MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU FACULTÉ DES SCIENCES DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

Filière : Physique Spécialité : Nanophysique

Présenté par : Thinhinane BENNOUR

Thème

Modélisation des propriétés optiques de nanoparticules métalliques en milieu fluide : application à la conversion photo-thermique.

Devant le jury d'examen composé de :

MITICHEMoh DjerdjerProfesseurU. M. M. T. O.PrésidentDJOUDERMadjidMaître de Conférences AU. M. M. T. O.ExaminateurLAMROUSOmarProfesseurU. M. M. T. O.Rapporteur

Soutenu publiquement le : 12/07/2018

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Je tiens à remercier son directeur le Pr. Hamid BOUZAR ainsi que tous les membres du laboratoire, chercheurs et ingénieurs, particulièrement ceux de l'équipe n° 3 pour leur aide et leur bienvaillance.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de stage le Pr.Omar LAMROUS pour le bon suivi de mon travail, son encouragement, sa disponibilité et son aide judicieux tout au long de ce travail.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers le doctorant Ilyes MITICHE ainsi que mon camarade de master Lyes MESBAHI pour m'avoir beaucoup aidé lors de la réalisation de ce travail et je leur souhaite le meilleur pour la suite.

Je remercie chaleureusement tous les professeurs de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou qui ont contribué à ma formation tout au long de ces années d'études.

Je souhaite aussi exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit.

Mes remerciements vont aussi, à mes camarades et amis Salima, Melissa, Lynda, Samira ,Somia, Ahcene, Leila et Zina avec lesquels j'ai partagé les meilleurs moments durant mon cursus, aussi les moments difficiles, qu'ils m'ont aidé à surmonter. Aussi un grand merci aux doctorants qui nous ont guidé et orienté tout au long de notre stage en particulier Zahia, Omar, Sabrina, Macilia et Anis.

Mes sincères remerciements à tous les membres de ma famille en particulier mes parents envers lesquels ma gratitude est incommensurable, ma soeur, mes frères, pour leur soutien et leur aide tout au long de mes études.

Résumé

Cette étude est une contribution à l'optimisation des caractéristiques de nanoparticules (NPs) métalliques supportant une résonance plasmon et pouvant concentrer l'énergie lumineuse de façon à créer une nanosource thermique pour un échauffement optimal de nanofluides recherché dans certains dispositifs solaires. En réalisant des simulations numériques à l'aide de la méthode dite approximation dipolaire discrète (DDA), nous tentons d'évaluer l'influence des différents paramètres de NPs (taille, nature, morphologie, concentration) sur l'énergie absorbée et la génération de chaleur dans les nanofluides.

Mots clés : Plasmon, Nanoparticules métalliques, Nanofluide, Méthode DDA, Absorption, Thermoplasmonique.

Abstract

This study is a contribution to the optimization of the characteristics of metal nanoparticles (NPs) supporting a plasmon resonance and able of concentrating light energy to built a thermal nanosource for the optimal heating of nanofluids useful in solar devices. By performing numerical simulations using the so-called discrete dipolar approximation method (DDA), we try to evaluate the influence of different NP parameters (size, nature, morphology, concentration) on the absorbed energy and the heat generation in nanofluids.

Key words : Plasmon, Metallic nanoparticles, Nanofluid, DDA Method, Absorption, Thermoplasmonic

Table des matières

Ta	able o	des figures	vii
Li	ste d	les tableaux	ix
In	trod	uction générale	1
1	$G\acute{e}n$	néralités	3
	1.1	Réponse optique des métaux à l'état massif	3
	1.2	Plasmon	4
		1.2.1 Plasmon de volume	4
		1.2.2 Plasmon de surface délocalisé	5
		1.2.3 Plasmon de surface localisé	5
		1.2.4 Absorption, diffusion, extinction	5
		1.2.5 Sections efficaces	5
	1.3	État de polarisation	5
	1.4	Approximation quasi statique (modèle dipolaire)	6
		1.4.1 Nanosphère	6
		1.4.2 Nanoellipsoïde quasi-statique	7
	1.5	Théorie de Mie : Particule sphérique (modèle multipolaire)	7
2	Sim	nulation de la réponse optique des NPs métalliques	9
	2.1	Approximation dipolaire discrète	9
		2.1.1 Historique et développement	10
		2.1.2 Hypothèses et principe de l'approximation dipolaire discrète	10
		2.1.2.1 Sections efficaces	11
		2.1.3 Validité et limitation de l'approximation dipolaire discrète	11
	2.2	Configuration du code DDSCAT	12
		2.2.1 Modèle de polarisabilité :	12
		2.2.2 Méthode de calcul utilisée	13
		2.2.2.1 Méthode du Gradient Complexe Conjugué (CCG)	13
		2.2.2.2 Méthode de la Transformée de Fourier Rapide(FFT) \ldots	13
		2.2.3 Erreur tolérante	13
		2.2.4 Applications	13

	2.3	Résult	ats des simultations	14
		2.3.1	Test de validité de l'approximation dipolaire disctrète	14
		2.3.2	Effet de la morphologie	14
		2.3.3	Effet de la taille	16
		2.3.4	Irradiance et énergie absorbée	16
		2.3.5	Effet de la concentration	17
		2.3.6	Energie absorbée par le NF	17
3	Infl	luence d	des différents paramètres sur la conversion photo – thermique	19
	3.1	Influer	nce du métal	19
	3.2	Etude	de l'absorption	20
		3.2.1	Influence de la morphologie	20
		3.2.2	Influence de AR	20
		3.2.3	Influence de la polarisation ou l'orientation des NPs	23
		3.2.4	Influence de la taille	24
		3.2.5	Spectre solaire	24
		3.2.6	Absorbance	24
			3.2.6.1 Absorption de l'eau	25
			3.2.6.2 L'absorption du NF	25
		3.2.7	Influence de la concentration	26
		3.2.8	Optimisation de l'absorption	27
	3.3	Conver	rsion photo-thermique	27
		3.3.1	Mise en équation de la conversion photo-thermique	27
			3.3.1.1 Calcul de la température	28
			3.3.1.2 Influence de la taille de la NP sur la température	29
Co	onclu	sion g	énérale	31
Bi	bliog	graphie		33

Table des figures

1.1	Schéma des différentes transitions électroniques dans le cas des métaux nobles	4
1.2	Représentation de la distribution des charges dans une NP oscillant sous l'effet du champ	
	$\acute{e}lectrique \ dans \ l'approximation \ quasi- \ statique \ [10].$	6
1.3	Représentation de la distribution non uniforme des charges dans une NP oscillant sous	
	l'influence du champ électrique dans le cas du mode multipolaire [10]	7
2.1	$Représentation\ tridimensionnelle\ de\ la\ discrétisation\ spatiale\ affinée\ à\ 33059\ dipoles\ [13]$.	9
2.2	Calculs de Mie et de la DDA des spectres d'extinction pour une NP d'or sphérique de 20 $$	
	nm de diamétre.	14
2.3	Schémas du nanoellipsoïde (a) et du nanobâtonnet (b) $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	14
2.4	Efficacité d'absorption pour différents AR ainsi que l'albedo pour une nanoellipsoïde. $\ .$.	15
2.5	Efficacité d'absorption pour différents AR ainsi que l'albedo pour un $nanob \hat{a} tonnet. \ . \ .$	15
2.6	Relation linéaire entre la position de la résonance et AR pour une nanoellipsoïde (a) et un nanobâtonnet (b).	15
2.7	Spectres d'absorption pour une nanoellipsoïde (a) et nanobâtonnet (b) d'or pour $AR=3$.	16
2.8	Irradiance solaire et absorbance du NF pour différents AR (a) nanoellipsoïde (b) nanobâ-	
	tonnet.	17
2.9	Irradiance solaire et absorption du NF pour différentes concentrations et $AR=3$ (a) na-	
	noellipsoïde (b) nanobâtonnet	17
3.1	Spectres d'absorption de métaux pour une nanoellipsoïde (a) et un nanobâtonnet (b) $\ . \ .$	20
3.2	Spectres d'absorption pour différentes morphologies de NP d'Ag	20
3.3	Spectres d'absorption pour une nanoellipsoïde en (a) et nanobâtonnet en (b) pour différents	
	AR (c)partie imaginaire de la fonction dielectrique de l'Ag et le spectre d'absorption de	
	nanobâtonnet (AR=5). Albedo pour différents AR (d) nanoellipsoïde (e) nanobâtonnet $\ .$	21
3.4	Cartographie en champ proche optique des nanobâtonnets en $Ag: (a)-(b)\lambda = 360nm, (c)-(d)$	
	$\lambda = 445nm, \ (e)-(f) \ \lambda = 705nm. $	22
3.5	Cartographie en champ proche optique des nanoellipsoïdes en Ag : (a)-(b) $\lambda = 360nm$, (c)-	
	$(d), \ \lambda = 630nm. \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots $	23
3.6	Spectres d'absorption de nanoellipsoïde d'Ag orientées suivant x, y et z	23
3.7	Efficacité d'absorption pour une nanoellipsoïde (a) et un nanobâtonnet (b) pour différents	
	rayons effectifs.	24
3.8	Spectre d'irradiance solaire [23] \ldots	24

