colonne d'un MET (à gauche) et schéma de principe simplifié d'un MET (à droite).

L'échantillon doit être « transparent » aux électrons ce qui nécessite (vue l'énergie des électrons comprise entre 10 et 200 keV) une épaisseur comprise typiquement entre 1000 et 3000 Å. En microscopie électronique en transmission, nous nous intéressons aux électrons transmis, diffusés ou diffractés par l'échantillon. Nous distinguons les électrons qui ont subi une diffusion élastique (avec conservation de l'énergie) avec les noyaux des atomes de l'échantillon, ceux qui ont subi une diffusion inélastique avec le cortège électronique des atomes de la cible et ceux qui ont subi une diffraction sur les éventuels plans cristallins de l'échantillon. Deux modes de formation d'une image sont possibles selon la position de l'écran de visualisation : le mode diffraction et le mode image (Figure A1-2)

- Diffraction électronique : elle est formée dans l'espace réciproque et est observable sur le détecteur par projection du plan de diffraction sur le plan image. Expérimentalement, il s'agit d'ajuster le plan focal de la lentille intermédiaire sur le plan image (détecteur).

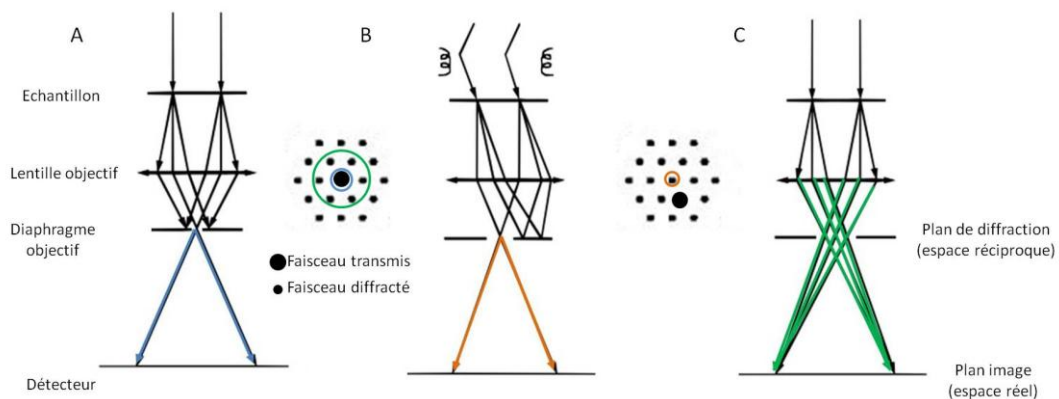


Figure A1-2 : schéma de formation des images d'un système MET conventionnel simplifié à une seule lentille avec les trajets optiques dans le cas (A) du mode en champ clair, (B) du mode en champ sombre et (C) de la haute résolution.

- Mode image en champ clair : L'échantillon considéré est cristallin et certains électrons sont diffractés sur les plans cristallins selon un angle 2θ par rapport à la direction des électrons incidents. Le diaphragme objectif laisse passer les électrons transmis qui n'ont pas subi d'interaction avec l'échantillon et arrête les électrons diffractés. Les plans de diffraction vont donc apparaître comme sombres par rapport à un fond clair. Le principe est équivalent pour des électrons diffusés selon une direction différente de la direction incidente.

- Mode image en champ sombre : Le faisceau incident d'électrons n'arrive plus en incidence normale mais avec une incidence telle que les électrons diffractés ressortent dans la direction du diaphragme objectif. Les plans de diffraction apparaissent alors clairs sur fond sombre. .
- Mode image en champ sombre conique : ce mode consiste à appliquer un mouvement de précession, à une vitesse angulaire, sur le faisceau électronique primaire incliné d'un angle. Ceci va induire un mouvement de rotation de la figure de diffraction avec pour centre l'axe optique de la colonne. En plaçant le diaphragme objectif sur le centre optique, nous faisons passer au travers l'intégralité d'un anneau d'un type de plan. De cette manière, nous obtenons un champ sombre composé de la totalité des électrons diffractés à un certain angle. L'image est accumulée pendant un certain temps de façon à obtenir un angle minimum de 360° sur l'illumination.
- Haute résolution : L'imagerie de l'échantillon est obtenue à partir de tous les faisceaux transmis et diffractés. Ceci est possible par une ouverture beaucoup plus grande du diaphragme objectif et dans certains cas sans aucun diaphragme objectif. La haute résolution provient de l'interférence des faisceaux transmis et diffractés.

***Microscopie électronique à balayage**

Le premier microscope électronique à balayage a été construit par Zworykin en 1942. Ce type d'instrument est utilisé couramment dans des domaines aussi variés que l'électronique, les sciences des matériaux et les sciences du vivant. Le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) est reporté sur la Figure A1-3.

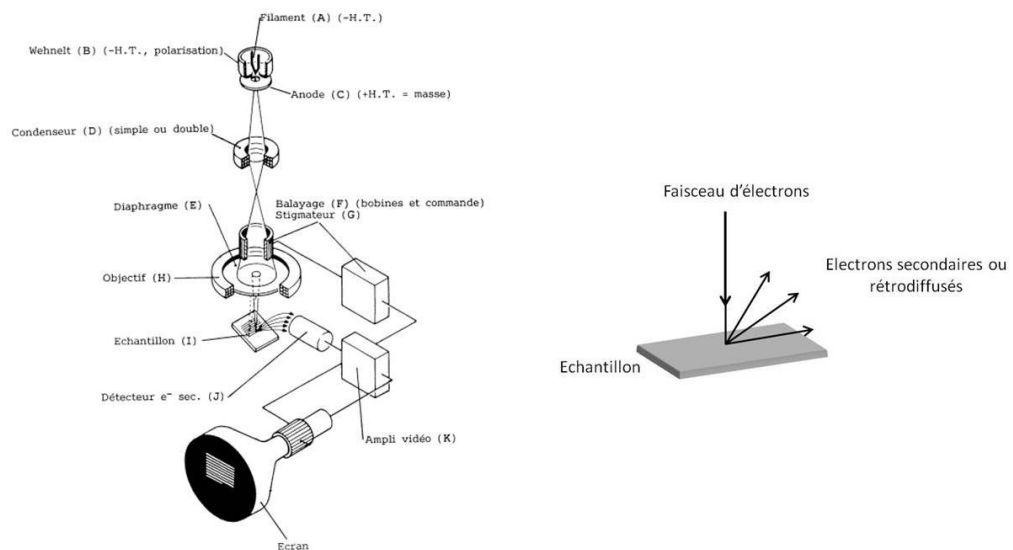


Figure A1-3 : schémas du principe du MEB.

L'image de MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal.

