



N° d'ordre : 42254

Université Lille 1 Sciences et Technologie

Ecole Doctorale de Sciences de la Matière, du Rayonnement de l'Environnement

Thèse de Doctorat

En vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université Lille 1

Discipline : *Optique, Lasers, Physico-Chimie et Atmosphère*

Thèse présentée par : Mattéo BRYCKAERT

**Etude par spectroscopie d'absorption transitoire
sous atmosphère contrôlée de la photodynamique
de nanoparticules d'argent stabilisées dans des
nanozéolithes LTL et EMT déposées en couches
minces**

Soutenu le 30 Novembre 2016 devant le jury :

Alain MOISSETTE, Professeur, Université Lille 1	(Président du jury)
Maciej LORENC, Chargé de recherche, Université Rennes 1	(Rapporteur)
Valérie HALTE, Maitre de conférences, Université de Strasbourg	(Rapporteur)
Samy REMITA, Professeur, Conservatoire National des Arts et Métiers	(Examineur)
Vincent DE WAELE, Chargé de Recherche, Université Lille 1	(Directeur de thèse)
Guy BUNTINX, Directeur de Recherche, Université Lille 1	(Directeur de thèse)

Remerciements

J'adresse mes remerciements aux personnes qui m'ont aidé et soutenu durant ma thèse, dans la réalisation de celle-ci et de ce mémoire.

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Vincent De Waele, pour m'avoir accepté comme doctorant, m'avoir guidé patiemment dans mon travail tout en me laissant une grande autonomie, avoir partagé ses connaissances et son expérience, et m'avoir soutenu tout au long de cette thèse.

Je souhaiterais aussi remercier Guy Buntinx pour avoir aussi accepté d'être mon directeur de thèse, pour son aide pour la relecture de mon mémoire et la préparation de ma soutenance.

Je souhaiterais aussi remercier tout le personnel du LASIR pour leur aide dans mon travail et leur bonne humeur au quotidien. Isabelle De Waele pour m'avoir formé sur les différents appareils de la plateforme infrarouge du laboratoire. Stéphane Aloïse pour m'avoir donné l'opportunité d'enseigner à l'Université de Lille 1 et à Polytech Lille. Olivier Poizat pour la relecture de mon mémoire et la préparation de mon oral. Julien Dubois pour son aide sur les montages de spectroscopie transitoire. Jean-Pierre Verwaerde, Roger Ringot et Viviane Blotiau pour la fabrication de nombreuses pièces nécessaires à mes différentes expériences. Anastasia Kharchenko pour la synthèse et la caractérisation des échantillons sur lesquels j'ai travaillé ainsi que son aide. Cécile Willems et Brigitte Layous pour leur aide avec les différents aspects administratifs de ma thèse.

Je remercie également ma famille, mes ami(e)s et mes collègues doctorants (docteurs pour certains maintenant) pour m'avoir soutenu, encouragé et cru en moi pendant ces 3 années. Sans eux tout cela n'aurait pas été possible.

Etude par spectroscopie d'absorption transitoire sous atmosphère contrôlée de la photodynamique de nanoparticules d'argent stabilisées dans des nanozéolithes LTL et EMT déposées en couches minces

Résumé

Les nanozéolithes assemblées sous forme de films ou couches minces et fonctionnalisées par des nanoparticules (NPs) métalliques sont attractives pour le développement de matériaux photoactifs pour la conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique via des processus de plasmonique chimique. Afin de soutenir le développement de ces nouveaux matériaux, l'étude des mécanismes gouvernant les photo-transferts ultrarapides de l'énergie à partir des électrons du métal excité est nécessaire. Dans ce but, la spectroscopie d'absorption transitoire est une méthode bien adaptée, bien que peu utilisée, pour l'étude des solides poreux.

Ce travail présente l'étude de la réponse transitoire de NPs d'argent stabilisées dans des nanozéolithes EMT et LTL préparées en suspension colloïdale puis déposées sous la forme de couches minces transparentes (Ag-EMT et Ag-LTL). Les spectres d'absorption transitoires de Ag-EMT et Ag-LTL sous vide ont été enregistrés après excitation par des impulsions de 100 fs à 400 nm et 350 nm. Les résultats montrent pour Ag-LTL que l'excitation induit la formation d'électrons chauds dans la bande de conduction qui relaxent par couplage électron-phonon. Ce comportement est typique d'une NP métallique excitée. Pour Ag-EMT, le comportement observé implique la forte délocalisation des électrons excités hors du métal vers les états électroniques de la charpente zéolithe. Les mesures pompe-sonde réalisées en présence d'eau ou de méthanol en quantité contrôlée dans la zéolithe, déterminée et calibrée à partir de mesures par spectroscopie IRTF, montrent que ces molécules interagissent différemment avec les NPs excitées et modifient les interactions entre le métal et la zéolithe.