3.9	Coefficient d'absorption de l'eau pure en (a) et son absorption en (b) $\ldots \ldots \ldots \ldots$	25
3.10	Irradiance solaire et absorption du NF à base de nanoellipsoïds en (a) et nanobâtonnets en	
	(b) pour différents AR	26
3.11	Irradiance solaire et absorption de NF pour des nanoellipsoïdes (a) et nanobâtonnets (b)	
	pour différentes concentrations.	26

Liste des tableaux

$2.1 \\ 2.2$	Énergie solaire absorbée par les nanoellipsoïdes Énergie solaire absorbée par les nanobâtonnets	18 18
3.1	Énergie solaire absorbée par l'eau sans NPS et par les NFs avec des NPS nanoellipsoïdes	
	et nanobâtonnets de AR variable.	26
3.2	Énergie solaire absorbée par chacun des trois NFs considérés	27
3.3	Augmentation de la température d'une NP soumise à une irradiance solaire focalisée par	
	une lentille pour différents AR.	28
3.4	Augmentation de la température d'une NP de différentes tailles soumise à une l'irradiance	
	solaire focalisée par une lentille	29

Introduction générale

Les particules de dimensions nanométriques connaissent une utilisation de plus en plus croissante dans la recherche en nanoscience. Dans ce domaine, la plasmonique donnant un moyen inédit pour contrôler la lumière, occupe une place particulière dans divers secteurs comme la médecine, la micro-électronique, l'éclairage. Elle utilise l'interaction entre la lumière et les nanostructures métalliques qui révèlent des propriétés physiques différentes de celles du matériau massif. L'oscillation collective des électrons de la nanostructure métallique donne naissance à un phénomène de résonance plasmon, qui se caractérise par une exaltation locale de l'énergie électromagnétique. La résonance plasmon, l'absorption et la diffusion de la lumière peuvent être contrôlées par l'intermédiaire de la morphologie, la taille, la composition et le milieu environnant de ces nanostructures. La capacité de génération de chaleur de ces dernières, a conduit récemment au développement de la thermoplasmonique qui a pour objet la conversion de l'énergie lumineuse en énergie thermique, qui ouvre de nombreuses applications pour lesquelles l'effet recherché n'est autre qu'un échauffement maximal. L'optimisation de la conversion énergie lumineuse - énergie thermique à l'échelle du nanomètre est un enjeu crucial pour la conception de nanosources optothermiques. L'objectif de cette étude s'inscrit dans ce contexte et vise plus spécifiquement à examiner l'impact des nanoparticules (NPs) métalliques sur les propriétés opto-thermiques de nanofluides (NFs) en vue d'apporter, au moins partiellement, un élément de réponse aux problèmes d'optimisation thermique comme dans les distillateurs solaires.

Ce mémoire aborde cette problématique en s'articulant autour de trois chapitres : Dans le premier chapitre, nous présentons des éléments de base de la réponse optique des nanostructures métalliques résultant du phénomène résonance plasmon.

Dans le deuxième chapitre, nous recherchons les propriétés optiques des NPs métalliques en réalisant des simulations numériques via la méthode DDA (Discret Dipole Approximation). Ainsi, dans un premier temps, nous décrivons son principe, son mode de fonctionnement à travers le code DDSCAT 7.3. Dans un second temps, nous vérifions notre bonne prise en main de ce code à travers des comparaisons de nos résultats avec ceux de la littérature. L'influence de la morphologie et de la taille des NPs sur la réponse optique est discutée.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous évaluons l'absorption du rayonnement solaire par les NPs contenues dans un fluide. Une étude paramétrique considérant la morphologie, la taille et la concentration des NPs est présentée. Enfin, à partir d'un modèle analytique, nous tentons d'aborder la conversion thermique de l'énergie électromagnétique absorbée par une NP métallique.



Généralités

Introduction

La suspension de nanoparticules (NPs) dans un liquide est souvent appelé nanofluide (NF), selon la terminologie introduite par Choi en 1995 [1]. Les NPs métalliques, semiconductrices ou d'oxydes métalliques supportant une résonance plasmon, sont idéales pour créer une nanosource thermique susceptible d'assurer un échauffement optimal du NF. L'intêret principal est de contrôler les propriétés de la résonance plasmon par l'intermédiaire de la mophologie, la taille, la composition, et de l'environnement des NPs en suspention dans le fluide.

Dans ce contexe, ce premier chapitre est dédié à la présentation théorique des propriétés optiques des métaux nobles, et des éléments de la plasmonique qui serviront à la compréhension des phénoménes physiques recherchés dans ce mémoire. Nous nous concentrons sur la réponse optique des NPs dans le cas de l'approximation dipolaire et de la théorie de Mie en explicitant les sections efficaces d'absorption, d'extinction et de diffusion résultant du phénoméne plasmon.

1.1 Réponse optique des métaux à l'état massif

La propagation d'une onde électromagnétique (OEM) dans un milieu considéré est bien décrite dans le cadre classique par les équations de Maxwell données ci-dessous :

$$\vec{\nabla}.\vec{D} = \rho_{libre} \tag{1.1}$$

$$\vec{\nabla}.\vec{B} = 0 \tag{1.2}$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{1.3}$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \overrightarrow{j}_{libre} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \tag{1.4}$$

Où \overrightarrow{E} représente le champ électrique, \overrightarrow{H} le champ magnétique, \overrightarrow{D} le déplacement électrique, \overrightarrow{B} l'induction magnétique, ρ_{libre} est la densité de charges libres et $\overrightarrow{j}_{libre}$ est le vecteur densité courant. Ces relations sont complétées par les relations constitutives suivantes :

$$\overrightarrow{D} = \varepsilon(\omega)\overrightarrow{E} = \varepsilon_0 \widetilde{\varepsilon} \overrightarrow{E}$$
(1.5)

$$\overrightarrow{B} = \mu \overrightarrow{H} = \mu_0 \mu_r \overrightarrow{H} \tag{1.6}$$

Avec ε_0 et $\tilde{\varepsilon}$ représentent la permittivité du vide et la permittivité relative. μ_0 et μ_r sont la perméabilité du vide et la perméabilité relative.

Le paramètre physique qui décrit la réponse optique d'un matériau soumis à une OEM est la fontion diélectrique $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ donnée par :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) + \varepsilon''(\omega)$$
 (1.7)

Où ε' est la partie réelle qui représente l'aspect propagatif de l'onde dans le milieu et ε'' représente la partie imaginaire qui traduit les pertes par absorption dans le métal. Les données expérimentales des permittivités diélectriques utilisées dans ce travail sont celles de Palik [2] et celles répertoriées sur le site https ://refractiveindex.info.

Dans le cas des métaux, il existe deux contributions à la permittivité, celle des transitions électroniques intrabandes de la bande de conduction et celle des transitions interberbandes intervenant entre les électrons de la bande de valence et la bande de conduction [3] (voir 1.1).



Figure 1.1: Schéma des différentes transitions électroniques dans le cas des métaux nobles

1.2 Plasmon

Un plasmon est une oscillation collective d'un gaz d'électrons, qui peut être assimiler à une quasi-particule ou un quantum d'oscillations. Ces plasmons peuvent être excités en volume, en surface ou à l'interface métal/diélectrique.

1.2.1 Plasmon de volume

C'est une oscillation collective du gaz d'électrons à la pulsation ω_p appelée fréquence plasma d'expression [4] :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}} \tag{1.8}$$

Où n est la densité des électrons, e la charge de l'électron , m sa masse et ε_0 est la permittivité du vide.

1.2.2 Plasmon de surface délocalisé

La présence d'interface métal-diélectrique éclairée par une OEM peut donner naissance à une oscillation collective des électrons à l'interface. Ce phénomène est appelé plasmon de surface délocalisé [5].

1.2.3 Plasmon de surface localisé

Pour des NPs métalliques, l'excitation plasmon provoque un déplacement du barycentre des charges négatives par rapport à celui du noyau ce qui induit un champ dépolarisant qui s'oppose au champ incident, de là s'ensuit un mouvement oscillatoire de charges libres à la surface de la NP [5]. Ces oscillations appellées plasmons de surface localisés (LSPR en anglais) dépendent fortement de la taille, de la forme, de la nature du métal qui compose la NP et de la matrice qui l'entoure. Les NPs présentent généralement plus qu'un mode plasmon. Le nombre de ces modes augmente en fonction de la taille de la NP. La condition de résonance pour les modes multipolaires est donnée par [6] :

$$l\varepsilon_m(\omega_l) + (l+1)\varepsilon_D(\omega_l) = 0 \tag{1.9}$$

Où ω_l est la pulsation de résonance du l^{ème} mode qui est donnée par :

$$\omega_l = \omega_p \sqrt{\frac{l}{l + (l+1)\varepsilon_D}} \tag{1.10}$$

1.2.4 Absorption, diffusion, extinction

L'interaction OEM-NP est caractérisée par deux phénomènes principaux : l'absorption qui est le stockage de l'énergie par la NP et la diffusion qui est la redistribution de l'énergie non absorbée. Par définition, la somme de ces deux quantités représente l'énergie transmise appelée extinction [7].