Le MEB est constitué d'une source d'électrons qu'un jeu de lentilles "condenseur" focalise sur un diaphragme. Une deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (15 à 200 Å). Un jeu de bobines de déflexion permet de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon. Ceci forme la sonde. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement :

- rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie
- émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon
- émission de rayons X, concurrentiellement avec les électrons Auger
- émission de photons UV-visible
- écoulement d'un courant vers la masse

Tous ces signaux peuvent servir à former une image. Le détecteur de base du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire, du matériau observé. D'autres détecteurs permettent de discriminer les électrons secondaires des électrons rétrodiffusés.

Le contraste (i.e. la variation locale de l'émission électronique) de l'image provient d'effets topographiques, chimiques et structuraux, régissant la rétrodiffusion et l'émission secondaire. Le grandissement est déterminé par le rapport entre la surface balayée sur l'échantillon (un rectangle de dimension variant entre quelques mm et une fraction de micromètres de côté) et la dimension du document final sur l'écran d'observation.

L'image en électrons secondaires se caractérise par une très bonne définition, jusqu'à des grandissements compris entre x20.000 et x50.000 en conventionnel, jusqu'à >500.000 en haute résolution, avec des résolutions latérales limites de 10 à 200 Å, suivant l'échantillon, l'appareil et les paramètres d'observation. Un montage du détecteur dans la lentille objectif permet d'éliminer la plus grande part des rétrodiffusés, et d'obtenir une image mieux définie de la surface, particulièrement à basse énergie primaire.

L'image en électrons rétrodiffusés a une résolution latérale au mieux de l'ordre de 0,1 µm. L'utilisation d'un détecteur spécialisé (à semi-conducteur ou à scintillateur) permet de faire ressortir un contraste qui est fonction du numéro atomique des éléments présents. Un élément lourd donnera un signal intense et donc une zone claire; un élément léger donnera un signal faible et donc une zone sombre, en quelque sorte une cartographie de numéro atomique. Ce mode de fonctionnement nécessite une surface plane pour minimiser le contraste dû au relief. En revanche, l'identification des éléments présents nécessite l'utilisation d'une autre méthode, typiquement la microanalyse X.

***Microscopie électronique à balayage par transmission**

Microscopie électronique à balayage par transmission ou Scanning Transmission Electron microscopy en anglais (STEM) est un outil très puissant afin d'imager les nanostructures. Le STEM fonctionne de la même manière que la microscopie électronique à balayage en formant un faisceau concentré d'électron de haute énergie (>200 kV) qui balaye la surface de l'échantillon tandis que le signal voulu est collecté afin de former une image. Cela permet d'obtenir une résolution atomique. Les échantillons, comme dans le cas du MET, doivent être de faible épaisseur et sont préparé par un dépôt sur un grille de MET conventionnel. La figure A1-4 représente les composants principaux constituant un STEM. Les électrons sont accélérés depuis la source et concentré en un point via un jeu de lentille. Afin de former l'image, il existe plusieurs types de détecteur.

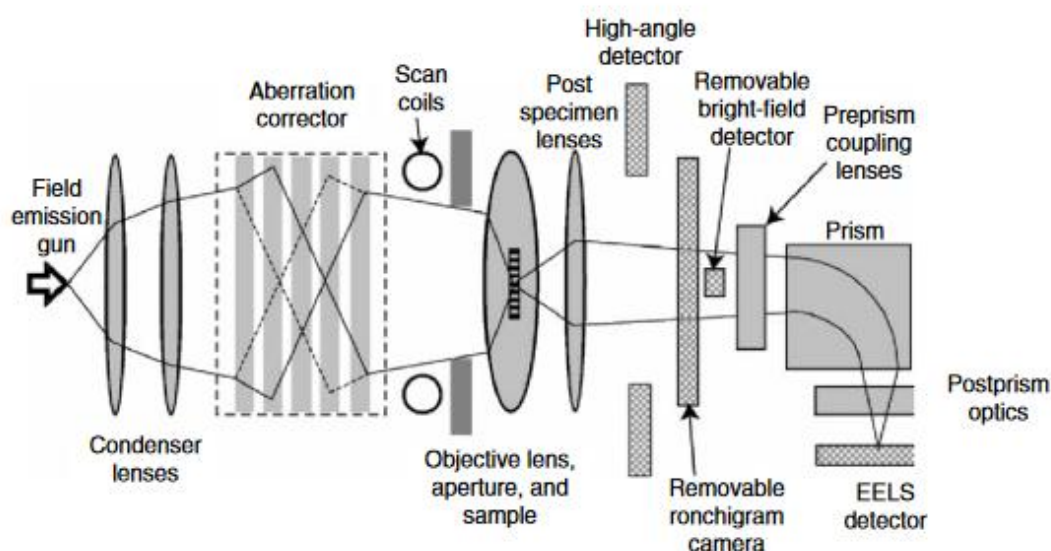


Figure A1-4 : Schéma représentant les composants principaux d'un STEM

-**Champ clair** : un détecteur à champ clair récupère les électrons en transmissions, le contraste des objets sera donc identique au MET conventionnel.

-High Angle Angular Dark Field (HAADF) : les électrons diffusés sont collectés entre deux angles limites par un détecteur annulaire (Figure A1-4 : High angle detector). Concernant le contraste des images, une participation forte de la diffusion signifie bénéficier des contrastes de diffraction. Donc seuls les effets chimiques (valeur du numéro atomique) et d'épaisseur interviennent. Le contraste des images HAADF sera donc gouverné par la nature des espèces analysées, ce type de contraste est appelée contraste en Z. Concrètement, les atomes plus lourds apparaîtront plus clair que les atomes plus légers.

Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) : un des avantages majeurs du STEM est la possibilité de récupérer signal EELS et avec simultanément l'image HAADF avec une résolution atomique. L'EELS permet d'obtenir des informations par une analyse élémentaire à partir des mesures de perte d'énergie des électrons incidents, correspondant aux transitions d'états de la couche interne avec les états non occupés disponibles. L'EELS est similaire à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie couramment utilisé en MEB mais possède la résolution atomique. Afin d'obtenir une cartographie EELS correspondant à l'image HAADF correspondantes, un spectre EELS est collecté pour chaque pixel et la cartographie est ainsi reconstituée. Un exemple de spectre EELS est présenté en figure A1-5.