1.2.5 Sections efficaces

La diffusion et l'absorption sont communément caractérisées par leurs sections efficaces réspectives C_{sca} et C_{abs} . Elles désignent respectivement le rapport des puissances diffusée et absorbée par la NP sur l'intensité du l'OEM incidente. La section efficace d'extinction est donnée par $C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}$ [7].

1.3 État de polarisation

Le plan de diffusion est le plan formé par la droite qui porte le vecteur d'onde incident passant par la NP et les vecteurs d'ondes diffusés passant par le détecteur. L'état de polarisation est défini comme étant la décomposition de ce champ suivant le plan de diffusion, soit parallèle ou perpendiculaire à ce plan. L'état de polarisation du champ diffusé et incident est donné via la matrice de diffusion [8] :

$$\begin{bmatrix} E_{par} \\ E_{per} \end{bmatrix}_{sca} = \frac{\exp -ik(r-z)}{-ikr} \begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{par} \\ E_{per} \end{bmatrix}_0$$
(1.11)

sont les composantes du champ électrique diffusé et $\begin{bmatrix} E_{par} \\ E_{per} \end{bmatrix}_0$ celles du champ incident.

Approximation quasi statique (modèle dipolaire) 1.4

L'étude de l'interaction entre une NP avec une OEM peut se faire par l'approximation quasi statique (approximation dipolaire) dans le cas où les dimentions de la NP sont suffisamant petites devant la longueur d'onde d'excitation (généralement $< \frac{\lambda}{10}$). Dans ce cas, la NP est considérée comme un dipôle électrique soumis à un champ électrostatique E_0 [9]. Le potentiel peut être déterminé par l'équation de Laplace $\Delta \Phi = 0$ et le champ est déterminé par $\overrightarrow{E} = -\overrightarrow{\nabla} \overline{\Phi}$.



Figure 1.2: Représentation de la distribution des charges dans une NP oscillant sous l'effet du champ électrique dans l'approximation quasi-statique [10].

1.4.1Nanosphère

Pour une NP de forme sphérique de volume V et de rayon a, le potentiel extérieur peut s'écrire :

$$\Phi_{ext} = -E_0 r \cos\theta + \frac{\mathbf{Pr}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_D r^3} \tag{1.12}$$

Par définition, le moment dipolaire induit [9] est :

$$\mathbf{P} = 3V\varepsilon_0\varepsilon_D \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_D}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_D} \mathbf{E_0}$$
(1.13)

Où ε_0 , ε_m et ε_D sont respectivement les constantes diélectriques du vide, de la NP et du mileu diélectrique.

La polarisabilité de Clausius Mossotti s'écrit alors :

$$\alpha^{CM} = 3V \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_D}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_D} = 3V\xi \tag{1.14}$$

La fréquence de résonance est obtenue pour une polarisabilité maximale correspondant à $\varepsilon_m + 2\varepsilon_D = 0.$

Les sections efficaces peuvent s'écrire [5]:

$$C_{ext}(\omega) = \frac{18V\pi\varepsilon_D^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon' + 2\varepsilon_D)^2 + \varepsilon''^2}$$
(1.15)

$$C_{sca}(\omega) = \frac{144V^2 \pi^4 \varepsilon_D^2}{\lambda^4} \frac{(\varepsilon' - \varepsilon_D)^2 + \varepsilon''^2}{(\varepsilon' + 2\varepsilon_D)^2 + \varepsilon''^2}$$
(1.16)

Le rapport des deux sections efficaces varie comme le rapport de volume de la NP sur la longueur d'onde au cube.

$$\frac{C_{sca}}{C_{ext}} \propto \frac{V}{\lambda^3} \tag{1.17}$$

Ainsi, pour des NPs de petites dimensions, la diffusion est négligeable et l'extinction est largement dominée par l'absorption ($C_{ext} \approx C_{abs}$).

1.4.2 Nanoellipsoïde quasi-statique

La section efficace d'extinction est donnée par [11] :

$$C_{ext} \approx C_{abs} = \frac{2V\pi\varepsilon_D^{3/2}}{L_i\lambda} \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon' + \frac{1-L_i}{L_i}\varepsilon_D)^2 + \varepsilon''^2}$$
(1.18)

Avec L_i est le facteur géométrique (ou facteur dépolarisant) le long de l'axe de polarisation i.

Lorsque la taille de la NP devient supérieure à quelques dizaines de nanomètres, la diffusion n'est plus négligeable devant l'absorption et l'extinction est due aux deux contributions (absorption et diffusion). Dans ce cas, l'approximation quasi-statique n'est plus valable, le champ EM ne peut plus être considéré constant dans la NP, et donc la théorie de Mie est appliquée.



Figure 1.3: Représentation de la distribution non uniforme des charges dans une NP oscillant sous l'influence du champ électrique dans le cas du mode multipolaire [10].

1.5 Théorie de Mie : Particule sphérique (modèle multipolaire)

Le principe de cette théorie est de calculer pour une particule sphérique, homogéne, isotrope et non magnétique le champ diffusé et absorbé. Ce calcul est basé sur la résolution des équations de Maxwell en coordonnées sphériques. Les solutions sont données sous forme d'une série d'harmoniques, tels que l'ordre 1 correspond au mode dipolaire, l'orde 2 au mode quadripolaire et les ordres supérieurs à des modes multipolaires, et le nombre de modes augmente avec la taille. Le calcul des sections efficaces de diffusion et d'extinction par cette théorie est donné par [10] :

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1)Re(a_L + b_L)$$
(1.19)

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1)Re(|a_L|^2 + |b_L|^2)$$
(1.20)

Avec;

$$a_L = \frac{m\varphi_L(mx).\varphi'_L(x) - \varphi_L(x).\varphi'_L(mx)}{m\varphi_L(mx).\theta'_L(x) - \theta_L(x).\varphi'_L(mx)}$$
(1.21)

$$b_L = \frac{\varphi_L(mx).\varphi'_L(x) - m\varphi_L(x).\varphi'_L(mx)}{\varphi_L(mx).\theta'_L(x) - m\theta_L(x).\varphi'_L(mx)}$$
(1.22)

k est le vecteur d'onde de l'OEM dans le diélectrique et x = k * R est le paramètre de taille, φ_L et θ_L sont les fonctions de Bessel-Riccatti où m désigne le rapport entre l'indice de réfraction du métal et celui du diélectrique.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés optiques des NPs métaliques dans le cadre de l'approximation dipolaire et de la théorie de Mie. L'effet plasmon est traité avant d'abordé dans le chapitre suivant le contrôle des propriétés de la résonance plasmon des NPs dans un fluide par l'intermédiaire de leurs morphologies, leurs tailles et leurs compositions.



Simulation de la réponse optique des NPs métalliques

Introduction

Ce chapitre traite de la simulation numérique de l'influence des différents paramètres sur les propriétés des NPs métalliques. Nous tenterons de comparer les performances optiques d'un ensemble de NPs différentes par la composition, la forme et la taille. Dans un premier temps, nous présenterons la méthode dite approximation dipolaire discrète (DDA en anglais) utilisée pour nos simulations à travers le code DDSCAT 7.3. Afin de valider cette méthode, une comparaison des résultats avec ceux de Mie sera exposé pour une NP sphérique. En approfondissement, dans un second temps, nous confronterons nos résultats à ceux de la littérature [12]. Enfin, une étude paramétrique sera présentée pour tenter d'optimiser l'application souhaitée à savoir la conversion photo-thermique.

2.1 Approximation dipolaire discrète

Étant donné que la théorie de Mie ne s'applique qu'aux objets sphériques, nous avons choisi la DDA pour décrire les NPs de morphologie quelconque. Son principe consiste à discrétiser une cible continue en un ensemble de petits dipôles ponctuels en interaction mutuelle(voir figure 2.1). Il s'agit donc de résoudre les équations de Maxwell de l'ensemble des dipôles couplés considérés.



Figure 2.1: Représentation tridimensionnelle de la discrétisation spatiale affinée à 33059 dipoles [13]

2.1.1 Historique et développement

Le problème posé est celui du calcul des propriétés de diffusion et d'absorption des cibles de géométrie quelconque. Des solutions exactes des équations de Maxwell ne sont connues que pour des objets de géométrie particulière telles que des sphères, des sphéroïdes ou des cylindres infinis. Par conséquent, des méthodes numériques et des approximations sont requises pour décrire les phénomènes optiques des objets de diverses formes. La DDA est l'une de ces méthodes dont l'idée de base a été introduite par DoVoe (1964-1965) [14] pour l'étude de la diffusion de la lumière par des agrégats moléculaires de taille petite par rapport à la longueur d'onde. En 1973, Purcell et Pennyparcher [15] ont amélioré la DDA en incluant les effets de retard pour l'étude de grains de poussières interstellaires. Cette méthode a connu ensuite de nombreux développements, notamment la prise en compte de la réaction radiative (action du champ EM rayonné par le dipôle i sur lui même), de la transformation de Fourier rapide et les polarisabilités induites. Ces développements sont considérés dans le code fortran open source DDSCAT proposé par Draine et ses collaborateurs. En résumé, la DDA consiste à approximer la cible comme un milieu continu représenté par un réseau de points finis qui acquièrent des moments dipolaires en réponse au champ électrique local. Les dipôles créés interagissent entre eux par l'intermédiaire de leurs champs électriques. Le milieu cible est donc remplacé par un réseau de N dipôles repérés par leurs positions et leurs polarisabilités. La DDA est d'autant plus précise que le nombre de dipôles N est grand ou d'autant plus que la distance entre dipôles est petite. Cependant, lorsque N est choisi grand, le temps de calcul devient prohibitif. Aussi, pour garder une bonne précision, la dimension minimale du réseau doit être supérieure ou égale à la distance entre dipôles et l'indice de réfraction de la cible ne doit pas être très grand.

2.1.2 Hypothèses et principe de l'approximation dipolaire discrète

Le problème de diffusion EM doit être résolu pour un réseau de dipôles ponctuels caractérisés par une polarisabilité α_j avec (j = 1, ...N), situés à la position r_j , et une polarisation $P_j = \alpha_j E_j$ où E_j est le champ électrique en r_j induit par l'onde incidente $E_{inc} = E_0 \exp(ikr - i\omega t)$ et la contribution des (N - 1) autres dipôles [16].

$$E_j = E_{inc,j} - \sum_{k \neq j} A_{jk} P_k \tag{2.1}$$

Où $-A_{jk}P_k$ est le champ électrique en rj dû au dipôle P_k à la position r_k . Chaque élément A_{jk} est une matrice 3X3.

$$A_{jk}P_{k} = \frac{exp(ik\mathbf{r}_{jk})}{\mathbf{r}_{jk}^{3}} \times \left\{ k^{2}\mathbf{r}_{jk} \times (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{P}_{k}) + \frac{(1-ik\mathbf{r}_{jk})}{\mathbf{r}_{jk}^{2}} \times \left[\mathbf{r}_{jk}^{2}\mathbf{P}_{k} - 3\mathbf{r}_{jk}(\mathbf{r}_{jk}.\mathbf{P}_{k})\right] \right\} (j \neq k)$$

$$(2.2)$$

Avec $k \equiv \omega/c$; $r_{jk} \equiv |r_j - r_k|$.

Pour trouver la polarisation P_j qui satisfait le système de 3N équations linéaires et complexes, il suffit de résoudre l'equation suivante :

$$\sum_{j=1}^{N} A_{jk} P_k = E_{inc,j}$$
(2.3)

On définit le vecteur $\tilde{P} = (P_1, \dots, P_N)$ et $\tilde{E}_{inc} = (E_{inc}, \dots, E_{incN})$ et la matrice A qui est $3N \times 3N$ symètrique avec $\tilde{A}_{3j-l,3k-m} = (\tilde{A}_{jk})_{3-l,3-m}$, donc le problème est reduit à 1 seule équation matricielle :

$$\widetilde{A}\widetilde{P} = \widetilde{E}_{inc} \tag{2.4}$$

Cette équation se résout en utilisant une méthode directe ou itérative.

2.1.2.1 Sections efficaces

Extinction :

Une fois la valeur de la polarisation P_j déterminée, le calcul de la section efficace d'extinction est donné par [16] :

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{j=1}^{N} Im(E^*_{inc,j}.P_j)$$
(2.5)

Absorption :

La section efficace d'absorption s'obtient par la somme de toutes les énergies dissipées dans chaque dipôle [16] :

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{j=1}^{N} \left\{ Im \left[\mathbf{P}_{\mathbf{j}} \cdot (\alpha_j^{-1})^* \mathbf{P}_j^* \right] - \frac{2}{3} k^3 |\mathbf{P}_j|^2 \right\}$$
(2.6)

Diffusion :

La section efficace de diffusion est obtenue initialement par la différence entre l'extinction et l'absorption $C_{sca} = C_{ext} - C_{abs}$. Comme on peut la calculer directement en déterminant la puissance radiative des dipôles oscillants [16] :

$$C_{sca} = \frac{k^4}{|E_0|^2} \int d\Omega \left| \sum_{i=1}^N \left[\mathbf{P}_j - \hat{\mathbf{n}}(\hat{\mathbf{n}}.\mathbf{P}_j) \right] \exp(-ik\hat{\mathbf{n}}.\mathbf{r}_j) \right|^2$$
(2.7)

2.1.3 Validité et limitation de l'approximation dipolaire discrète

Comme il a été dit plus haut, la DDA consiste à discrétiser le diffuseur en éléments de volume assimilables à des dipôles. Ceci est vrai, si et seulement si tous les points de l'élément de volume sont excités avec la même amplitude (voir l'équation 2.8) et la même phase (voir l'équation 2.9).

$$\exp(\frac{-4\pi\kappa_1 d}{\lambda_0}) \approx 1 \qquad soit \qquad \frac{4\pi\kappa_1 d}{\lambda_0} \ll 1 \tag{2.8}$$

$$kd = \frac{2\pi md}{\lambda_0} \ll 2\pi \tag{2.9}$$

Les deux conditions précédentes peuvent être réunies par cette condition 2.10

$$\mid m \mid kd < 1 \tag{2.10}$$

 κ_1 est la partie imaginaire de l'indice de réfraction m de la NP, k est le vecteur d'onde incident, d est la taille de élément de volume (la taille de dipôle) et λ_0 est la longueur d'onde de l'onde incidente [8].

Cette dernière équation impose une taille maximale aux éléments de volume résultant de la discrétisation spatiale et un nombre minimum de dipôles afin que les résultats puissent être fiables. L'efficacité de cette approche dépend de l'espacement entre dipôles et du nombre de dipôles utilisés pour répliquer l'objet diffusant.

2.2 Configuration du code DDSCAT

Le code décompose l'objet en petits dipôles cubiques de taille d, avec $V = Nd^3$ où V est le volume de l'objet et N est le nombre de dipôles. La taille de l'objet est carcterisée par le rayon effectif $aeff = (\frac{3V}{4\pi})^{1/3}$ qui est le rayon d'une sphère de volume égal au volume de l'objet.

On définit le paramètre de taille $x = ka_{eff} = \frac{2\pi a_{eff}}{\lambda}$, ce paramètre est relié à N et m |kd| par la relation :

$$x = \frac{2\pi a_{eff}}{\lambda} = \frac{62.04}{|m|} \left(\frac{N}{10^6}\right)^{1/3} |m| \, kd \tag{2.11}$$

Le rayon effectif s'écrit alors :

$$a_{eff} = 9.873. \frac{\lambda}{|m|} \left(\frac{N}{10^6}\right) \tag{2.12}$$

Données en entrée nécessaires à l'exécution du code de calcul DDSCAT 7.3 :

- L'arrête de chaque élément du volume cubique
- Le rayon effectif
- La longueur d'onde
- L'indice complexe du milieu et celui de la NP
- Le vecteur unitaire portant la direction de l'éclairement incident
- Le modèle de polarisabilité (voir 2.2.1)
- Le choix de la méthode de résolution CCG et FFT (voir 2.2.2)

2.2.1 Modèle de polarisabilité :

Le code DDSCAT.7.3 inclut différents types de polarisabilités qui sont toutes basées sur la polarisabilité LDR (relation de dispersion de réseau (voir l'équation 2.13) [17]). Dans notre cas, nous avons utilisé la GKDLDR donnée par Gutkowicz-Krusin et Draine B. T [18].

$$\alpha^{LDR} \approx \frac{\alpha^{CM}}{1 + (\alpha^{CM}/d^3)[(b1 + m^2b_2 + m^2b_3S)(kd)^2 - (2/3)i(kd)^3]}$$
(2.13)

Avec :

$$b_1 = -1.891531 \quad b_2 = 0.1648469$$

$$b_3 = -1.7700004 \quad S = \sum_{j=1}^3 (\hat{a}_j \hat{e}_j)^2$$
(2.14)

Où \hat{a} et \hat{e} sont les vecteurs unitaires qui définissent la direction d'incidence et l'état de polarisation et α^{CM} est la polarisabilité de Clausius-Mossotti (voir 1.14).