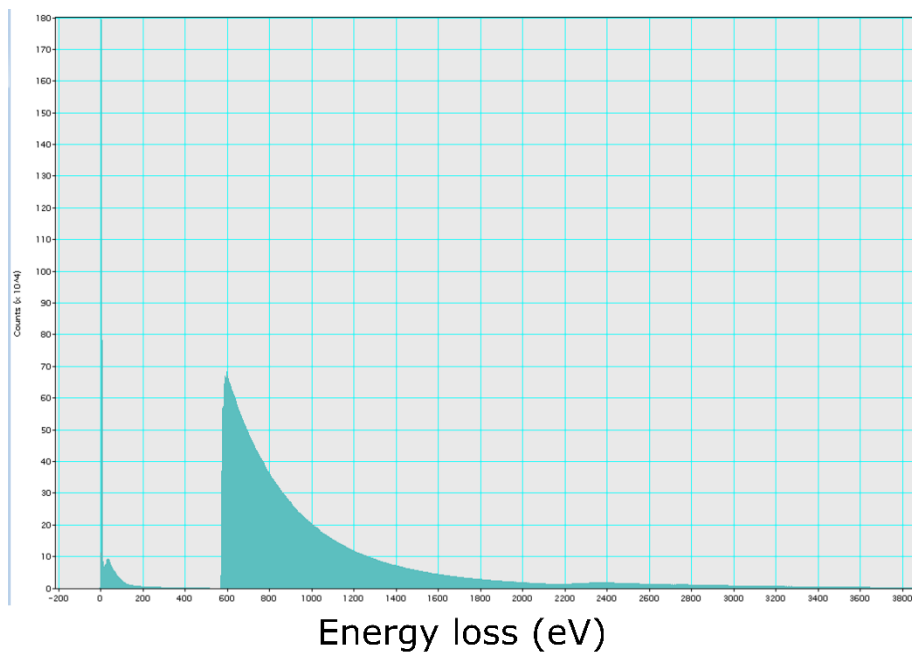


Figure A1-5 : Spectre EELS d'une couche fine d'or

Annexe 2 : Diffraction des rayons X aux petits angles en incidence rasante

L'étude de la structure cristalline des supracristaux a été menée par diffraction des rayons X. La taille des nanoparticules (entre 3,4 et 7,1 nm de diamètre) et la périodicité attendue (de l'ordre de 7 nm) des supracristaux imposent d'utiliser un montage aux petits angles ($2\theta_B < 1,4^\circ$). Cette technique permet en effet de caractériser non pas la cristallinité des nanoparticules elles-mêmes (montage aux grands angles), mais l'ordre relatif des nanoparticules au sein des supracristaux. Elle a permis de caractériser les organisations de supracristaux d'argent et de cobalt obtenues au laboratoire.

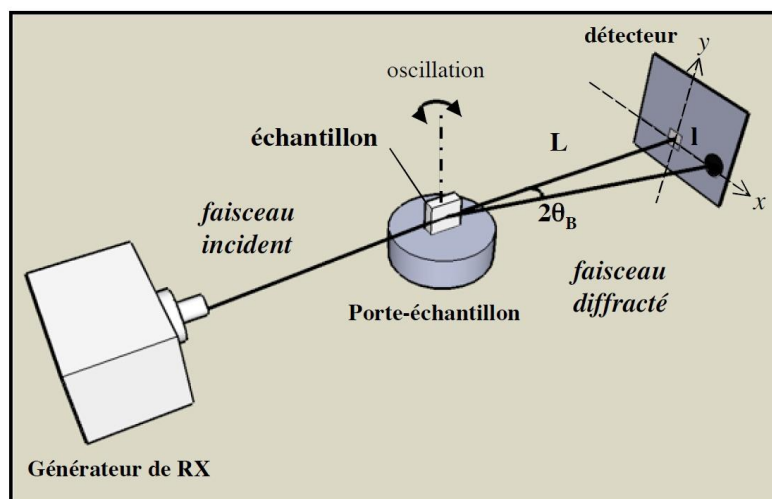


Figure A2-1 : Schéma du dispositif expérimental de diffraction des rayons X aux petits angles, en incidence rasante.

Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la Figure A2-1. Une anticathode de cuivre (50 kV, 30 mA) est utilisée pour générer un faisceau de rayons X, qui est ensuite monochromatisé ($\lambda=0,154$ nm) puis collimaté en sortie du générateur. La largeur du faisceau en sortie est de l'ordre de 0,5 mm. L'échantillon est monté sur un porte-échantillon rotatif autour de l'axe z. Une légère oscillation de l'échantillon (de 2 à 5°) permet un passage « correct » d'éventuelles réflexions de Bragg au travers de la sphère d'Ewald et donc in fine d'obtenir des diagrammes de diffraction plus complets et propres. Le faisceau diffracté passe ensuite au travers d'un tuyau à vide (vide primaire), de manière à limiter le bruit de fond dû à la diffusion de l'air. Le spectre de diffraction est finalement recueilli en sortie sur une plaque photosensible disposée perpendiculairement à l'axe du faisceau incident. Le détecteur à deux dimensions permet de fournir des informations sur l'ordre des nanoparticules dans et hors du plan du substrat, comme nous pouvons le voir sur le schéma de la Figure A2-1. Un cliché de diffraction permet ainsi de caractériser l'échantillon à différents niveaux. Tout d'abord, la simple observation du cliché permet de déterminer la nature de l'arrangement des supracristaux : amorphe ou cristallisé.

- L'échantillon de supracristaux est dit amorphe lorsque les nanoparticules ne sont pas organisées dans la structure 3D, ou lorsque la taille des domaines ordonnés est inférieure à la longueur de cohérence liée à la résolution expérimentale. Nous observons alors sur le cliché de diffraction, un anneau homogène et large dont la position permet d'évaluer une distance centre à centre entre particules premières voisines (ordre local ou à courte portée).

- L'échantillon de supracristaux est dit cristallisé lorsque des taches de diffraction ponctuelles sont observées. Un relevé précis de la position des taches permet de calculer la distance centre à centre entre nanoparticules et de caractériser la structure cristalline. Dans la plupart des cas, l'échantillon est alors constitué de domaines monocristallins qui partagent entre eux une direction cristallographique commune confondue avec la normale au plan. Nous sommes donc en présence d'une poudre uniaxe. Nous remarquons alors sur la Figure A2-2 que, hormis les taches situées en position équatoriale, toutes les taches observées correspondent à l'intersection de cercles de l'espace réciproque avec la sphère d'Ewald. Il est aisé de calculer les coordonnées de ces taches sur le diagramme de diffraction, connaissant la structure cristalline.

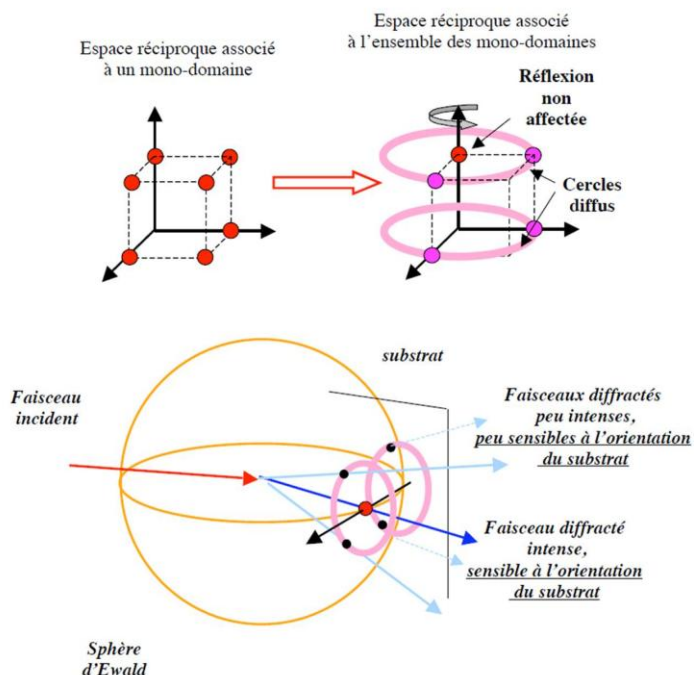


Figure A2-2 : Schémas de la diffraction des rayons X en incidence rasante sur un échantillon de monocristaux.