2.2.2Méthode de calcul utilisée

2.2.2.1Méthode du Gradient Complexe Conjugué (CCG)

La méthode du gradient conjugué est un algorithme qui résout les systèmes d'équations linéaires dont la matrice est symétrique [19]. Cette méthode itérative CCG est plus rapide que les méthodes directes lorsque N est grand. Pour résoudre l'équation 2.3, nous avons utilisé l'algorithme PBCGS2 (Algorithme Biconjugate Gradiant Stabilisation [20, 21]).

2.2.2.2Méthode de la Transformée de Fourier Rapide(FFT)

C'est un algorithme de calcul de la transformée de Fourier discrète (TFD) dont la complexcité varie en O(NlnN) au lieu de $O(N^2)$, ce qui rend le temps de calcul 100 fois plus rapide que la TFD. Il est utilisé pour surmonter la charge de calcul dans la méthode CCG qui consiste principalement en des multiplications matrice-vecteur de la forme $A.\nu$, qui sont essentiellement des circonvolutions de sorte que les méthodes FFT peuvent être utilisées pour évaluer les opérations $A.\nu$ avec un temps de calcul réduit [17]. Pour le choix de l'algorithme FFT, nous avons utilisé le GPFAFT dévelloppé par Clive Temperton [22].

2.2.3Erreur tolérante

L'erreur tolérante est calculée par la relation suivante [21] :

$$\frac{|A^+AP - A^+E|}{|A^+E|} < h \tag{2.15}$$

Nous avons pris $h = 10^{-5}$ dans nos calculs

Une fois que le champ EM diffusé est évalué, le code de calcul DDASCAT 7.3 donne en sortie les quantités suivantes [21] :

- Efficacité d'absorption : Qabs = Cabs/(πa²eff) avec Cabs la section efficace d'absorption.
 Efficacité de diffusion : Qsca = Csca/(πa²eff) avec Csca la section efficace de diffusion.
- Efficacité de déphasage Qpha, défini pour un déphasage (en radians) d'une onde plane après propagation d'une distance L.
- Efficacité d'extinction Qext = Qsca + Qabs.
- La matrice intensité de diffusion 4×4 Mueller Sij décrivant les propriétés de diffusion complètes de la cible pour les directions de diffusion spécifiées par l'utilisateur.
- Efficacité du vecteur force de radiation Qrad.
- Efficacité du Vecteur de couple de radiation.

2.2.4Applications

Le code DDSCAT 7.3 est destiné à être un outil polyvalent adapté à une grande variété d'applications, telles que les plasmas complexes, les aérosols atmosphériques, les cellules sanguines, les micro-organismes marins et les réseaux de nanostructures [21]. Ce programme est écrit en fortran 90 sous forme modulaire, permettant des modifications simples à réaliser.

2.3 Résultats des simultations

2.3.1 Test de validité de l'approximation dipolaire disctrète

Les spectres d'extinctions calculés par la théorie de Mie et la DDA pour une NP d'or sphérique de rayon 20 nm sont montrés sur la figure 2.2. Nous remarquons que les deux spectres ont la même allure et présentent un pic de résonance à la même longueur d'onde. Les petites différences entre les deux spectres trouvent leurs explications dans le nombre de dipôles choisi autrement dit, de la distance entre dipôles qui est dans ce cas (DDA) de 0.5 nm.



Figure 2.2: Calculs de Mie et de la DDA des spectres d'extinction pour une NP d'or sphérique de 20 nm de diamétre.

2.3.2 Effet de la morphologie

Afin de montrer l'influence de la morphologie sur les propriétés plasmoniques des NPs métaliques, nous avons considéré des NPs ellipsoïdales et bâtonnets en modifiant la morphologie (rapport d'aspect (AR)¹) de NPs sphériques d'or de 20 nm de diamètre (voir figure 2.3). Sur la figure 2.4a, nous constatons que lorsque AR augmente, l'absorption de l'ellipsoïde augmente et décale sa résonance vers les grandes longueurs d'ondes. Cette tendance est plus marquée pour le nanobâtonnet (voir figure 2.5a).



Figure 2.3: Schémas du nanoellipsoïde (a) et du nanobâtonnet (b)

1. rapport d'aspect AR =a/b pour l'ellipsoide et AR=h/d pour le nanobâtonnet



Figure 2.4: Efficacité d'absorption pour différents AR ainsi que l'albedo pour une nanoellipsoïde.



Figure 2.5: Efficacité d'absorption pour différents AR ainsi que l'albedo pour un nanobâtonnet.

Les figures 2.4b et 2.5b représentent l'albedo 2 en fonction de la longueur d'onde de la nanoellipsoïde et du nanobâtonnet, respectivement, montrant que la valeur d'albedo reste inférieure à 6% et ce quelque soit AR considéré. Il en résulte que l'absorption domine la diffusion pour des tailles de NPs trés faibles.

Les figures 2.6a et 2.6b représentent respectivement, la position de la longueur d'onde de résonance pour la nanoellipsoïde et le nanobâtonnet, en fonction de AR. Une dépendance linéaire est mise en evidence.



Figure 2.6: Relation linéaire entre la position de la résonance et AR pour une nanoellipsoïde (a) et un nanobâtonnet (b).

^{2.} Albedo : le rapport entre l'efficacité de diffusion et d'extinction

2.3.3 Effet de la taille

L'intérêt aussi est de contrôler les propriétés de la résonance plasmon des NPs par l'intermédiaire de leur taille. La figure 2.7 décrit l'effet de la taille de NPs, montrant le coefficient d'absorption de la NP ellipsoïdale et nanobâtonnet, de AR=3 et pour différentes tailles (d=10, 20,30 nm). Nous pouvons constater que pour la NP ellipsoïde d'or, la position de la résonance plasmon reste inchangée en fonction du diamètre d. Cependant pour le nanobâtonnet, la résonance est sujette à un faible déplacement vers le rouge. Étant dans le cas dipolaire (d \leq 30 nm), le volume considéré de la NP n'influe pratiquement pas sur la position de la résonance.



Figure 2.7: Spectres d'absorption pour une nanoellipsoïde (a) et nanobâtonnet (b) d'or pour AR=3.

2.3.4 Irradiance et énergie absorbée

Une NP métallique absorbe l'énergie incidente de manière directe et par couplage résonnant avec les modes plasmons puis relaxe cette énergie dans le milieu environnant de manière radiative et non radiative. Pour le calcul de l'énergie solaire absorbée par le NF, nous avons utilisé la relation 2.16 qui donne l'absorption du rayonnement solaire par le NF, E_{λ} désigne l'irradiance solaire, $k_{e\lambda}$ est le coefficient d'absorption du NF et A est l'absorbance du NF (voir chapitre3) [12].

$$E_A = \int E_{\lambda} A d\lambda \qquad avec \qquad A = (1 - e^{-k_{e\lambda}L}) \tag{2.16}$$

Les figures 2.8a et 2.8b montrent l'irradiance solaire et l'absorption du NF pour différentes valeurs de AR (AR = 1, 2, 3, 4, 5) et pour deux morphologies différentes (ellipsoïde et nanobâtonnet, respectivement). Nous pouvons constater que l'absorption du NF dépend fortement de AR, en augmentant ce dernier, la résonnace se décale vers les grandes longueurs d'ondes.



Figure 2.8: Irradiance solaire et absorbance du NF pour différents AR (a) nanoellipsoïde (b) nanobâtonnet.

2.3.5 Effet de la concentration

Les figures 2.9a et 2.9b montrent le spectre de l'irradiance solaire et de l'absorption du NF pour AR=3 et pour différentes valeurs de la concentrations du NF, pour deux morphologies différentes (ellipsoïde et bâtonnet respectivement). Nous pouvons constater que l'augmentation de la concentration peut conduire à une augmentation importante de l'absorption du NF.



Figure 2.9: Irradiance solaire et absorption du NF pour différentes concentrations et AR=3 (a) nanoellipsoïde (b) nanobâtonnet.

2.3.6 Energie absorbée par le NF

Pour calculer l'énergie absorbée par le NF, nous avons estimé l'integrale de l'absorbption donnée par 2.16. Les tables 2.1 et 2.2 récapitulent respectivement, l'énergie absorbée par les NFs constitués par les nanoellipsoïdes et les nanobâtonnets de concentration égale à 0.0003%, de rayon effectif = 20 nm, et ce pour différentes valeurs de AR. On remarque que l'énergie absorbée depend de AR, elle est d'autant plus importante que la NP est allongée.

Nanollipsoïde	AR=1	AR=2	AR=3	AR=4	AR=5
L'énergie absorbée (W/m^2)	275.62	441.04	481.17	461.59	474.49

Table 2.1: Énergie solaire absorbée par les nanoellipsoïdes

Nanobâtonnets	AR=1	AR=2	AR=3	AR=4	AR=5
L'énergie absorbée (W/m^2)	390.39	458.33	479.22	502.35	494.37

 Table 2.2: Énergie solaire absorbée par les nanobâtonnets

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le problème de la diffusion et d'absorption de la lumière par des NPs de morphologie différentes. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode DDA via le code DDSCAT 7.3. Nous avons été amenés à nous familiariser avec les principes de base de cette méthode en indiquant ses limites et son domaine d'application. Dans une première partie, nous avons comparé les résultats de la DDA à ceux de Mie pour une NP sphérique afin de s'assurer de la bonne prise en main du code de calcul DDSCAT 7.3. Dans la deuxième partie, nous avons étudié et déterminé les spectres optiques de NPs métalliques de différentes morphologies. Une étude paramétrique (effet de taille, effet de AR, effet de la concentration) a été conduite afin d'optimiser les propriétés d'absorption des NFs, en vue d'améliorer l'efficacité thermique des dispositifs solaires. Chapitre 6

Influence des différents paramètres sur la conversion photo – thermique

Introduction

Ce chapitre est scindé en deux parties. La première est dédiée à l'étude de l'absorption de la lumière solaire par des NPs métalliques plongées dans un fluide (eau d'indice de réfraction 1.33). Pour améliorer leur efficacité d'absorption dans la zone spectrale du rayonnement solaire, une étude paramétrique montrant les effets de la morphologie, de la taille, de la nature de métal et de la concentration des NPs sur l'intensité de la resonance plasmon mais aussi sur l'absorption de l'énergie électromagnétique est présentée. La deuxième partie traite de la conversion de l'énergie lumineuse absorbée en énergie thermique, en considérant un modèle analytique simplifié rapporté à une NP isolée.

3.1 Influence du métal

Le choix du métal est important car les constantes diélectriques influent fortement sur la réponse optique du matériau. Pour montrer l'influence du métal, nous avons simulé les spectres d'absorption pour une catégorie de matériaux métalliques (Au, Ag, Al, Cu, Mo, Pd, Pt). Une NP de forme ellipsoïdale et bâtonnet de volume équivalent à une sphére de diamètre 20 nm et ayant un AR=3 plongée dans l'eau est considérée. Les spectres d'absorption correspondant à ces deux morphologies et pour différents types de métal sont montrés dans les figures 3.1a et 3.1b. Nous constatons que la position de la résonance des spectres d'absorption dépend fortement de la nature du métal considéré et la NP d'Ag présente une meilleure absorption dans la région 600-800 nm aussi bien pour la morphologie ellipsoïde que nanobâtonnet.



Figure 3.1: Spectres d'absorption de métaux pour une nanoellipsoïde (a) et un nanobâtonnet (b)

3.2 Etude de l'absorption

Cette partie est consacrée à l'optimisation de l'absorption du rayonnement solaire par des NPs d'Ag qui présentent un meilleur facteur d'absorption. L'influence de la morphologie, la taille, la concentration des NPs dans le fluide est analysée et discutée. Aussi, nous avons étudié l'effet de la polarisation du rayonnement incident sur l'absorption du NF.

3.2.1 Influence de la morphologie

Nous avons simulé les spectres d'absorption des NPs d'Ag de géométries différentes à savoir, sphérique, ellipsoïde (prolate, oblate) et nanobâtonnet (cylindre), de volume égal à celui d'une sphére de 20 nm de diamètre. Ces spectres sont montrés sur la figure 3.2. Nous constatons un shift de la résonance plasmon vers le rouge, en passant successivement de la forme sphérique, ellipsoïde, nanobâtonnet, avec une amplitude de la résonance de plus en plus croissante. Le NF composé de nanobâtonnets d'Ag présente la meilleure efficacité d'absorption dans la gamme optique 600-800 nm.



Figure 3.2: Spectres d'absorption pour différentes morphologies de NP d'Ag.

3.2.2 Influence de AR

Les figures 3.3a et 3.3b illustrent respectivement, pour une nanoellipsoïde et un nanobâtonnet plongés dans le fluide, les spectres d'absorption pour différents valeurs de AR (AR=1,2,3,4,5). Nous constatons un shift de la résonance vers les grandes longueurs d'ondes lorsque AR de la particule augmente. L'intensité des pics de résonance augmente aussi en fonction de AR, sauf pour le nanobâtonnet avec AR=5 qui présente une résonance à la longueur d'onde où la partie imaginaire de la fonction diélectrique est importante (voir figure 3.3c). Ceci induit un amortissement du plasmon et conduit à une diminution de l'intensité d'absorption. Aussi, nous notons l'apparition de nouveaux pics de résonances qui n'apparaissent pas dans le cas de l'Au, du fait que la résonance plasmon de l'Ag est plus éloignée du seuil des transitions interbandes que celle de l'Au.

Les valeurs d'albedo pour les NPs en Ag montrées sur les figures 3.3d et 3.3e, ne dépassent pas 0.1, donc l'extinction est dominée par l'absorption.



Figure 3.3: Spectres d'absorption pour une nanoellipsoïde en (a) et nanobâtonnet en (b) pour différents AR (c)partie imaginaire de la fonction dielectrique de l'Ag et le spectre d'absorption de nanobâtonnet (AR=5). Albedo pour différents AR (d) nanoellipsoïde (e) nanobâtonnet

Afin d'expliquer la présence des pics de résonance dans les spectres d'absorption correspondant aux nanobâtonnets et nanoellipsoïdes, nous avons montré dans les figures 3.4 et 3.5 les cartographie du champ électrique. La morphologie nanobâtonnet présente 3 résonances, dont la première à 360 nm présente une résonance suivant l'axe y avec une intensité plus élevée que suivant z (voir figures 3.4a et 3.4b). Le deuxième pic à 445 nm correspond à une résonance due a la projection du champ suivant x, causée par la polarisation du champ électrique choisi suivant y et z avec un angle d'incidence = 30° (voir figures 3.4c et 3.4d). Enfin le dernier pic à $\lambda = 705nm$, il correspond à une résonance suivant l'axe z avec une intensité plus importante que celle suivant y (voir figure 3.4f et 3.4e).



Figure 3.4: Cartographie en champ proche optique des nanobâtonnets en Ag : (a)- $(b)\lambda = 360nm$, (c)- $(d) \lambda = 445nm$, (e)- $(f) \lambda = 705nm$.

Pour la morphologie nanoellipsoïde, la distribution de l'intensité du premier pic à 360 nm montre une résonance suivant le petit axe y avec une intensité plus grande que celle suivant z. Tandit que la deuxième résonance correspond à une résonance suivant le grand axe z car elle présente une intensité plus élévée suivant cet axe (voir figure 3.5).



Figure 3.5: Cartographie en champ proche optique des nanoellipsoïdes en Ag : (a)- $(b)\lambda = 360nm$, (c)-(d), $\lambda = 630nm$.

3.2.3 Influence de la polarisation ou l'orientation des NPs

La figure 3.6 illustre les spectres d'absorption correspondant à des nanoellipsoïdes d'Ag de diamétre effectif 20 nm, de AR=3 et orientées selon x, y et z. La polarisation du champ électrique est suivant les deux axes y et z. Comme on peut s'y attendre, la configuration correspondant au cas où la polarisation est perpendiculaire au grand axe présente un seule pic de résonance à $\lambda = 360$ nm. Par contre pour les deux autres configurations, elles présente deux résonances : la première à $\lambda = 360$ qui est celle parallèle au petit axe et la deuxième est parallèle au grand axe à $\lambda = 630$ nm.



Figure 3.6: Spectres d'absorption de nanoellipsoïde d'Ag orientées suivant x, y et z.

3.2.4 Influence de la taille

Les figures 3.7a et 3.7b montrent les spectres d'absorption des NPs d'Ag pour différents diamètres équivalents correspondant respectivement aux morphologies ellipsoïde et bâtonnet. On note que le paramètre taille n'influe pas beaucoup sur la position de la LSPR. Cependant, on remarque un petit shift vers les grandes longueurs d'ondes dans le cas de la NP bâtonnet lorsque le diamètre augmente.



Figure 3.7: Efficacité d'absorption pour une nanoellipsoïde (a) et un nanobâtonnet (b) pour différents rayons effectifs.

3.2.5 Spectre solaire

L'émission des OEM par le soleil est convenablement modélisée par un corps noir à température de 5800 K, et peut donc être décrit par la loi de Planck. Dans la gamme optique qui nous interésse, 82.26% de l'intensité de rayonnement solaire émise. La figure 3.8 montre le spectre de l'irradiance solaire à la surface de la mer.



Figure 3.8: Spectre d'irradiance solaire [23]

3.2.6 Absorbance

Pour une illuménation solaire perpendiculaire à la surface du NF sans reflexion , l'absorbance du NF est exprimée par [12]:

$$A = 1 - T \tag{3.1}$$

Où A est absorbance et T désigne la transmittance donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$T = \frac{I}{I_{\lambda}} = \exp(-k_{e\lambda}L) \tag{3.2}$$

I est l'intensité transmise, I_{λ} est l'intensité incidente et L désigne la longueur de fluide le long de la direction d'incidence .