****Analyse d'un diffractogramme***

L'indexation des taches de diffraction d'un diffractogramme (Figures A2-3 et A2-4) permet de définir sans ambiguïté la structure cristalline des supracristaux sur l'échantillon. L'attribution des taches est faite en comparant les valeurs théoriques des coordonnées des taches dans l'espace réciproque et celles obtenues expérimentalement. Il nous faut donc calculer les valeurs de q^x et q^y , les projections du vecteur diffracté q dans l'espace réciproque.

Connaissant ces valeurs, nous pouvons ensuite calculer les valeurs des distances inter-réticulaires d_{hkl} en utilisant la relation $q = 2\pi/d_{hkl}$. Les expressions des valeurs projetées de q pour les différentes structures cristallines observées dans les supracristaux de nanoparticules sont les suivantes :

$$\text{Pour une structure cubique à faces centrées} \left\{ \begin{array}{l} q_{hkl}^x = \frac{2\pi}{D} \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2 - hk - kl - hl}{3}} \\ q_{hkl}^y = \frac{2\pi}{D} \frac{h + k + l}{\sqrt{6}} \end{array} \right.$$

$$\text{Pour une structure cubique centrée} \left\{ \begin{array}{l} q_{hkl}^x = \frac{2\pi}{D} \frac{h + k}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \\ q_{hkl}^y = \frac{2\pi}{D} \sqrt{l^2 + \frac{(h - k)^2}{2}} \sqrt{\frac{3}{2}} \end{array} \right.$$

avec D, le diamètre moyen des nanoparticules, déterminé d'après les images de MET.

La comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales des valeurs de d_{hkl} permet d'indexer les taches de diffraction observées (Tableaux A3-1 et A3-2).

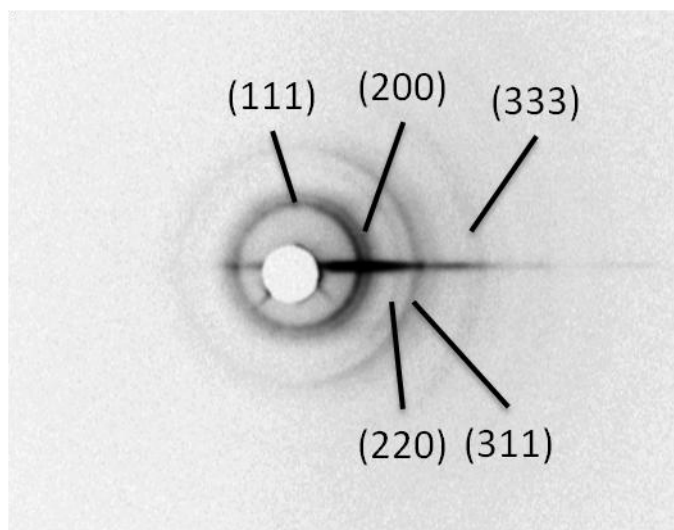


Figure A2-3 : Diffractogramme de supracristaux de nanoparticules d'or de 11,5 nm ordonnées en réseau cfc. Le dépôt a été réalisé par immersion inclinée

Indexation hkl	Distance inter-réticulaire expérimentale (nm)	Distance inter-réticulaire théorique (nm) réseau cfc
111	12.72	12.33
200	11.17	10.68
220	7.79	7.55
311	6.57	6.44
222	5.57	6.16
333	4.2	4.11

Tableau A2-1 : Comparaison entre les distances inter-réticulaires expérimentales et théoriques pour des assemblages de NPs d'or de 11,5 nm

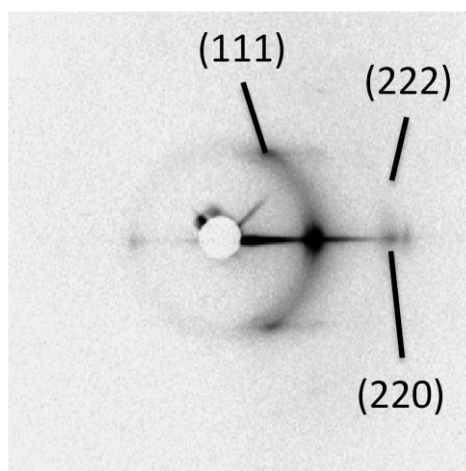


Figure A2-4 : Diffractogramme de supracristaux de nanoparticules d'argent ordonnées en réseau cfc. Le dépôt a été réalisé par immersion inclinée

Nous pouvons observer un dédoublement de l'anneau correspondant au plan (111) dû à deux populations de taille différentes.

Indexation hkl	Distance inter-réticulaire expérimentale (nm)	Distance inter-réticulaire théorique (nm) réseau cfc
111	6.38	6.3
220	3.47	3.86
222	3.17	3.15

Tableau A2-2 : Comparaison entre les distances inter-réticulaire expérimentales et théoriques pour les assemblages de NPs d'argent de 5,5 nm

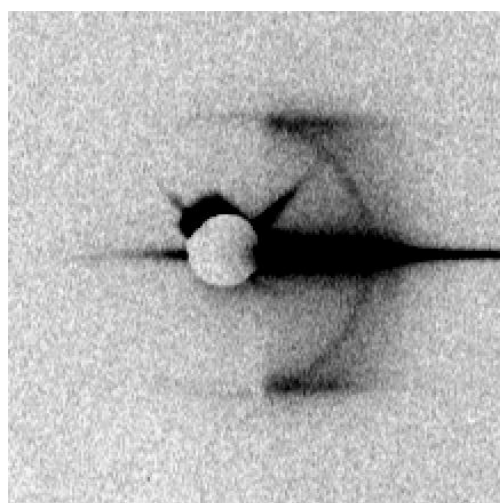


Figure A2-5 : Diffractogramme d'un dépôt par goutte d'une solution colloïdale de NPs Au@Ag de 6,7 nm sur un substrat de silicium

La figure A2-5 représente le diffractogramme d'un dépôt de goutte de NPs Au@Ag de 6,7 nm utilisé pour l'étude en Raman basse fréquence. Nous pouvons observer un diffractogramme caractéristique d'une structure cfc avec un anneau fin. Cependant, la présence de tâche indique la présence de défaut d'empilement dans les supercristaux sondés.