 $k_{e\lambda} = k_{ep} + k_{af}$ est le coefficient d'extinction du NF. $k_{ep} = \frac{3f_v Qext}{2d}$ est le coefficient d'extinction des NPs, Qext est l'efficacité d'extinction donné par $\frac{Cext}{\pi a_{eff}^2}$, k_{af} le coefficient d'absorption de l'eau (voir 3.2.6.1), f_{ν} est la fraction volumique et d le diamètre effectif de la NP.

3.2.6.1 Absorption de l'eau

L'eau présente une bonne absorption dans le proche infrarouge, mais elle est considérée comme transparente dans la gamme 200-1200 nm. L'ajout de NPs a pour effet d'améliorer l'absorption de l'eau dans cette gamme. Le coefficient d'absorption du fluide est donné par cette relation $k_{af} = \frac{4\pi k}{\lambda}$ (voir figure 3.9a), où k reprèsente l'indice imaginaire [24], et son absorption est montrée dans la figure 3.9b.



Figure 3.9: Coefficient d'absorption de l'eau pure en (a) et son absorption en (b)

3.2.6.2 L'absorption du NF

L'absorption du NF à base de NPs d'Ag (ellipsoïde et bâtonnet) est montrée sur la figure 3.10 et ceux pour différent AR. On constate que les spectres présentent une région d'absorption intense pour les différentes valeurs de AR aussi bien pour les nanoellipsoïdes que pour les nanobâtonnets. La bande d'absorption est décalée avec le AR vers les grandes longueurs d'ondes. Les energies absorbées par les deux NFs et l'eau pour différents AR sont résumées dans la table 3.1. Signalons que l'énergie aborbée est déterminée par l'équation 3.3. On remarque que pour une morphologie donnée, l'énergie absorbée par le NF est plus importante que dans le fluide et elle d'autant plus grande que AR est grand. Les nanobâtonnets offrent une meilleure alternative en tant que nanosources de chaleur.

$$E_A = \int E_\lambda A d\lambda = \int E_\lambda (1 - e^{-k_{e\lambda}L}) d\lambda$$
(3.3)



Figure 3.10: Irradiance solaire et absorption du NF à base de nanoellipsoïds en (a) et nanobâtonnets en (b) pour différents AR.

	Rapport d'aspect	AR=1	AR=2	AR=3	AR=4	AR=5
	Nanoellipsoïdes	219.3	371.90	470.04	484.46	506.57
L'énergie absorbée (W/m^2)	Nanobâtonnets	299.57	440.87	490.45	520.74	500.66
	L'eau pure (sans NPs)	61.1				

Table 3.1: Énergie solaire absorbée par l'eau sans NPS et par les NFs avec des NPS nanoellipsoïdes et nanobâtonnets de AR variable.

3.2.7 Influence de la concentration

Les spectres de l'énergie solaire absorbée par les nanoellipsoïdes et les nanobâtonnets en Ag, de AR= 3, de diamètre effectif 20 nm et de concentration f_v variable sont montrés dans la figure 3.11. On remarque que les spectres des deux NFs considérés ont la même allure avec des résonances décalées vers les grandes longueurs d'ondes pour le NF bâtonnet. Par ailleurs, on constate une meilleure absorption et dans une large gamme spectrale pour une concentration élévée aussi bien pour la morphologie ellipsoïde que nanobâtonnet.



Figure 3.11: Irradiance solaire et absorption de NF pour des nanoellipsoïdes (a) et nanobâtonnets (b) pour différentes concentrations.

3.2.8 Optimisation de l'absorption

Afin obtenir une absorption large dans la région spectrale visible-proche infrarouge, nous avons comparé les performances de trois NFs composés de mélanges de NPs d'Ag de différents AR de morphologies, respectives, ellipsoïdes, bâtonnets et ellipsoïdes+bâtonnets. La table 3.2 résume les valeurs de l'énergie absorbée par ces trois NFs pour une concentration de 0,0003%, et de diamètre effectif de 20 nm. On constate que le mélange nanoellipsoïde+nanobâtonnet présente une meilleure absorption.

Rapport d'aspect	AR=1	AR=2	AR=3	AR=4	AR=5	Énergie absorbée (W/m^2)
	20	20	20	20	20	564.63
	0	15	15	70	0	419.08
${\rm nanoellipso\"ides}(\%)$	15	15	70	0	0	450.07
	0	15	15	70	0	419.08
	15	15	0	70	0	496.51
	20	20	20	20	20	579.40
	0	15	15	0	70	436.17
nanobâtonnets (%)	15	15	0	70	0	473.49
	0	15	15	70	0	510.97
nanoellipsoïdes	10, 10	$10,\!10$	10,10	$10,\!10$	$10,\!10$	599.99
+(%)	$5,\!10$	10,15	10,10	$5,\!10$	10,10	604.77
$nanob \hat{a} tonnets$	$5,\!10$	$10,\!15$	$5,\!10$	$5,\!10$	$15,\!15$	629.87

Table 3.2: Énergie solaire absorbée par chacun des trois NFs considérés.

3.3 Conversion photo-thermique

3.3.1 Mise en équation de la conversion photo-thermique

Le modèle analytique du processus thermique d'interaction rayonnement NP est basé sur deux hypothèses principales : la première consiste à considérer la température uniforme à l'intérieur de la NP. La deuxième hypothèse considère que l'échange de chaleur entre la NP avec le milieu ambiant est quasi-stationnaire [25–27]. Dans ces considérations, l'équation qui décrit l'absorption du rayonnement solaire par une NP isolée est donnée par :

$$\rho_0 C_0 V_0 \frac{dT_0}{dt} = \frac{1}{4} S_0 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_\lambda Q_{abs}(r_0, \lambda) d\lambda - J_c S_0 \tag{3.4}$$

 $T_0(t=0) = T_\infty$ est la température initiale du milieu et de la NP, S_0 et V_0 sont la surface et le volume d'une NP sphérique de rayon r_0 , C_0 est la capacité calorifique. E_λ est l'irradiance solaire [23], Q_{abs} est l'efficacité d'absorption de la NP et J_c est la densité d'énergie de perte à la surface de la NP due à la conduction de chaleur donnée par :

$$J_c = \frac{k_\infty T_\infty}{(a+1)r_0} \left[\left(\frac{T_0}{T_\infty}\right)^{a+1} - 1 \right]$$
(3.5)

La dépendance de la conductivité thermique du milieu k_m de la température est donnée par $k_m = k_\infty \left(\frac{T_0}{T_\infty}\right)^a$; $k_\infty = k_m (T = T_\infty)$ $(k_\infty = 0.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$, avec *a* une constante [25].

 T_{0max} est obtenu pour $\frac{dT_0}{dt} = 0$. En combinant les deux équations 3.4 et 3.5 et dans le cas où $r \leq r_0$ on a :

$$T_{0max} = T_{\infty} \left[1 + \frac{(a+1)r_0}{4k_{\infty}T_{\infty}} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{\lambda} Q_{abs}(r_0,\lambda) d\lambda \right]^{\frac{1}{1+a}}$$
(3.6)

Pour a = 0, la relation précédente devient :

$$T_{0max} = T_{\infty} + \frac{r_0}{4k_{\infty}} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{\lambda} Q_{abs}(r_0, \lambda) d\lambda$$
(3.7)

Cette température peut être atteinte dans l'intervalle de temps $10^{-1} - 10^{-3}$ s qui est supérieur au temps caractéristique pour atteindre le régime quasi-statique [26].

L'augmentation de la température de la NP $\triangle T_0 = T_{0max} - T_{\infty}$ pour a = 0 est :

$$\Delta T_0 = \frac{r_0}{4k_\infty} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_\lambda Q_{abs}(r_0, \lambda) d\lambda \tag{3.8}$$

Cette équation montre la relation de proportionnalité entre l'élévation de la température et l'énergie absorbée. Pour augmenter la température au sein de la NP, il faut augmenter l'absorption et la taille de la NP.

Pour $r > r_0$, $a \neq -1$ [26], la distribution de la température dans le milieu environnant est donnée par :

$$T(r) = T_{\infty} \left[1 + \frac{r_0}{r} \left(\left(\frac{T_0}{T_{\infty}} \right)^{a+1} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{1+a}}$$
(3.9)

3.3.1.1 Calcul de la température

La table 3.3 exprime l'élévation de la temperature (ΔT_0) calculée en fonction de I¹ pour une NP d'Ag et d'Au de rayon effectif de 10 nm et ce pour différentes valeurs de AR. La puissance solaire focalisée par une lentille de Fresnel considérée dans nos calculs est 10⁶ Wm⁻². On trouve que ΔT_0 est plus important pour un AR plus élévé. De plus, l'Ag présente un meilleur ΔT_0 .