***Calcul de la distance bord à bord**

Nous déterminons la distance bord à bord entre les nanoparticules à partir de la distance inter-réticulaire d_{111} déterminée à l'aide du diffractogramme θ - 2θ . D'après la loi de Bragg : $d_{111} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$, avec λ la longueur d'onde du cuivre ($1,54 \text{ \AA}$).

Pour un arrangement cubique à faces centrées, la distance centre à centre, notée d_{cc} , entre les nanoparticules est donnée par : $d_{cc} = d_{111} \sqrt{3/2}$.

Connaissant la distance centre à centre (d_{cc}) et le diamètre moyen des nanoparticules (D), déterminé par MET, nous déduisons la distance bord à bord (d_{BB}) de la façon suivante : $d_{BB} = d_{cc} - D$.

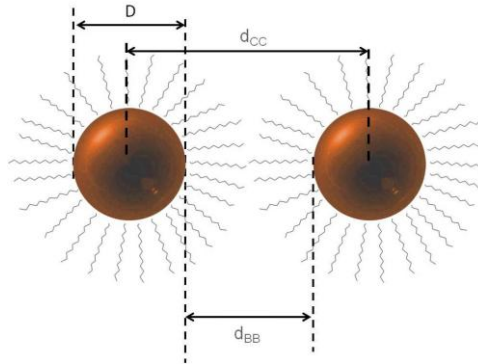


Figure A2-5 : Schéma représentatif des différentes distances caractéristiques dans les organisations de nanoparticules d'argent : D est le diamètre des nanoparticules d'argent, d_{BB} est la distance bord à bord et d_{cc} est la distance centre à centre des cœurs métalliques.

Annexe 3 : Chapitre II

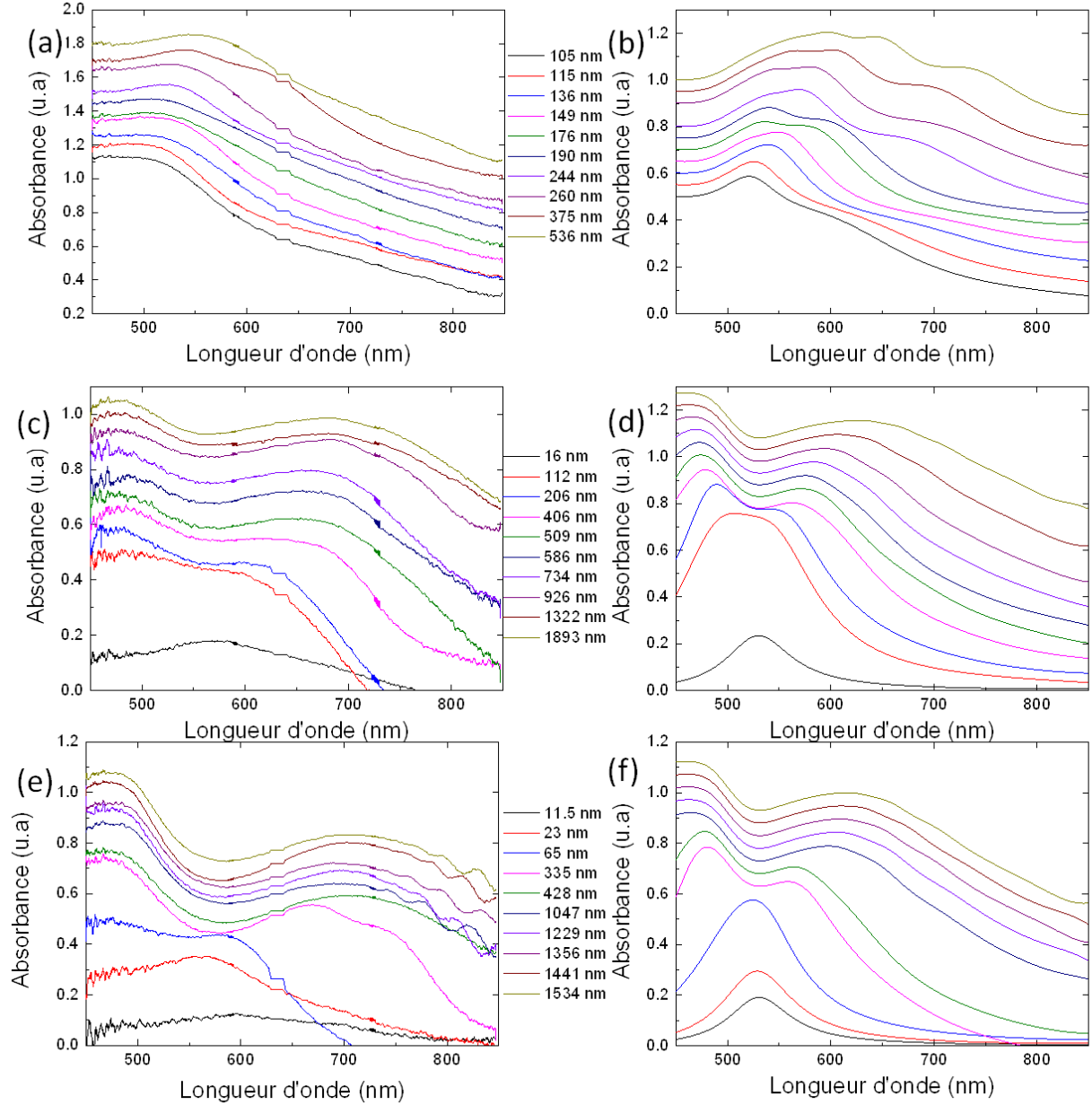


Figure A3-1 : Spectres d'absorbance expérimentaux et simulés ($450 < \lambda < 850$ nm) de supercristaux individuels de différentes épaisseur constitués de NPs de (a, b) $C_{12}SAg_{5nm}$, (c, d) $C_{12}SAu_{5nm}$ et $C_{18}NAu_{11nm}$ (e, f). Les épaisseurs étudiées sont différentes pour les supercristaux d'or et d'argent.

Cette annexe présente les cartographies Raman réalisées sur des supercristaux fonctionnalisés par du 4-NTP. Les différentes cartographies sont réalisées sur une bande spécifique:

- Vibration d'élongation C-S
- Vibration d'élongation C-C aromatiques
- Vibration d'élongation symétrique du groupement NO_2
- Vibration d'élongation des C=C aromatiques

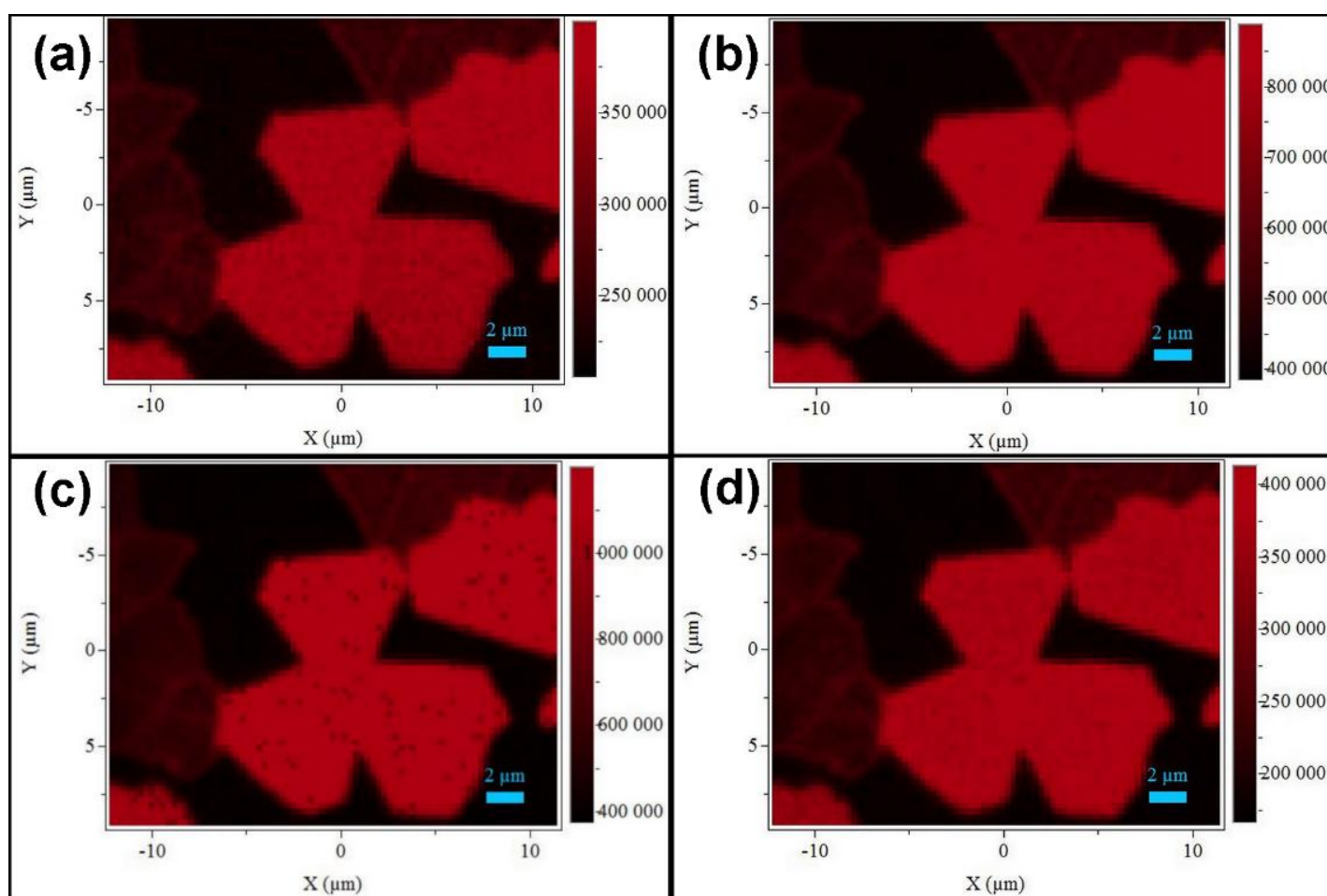


Figure A3-2 : cartographie Raman de supracristaux d'or de $\{\text{SC}_{12}\text{Au}_{5.5\text{nm}}\}$ fonctionnalisés par le 4-nitrothiophénol. $\lambda=633\text{ nm}$. (a) vibration d'élongation C-S. (b) vibration d'élongation des C-C aromatiques. (c) vibration d'élongation symétrique du groupement NO_2 , (d) vibration d'élongation des C=C aromatiques