	Rapport d'aspect	AR=1	AR=2	AR=3	AR=4	AR=5
pour	$I(W.m^{-2})$	410128583.95	603427464.25	855950490.25	1184753965.00	1661995269.37
Ag	$ riangle T_0(\mathrm{K})$	1.7	2.5	3.6	5	7
pour	$I(W.m^{-2})$	322657000.00	707425664.45	671028183.75	988585238.50	1387250000.00
Au	$ riangle T_0(\mathbf{K})$	1.4	2.9	2.8	4.2	5.8

Table 3.3: Augmentation de la température d'une NP soumise à une irradiance solaire focalisée par une lentille pour différents AR.

3.3.1.2 Influence de la taille de la NP sur la température

Afin de déterminer l'effet de la taille des NPs sur ΔT_0 nous avons considéré une NP sphérique d'Ag de différents rayons. Cette particule est eclairée par une OEM de puissance 10⁶ Wm⁻². La table 3.4 rapporte les valeurs calculées de I et de ΔT_0 . On constate que lorsque le rayon de la NP passe de 10 à 40 nm, ΔT_0 augmente de 8.17 K.

Rayon de la NP (nm)	10	20	30	40
$I(W.m^{-2})$	410128583.95	642954000.00	639981000.00	591675512.11
$ riangle T_0(\mathrm{K})$	1.7	5.35	8	9.87

Table 3.4: Augmentation de la température d'une NP de différentes tailles soumise à une l'irradiance solaire focalisée par une lentille.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude paramétrique de l'absorption du rayonnnement solaire par des NPs métalliques plongées dans de l'eau. Les simulations ont été réalisées pour des concentrations de NPs faibles $\leq 0.001\%$ est dans la gamme 200-1200 nm. Les résultats ont montré d'une part que l'absorption est maximale pour un grand AR et pour une morphologie bâtonnet dans une large gamme de longueurs d'ondes. D'autre part, le mélange nanoellipsoïde nanobâtonnet présente une meilleure absorption. A l'aide d'un modéle analytique utilisant l'équation de la chaleur, nous avons évalué l'élévation de la température dans une NP d'Ag et d'Au plongée dans l'eau et éclairée par un rayonnement solaire focalisée de puissance 10^6 Wm^{-2} . Les résultats obtenus ont mis en exergue une augmentation sensible de ΔT_0 pour un AR plus élévé et meilleure pour la NP d'Ag. Aussi, nous avons trouvé que ΔT_0 est égale 8.17 K, lorsque le rayon de la NP d'Ag passe de 10 à 40 nm.

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressées à la problématique de la conversion énergie optique-énergie thermique qui représente un des éléments importants pour les dispositifs à énergie solaire. Les NPs métalliques, présentant des propriétés optiques contrôlables par l'intermédiaire de leur morphologie, taille et leur environnement peuvent ainsi se comporter comme des nanosources optiques ou des nanosources de chaleur. Selon l'application recherchée, ces nano-objets, offrent ainsi la possibilité d'obtenir une énergie optique exaltée associée à un échauffement minimal ou au contraire une génération de chaleur locale intense. Parvenir à augmenter la température locale de nanofluides est l'objectif principal de cette étude. Pour ce faire, nous nous sommes appuyées sur des simulations numériques basées sur la méthode de l'approximation des dipôles discrèts (DDA).

Le chapitre 1, introduisant les propriétés optiques des métaux ainsi que le concept de la résonance plasmon, nous a permis de définir l'intérêt de la plasmonique pour la génération de la chaleur au sein de NPs métalliques.

Le chapitre 2 traite de l'influence des différents paramètres des NPs en s'appuyant sur des simulations numériques utilisant le code DDSCAT 7.3. A cette fin, nous nous sommes concentrés sur l'aspect théorie de la méthode DDA et sur la prise en main du code de calcul en comparant nos résultats à ceux de la littérature. Les caractéristiques principales des NPs métalliques considérées sont : la morphologie, la concentration et la taille.

Dans le chapitre 3, nous avons cherché à quantifier l'absorption de l'énergie solaire par des NPs métalliques plongées dans l'eau et ce pour différentes caractéristiques des NPs (forme, taille, nature de métal, concentration). Nous avons ensuite tenté de traiter le problème de la conversion de l'énergie absorbée en chaleur en utilisant un modèle analytique simplifiée rapportée à une NP isolée. Bien que préliminaire, cette étude ouvre des perspectives intéressantes pour mettre à profit les propriétés thermoplasmoniques de NPs plongées dans un fluide. Aussi, les résultats obtenus semblent confirmer le potentiel de la méthode DDA utilisée pour la première fois au sein du groupe de recherche MOSE du laboratoire de Physique et Chimie Quantique.

Bibliographie

- S. U. Choi and J. A. Eastman, "Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles", tech. rep., Argonne National Lab., IL (United States), 1995.
- [2] E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, Five-Volume Set : Handbook of Thermo-Optic Coefficients of Optical Materials with Applications, Elsevier, 1997.
- [3] S. Bakhti, Étude théorique des résonances plasmon de nanostructures métalliques et leur inscription lithographique par Microscopie à Force Atomique, Thèse de doctorat, Saint-Etienne, 2014.
- [4] P. Billaud, Propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, 2006.
- [5] S. KHADIR, Effets des résonances plasmon de surface localisé sur les performances optiques et électriques des diodes électroluminescentes organiques, Thèse de doctorat, PhD Thesis, Tizi-Ouzou University, Algeria, 2016.
- [6] J. Khurgin and G. Sun, "Enhancement of optical properties of nanoscaled objects by metal nanoparticles", JOSA B, vol. 26, no. 12, pp. B83–B95, 2009.
- [7] A. Mary, *Plasmon de surface de particules métalliques toroïdales*, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2006.
- [8] F. Enguehard, "La théorie de mie et l'approximation dipolaire discrète pour le calcul des propriétés radiatives des milieux particulaires application aux matériaux nanostructurés", 2008.
- [9] A. Lalisse, Optimisation thermique de nanostructures plasmoniques : conception, modélisation et caractérisation, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2017.
- [10] M. Hamidi, Modélisation par la méthode FDTD des plasmons de surface localisés, Thèse de doctorat, Universite Mouloud Mammeri, 2012.
- [11] H. Baida, Propriétés optiques et spectroscopie non-linéaire de nanoparticules individuelles, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, 2010.
- [12] M. Du and G. Tang, "Plasmonic nanofluids based on gold nanorods/nanoellipsoids/nanosheets for solar energy harvesting", Solar Energy, vol. 137, pp. 393–400, 2016.

- [13] C. F. Bohren and D. R. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles, John Wiley & Sons, 2008.
- [14] H. DeVoe, "Optical properties of molecular aggregates. i. classical model of electronic absorption and refraction", The Journal of chemical physics, vol. 41, no. 2, pp. 393–400, 1964.
- [15] E. M. Purcell and C. R. Pennypacker, "Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains", The Astrophysical Journal, vol. 186, pp. 705–714, 1973.
- [16] B. T. Draine, "The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains", The Astrophysical Journal, vol. 333, pp. 848–872, 1988.
- [17] B. T. Draine and P. J. Flatau, "Discrete-dipole approximation for scattering calculations", JOSA A, vol. 11, no. 4, pp. 1491–1499, 1994.
- [18] D. Gutkowicz-Krusin and B. T. Draine, "Propagation of electromagnetic waves on a rectangular lattice of polarizable points", arXiv preprint astro-ph/0403082, 2004.
- [19] M. R. Hestenes and E. Stiefel, Methods of conjugate gradients for solving linear systems, vol. 49. NBS Washington, DC, 1952.
- [20] G. L. Sleijpen and H. A. Van der Vorst, "Maintaining convergence properties of bicgstab methods in finite precision arithmetic", Numerical algorithms, vol. 10, no. 2, pp. 203–223, 1995.
- [21] B. T. Draine and P. J. Flatau, "User guide for the discrete dipole approximation code ddscat 7.3", arXiv preprint arXiv :1305.6497, 2013.
- [22] C. Temperton, "A generalized prime factor fft algorithm for any n=2^p3^q5^r", SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing, vol. 13, no. 3, pp. 676–686, 1992.
- [23] R. A. Rohde, "File : Solar spectrum. png", Global Warming Art, 2007.
- [24] G. M. Hale and M. R. Querry, "Optical constants of water in the 200-nm to 200-μm wavelength region", Applied optics, vol. 12, no. 3, pp. 555–563, 1973.
- [25] V. Pustovalov, "Modeling of the processes of laser-nanoparticle interaction taking into account temperature dependences of parameters", Laser Physics, vol. 21, no. 5, pp. 906–912, 2011.
- [26] V. K. Pustovalov and A. S. Smetannikov, "Analytical and computer modelling of thermal processes of laser interaction with a single nanoparticle", RSC Advances, vol. 4, no. 99, pp. 55760–55772, 2014.
- [27] V. K. Pustovalov, L. G. Astafyeva, and W. Fritzsche, "Analysis of optical properties of spherical metallic nanoparticles for effective absorption of solar radiation and their heating", Solar Energy, vol. 122, pp. 1334–1341, 2015.