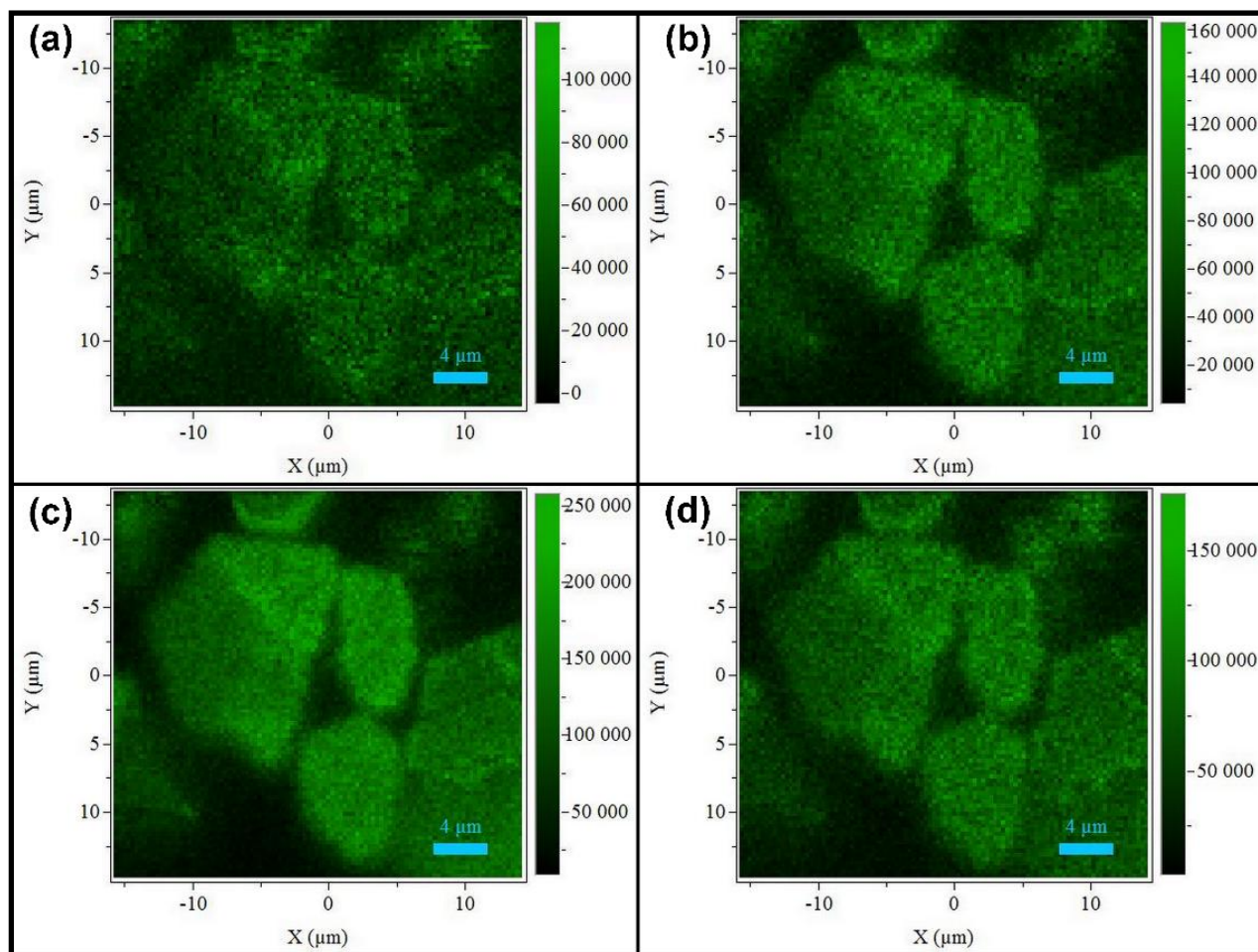


Figure A3-3 : cartographie Raman de supracristaux d'or de $\{SC_{12}Au_{5.5nm}\}$ fonctionnalisés par le 4-nitrothiophénol. $\lambda=532$ nm. (a) vibration d'élongation C-S. (b) vibration d'élongation des C-C aromatiques. (c) vibration d'élongation symétrique du groupement NO_2 . (d) vibration d'élongation des C=C aromatiques.

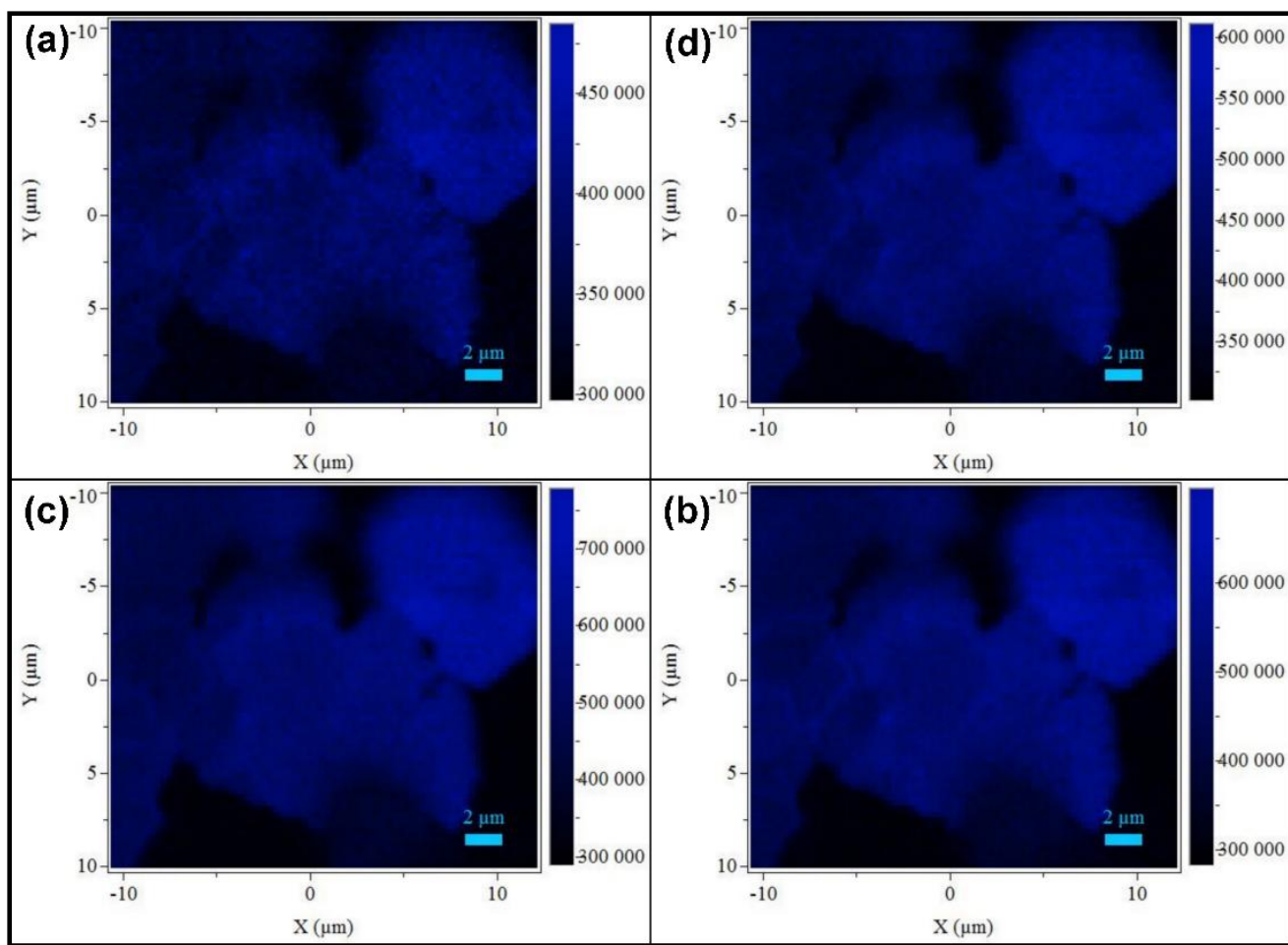


Figure A3-4 : cartographie Raman de supracristaux d'or de $\{SC_{12}Au_{5.5nm}\}$ fonctionnalisés par le 4-nitrothiophénol. $\lambda=473$ nm. (a) vibration d'élongation C-S. (b) vibration d'élongation des C-C aromatiques. (c) vibration d'élongation symétrique du groupement NO_2 . (d) vibration d'élongation des C=C aromatiques.

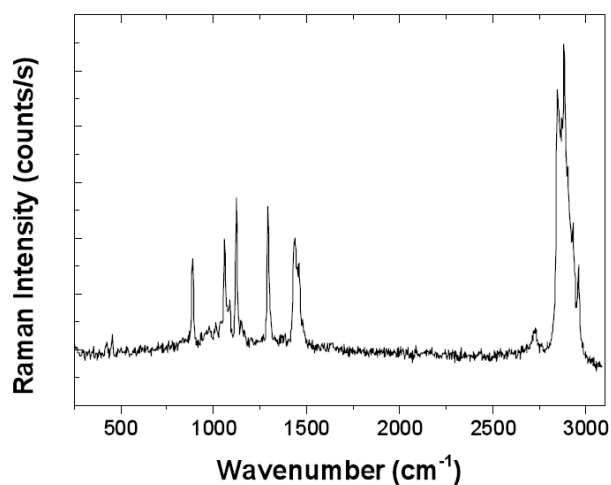


Figure A3-5: Spectre Raman de la dodecylamine pure pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm.

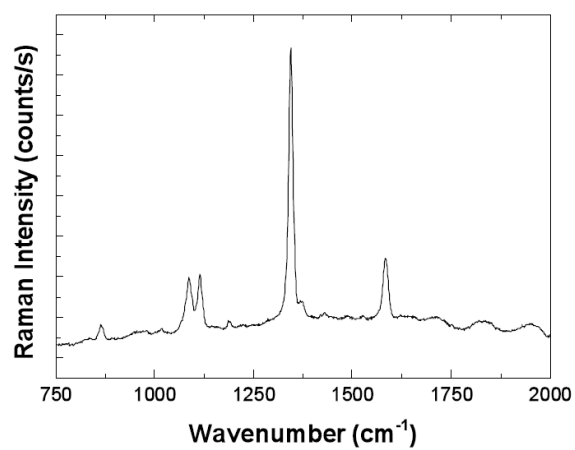


Figure A3-6: Spectre Raman du 4-nitrothiophenol pur avec une longueur d'onde d'excitation de 532 nm.

Annexe 4 : Liste des produits

Produit	Formule	MM (g.mol ⁻¹)	Fournisseur	Référence
Chloro(triphenylphosphine)or(I)	AuClPPh ₃	494.71	Sigma-Aldrich	254037
Acide chloraurique (III) trihydraté	HAuCl ₄ .3H ₂ O	393.83	Sigma-Aldrich	G4022
Nitrate d'argent	AgNO ₃	169.87	AnalaR NORMAPUR	21572.235
Chlorure de cuivre(II) dihydraté	CuCl ₂ .2H ₂ O	170.48	Sigma-Aldrich	307483
TertButyl Amine Borane	(CH ₃) ₃ CNH ₂ .BH ₃	86.97	Strem Chemicals	05-0101
Dodecanethiol	C ₁₂ H ₂₆ S	202.4	Sigma-Aldrich	471364
Dodecylamine	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NH ₂	185.35	Sigma-Aldrich	325163
Acide oléique	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.46	Sigma-Aldrich	364525
Triphenylphosphine	PPh ₃	262.29	Sigma-Aldrich	93092
Oleylamine	C ₁₈ H ₃₇ N	267.50	Acros Organics	12954

Organisations de nanoparticules de métaux nobles : application à la spectroscopie Raman exaltée de surface et à l'électrochimie

Résumé : Les nanoparticules (NPs) métalliques ont fait l'objet d'un intérêt important ces dernières années dans des domaines variés tels que la santé, l'environnement ou l'électronique. Dans cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'application de NPs de métaux nobles mono ou bimétalliques dans le domaine de la plasmonique. Pour cela, nous avons synthétisé par voie organométallique des nanoparticules monométalliques d'or, d'argent et de cuivre d'une taille comprise entre 5 et 11 nm et caractérisées par une distribution en taille étroite. Après dépôt sur un substrat solide, elles s'organisent ainsi spontanément à 3D formant des supercristaux individuels. Nous avons étudié les propriétés optiques de ces supercristaux, en mesurant leurs spectres d'absorbances en fonction de leur épaisseur et de la nature des nanoparticules. Nous avons ensuite montré que ces supercristaux pouvaient être utilisés comme substrats SERS. La taille moyenne des nanoparticules étant beaucoup plus petites que celles reportées dans la littérature, ces substrats présentent un plus grand nombre de points chauds. On observe de plus un signal uniforme et reproductible d'un supercristal à l'autre. Les spectres Raman des ligands (alkanethiols ou alkylamines) ont été enregistrés et des facteurs d'exaltations entre 10^3 et 10^4 ont été calculés. Après vérification par électroreflectance de la stabilité des NPs sur une large gamme de potentiels, nous avons couplé le SERS à l'électrochimie en utilisant comme électrode une monocouche ordonnée de NPs d'or. Les taux de couvertures pour deux molécules différentes adsorbées sur les NPs ont été ainsi calculés. De plus nous avons pu suivre et confirmer la formation des espèces au cours des réactions d'oxydoréduction des molécules adsorbées en surface par SERS. Finalement nous avons synthétisé des NPs cœur-coquille Au@Ag, Ag@Au et d'alliage Cu-Au en utilisant comme germes les nanoparticules d'or, d'argent et de cuivre. Les structures et compositions chimiques de ces particules ont été étudiées. Leurs spectres optiques ont été mesurés par spectroscopie UV-Visible et simulés par calcul DDA (Discrete Dipole Approximation). Ils confirment la formation soit de structures cœur-coquille soit d'alliage. Par spectroscopie Raman basse fréquence, pour les NPs Au@Ag, nous montrons un couplage entre le cœur et la coquille en accord avec un modèle core shell développé dans la littérature. Pour les nanoparticules Cu-Au, le signal Raman basse fréquence est en accord avec la formation d'un alliage.

Mots clés : nanoparticules, synthèse organométallique, germination, métaux nobles, coeur-coquille, alliages, plasmonique, supercristaux, SERS, électrochimie

Nobles metals nanoparticles organizations: application to Surface-Enhanced Raman spectroscopy and electrochemistry

Abstract: Metallic nanoparticles (NPs) have been subjected to a growing interest these last years in various domains such as healthcare, environment or electronics. In this thesis, we were particularly interested in the application of NPs mono or bimetallic made of noble metals in plasmonic domain. In this way, we synthesized by organometallic route, monometallic NPs of gold, silver and copper with a diameter ranging from 5 to 11 nm and characterized by a narrow polydispersity. After deposition on a solid substrate, they organized themselves spontaneously in 3D forming individual supercrystals. We studied the optical properties of these supercrystals, by measuring their absorbance spectra in function of their thicknesses and the nature of the NPs. Then, we showed that these supercrystals can be used as SERS substrates. The mean diameter of the NPs is way smaller than the ones reported in the literature. These substrates display a uniform and reproducible signal from a supercrystal to another. The Raman spectra of coating agent (alkanethiols or alkylamines) have been collected and enhancement factor ranging from 10^3 to 10^4 have been calculated. After verification by electroreflectance of NPs stability over a wide potential range, we coupled SERS with electrochemistry by using a monolayer of organized gold NPs as an electrode. Coverage rates for two different molecules adsorbed on the NPs have been calculated. Moreover, we could follow and confirm the species formation during the oxydoreduction reactions of the adsorbed molecules by SERS. Finally, we synthesized core-shell NPs Au@Ag, Ag@Au and alloy NPs Cu-Au by using gold, silver and copper NPs as seeds. Their structures and chemical compositions have been studied. Their optical spectra have been measured by UV-Visible spectroscopy and simulated by DDA (Discrete Dipole Approximation). They confirmed the core-shell and alloy structures. By low frequency Raman spectroscopy, for the Au@Ag NPs, we showed a coupling between the core and the shell in accordance with the core-shell model developed in the literature. For the Cu-Au NPs, low-frequency Raman signal is in agreement with the formation of an alloy.

Key words: nanoparticles, noble metals, surface plasmon, supercrystals, SERS, electrochemistry, optical properties, core-shell