Mots clés : Plasmonique chimique ; Zéolithe ; Nanoparticules métalliques ; Spectroscopie pompe-sonde d'absorption transitoire ; Adsorption ; Couche mince ; Dynamique et réactivité des électrons

A transient adsorption spectroscopy study under controlled atmosphere of the photodynamics of silver nanoparticles stabilized in LTL and EMT nanozeolites assembled in thin films

Abstract

Nanozeolites assembled in thin films and functionalized by metallic nanoparticles are attractive in the course of the development of photoactivable material for the light-to-chemical energy conversion through chemical plasmonic processes. To support the development of these new materials, the understanding of the mechanisms governing the ultrafast phototransfer of energy is mandatory. For this purpose, transient absorption spectroscopy is a well-suited method, although rarely used, for the study of porous solids

This work presents the study of the transient response of silver nanoparticles stabilized in EMT and LTL nanozeolites prepared as colloidal suspension and then assembled in thin transparent films (Ag-EMT and Ag-LTL). Transient absorption spectra of Ag-LTL and Ag-EMT films, under vacuum, were recorded after excitation of the sample by 100 fs pulses at 400 nm and 350 nm. The results show that for Ag-LTL, the excitation induces the formation of hot electrons in the conduction band that relax through electron-phonon coupling. This behavior is typical of an excited metallic nanoparticle. The behavior observed for Ag-EMT implies strong delocalization of the excited electrons out of the metal toward the electronic states of the zeolite framework. The pump-probe measurements performed in presence of controlled amount of water or methanol in the zeolite, as determined and calibrated from FTIR measurements, show that those molecules interact differently with the excited nanoparticles and modify the interaction between the metal and the zeolite.

Keywords: Plasmonic chemistry; Zeolite; Metallic nanoparticles; Pump-probe transient absorption spectroscopy; Adsorption; Thin film; Electron dynamics and reactivity

Table des matières

Résumé	5
Abstract.....	6
Introduction.....	9
Chapitre 1: Nanoparticules métalliques et zéolithes : Notions et concepts	11
1.1. Réponse optique et dynamique électronique des nanoparticules métalliques.	11
1.2. Zéolithes et leur forme colloïdale : les nanozéolithes.....	19
1.3. Conclusion	24
Chapitre 2: Matériels et méthodes.....	27
2.1. Préparation des suspensions Ag-LTL et Ag-EMT	27
2.2. Méthodes de préparation des dépôts Ag-LTL et Ag-EMT et de caractérisation par spectroscopie IRTF.....	30
2.3. Adaptation du dispositif pompe-sonde d'absorption transitoire pour la mesure dans des films minces sous atmosphère contrôlée	41
Chapitre 3: Etude de la photodynamique ultrarapide de nanoparticules d'argent supportées dans des nanocristaux de zéolithes LTL assemblés en couches minces transparentes	47
3.1. Préparation et caractérisation des films Ag-LTL.....	48
3.2. Etude de la réponse optique transitoire du film Ag-LTL excité en résonance avec la bande plasmon de l'argent ($\lambda_{pompe} = 400$ nm)	53
3.3. Photostabilité des films Ag-LTL	62
3.4. Conclusion	71
Chapitre 4: Etude de la photodynamique ultrarapide de nanoparticules d'argent supportées dans des nanocristaux de zéolithe EMT et comparaison avec Ag-LTL.....	73
4.1. Description des échantillons Ag-EMT déposés sur des fenêtres de CaF ₂	73
4.2. Réponse transitoire des échantillons Ag-EMT	75
4.3. Discussion et comparaison de Ag-EMT et Ag-LTL.....	86
4.4. Conclusion	93

Chapitre 5: Photodynamique plasmonique des films Ag-EMT en présence de vapeur d'eau et de méthanol	95
5.1. Introduction.....	95
5.2. Etude des films Ag-EMT en présence de vapeur d'eau.....	96
5.3. Etude des films Ag-EMT en présence de vapeur de méthanol	120
5.4. Conclusion	131
Conclusions	133
Références bibliographiques :.....	135

Introduction

La plasmonique chimique est un axe de recherche en plein essor pour le développement de nouveaux procédés basés sur la photoconversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique. Les processus engendrés par la photoexcitation des nanostructures métalliques se déroulent typiquement dans le domaine temporel pico-femtoseconde. Ainsi, leur étude nécessite des approches par spectroscopie ultrarapide adaptées à l'étude de la photoréactivité au voisinage de nanostructures plasmoniques.

Les zéolithes fonctionnalisées par des nanoparticules métalliques sont des solides microporeux attractifs pour le développement de nouveaux matériaux pour la plasmonique chimique de par leur capacité à stabiliser des particules métalliques de taille nanométrique et à confiner des réactants. Dans ce contexte, les zéolithes nanocristallines, qui peuvent être organisées sous forme de films ou couches minces transparentes et peu diffusantes dans le domaine UV-Vis, sont potentiellement bien adaptées aux applications de plasmonique.

Cette thèse est composée de 6 chapitres. Le premier chapitre introduit les notions et concepts utiles à la lecture du manuscrit en présentant dans un premier temps l'origine des propriétés optiques, en lien avec la dynamique électronique, des nanoparticules métalliques. Dans un deuxième temps, sont présentés les zéolithes et l'état de l'art de leur étude par spectroscopie ultrarapide.

Le second chapitre présente les matériaux et les dispositifs instrumentaux utilisés et développés dans le cadre de ce travail. La première partie décrit la synthèse des zéolithes Ag-LTL et Ag-EMT. La deuxième partie présente les méthodes de préparation des couches minces, les outils et méthodes utilisés pour les caractériser par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et les développements instrumentaux et expérimentaux effectués pour l'étude de films minces de zéolithe. La dernière partie décrit l'adaptation du dispositif pompe-sonde d'absorption transitoire du LASIR afin de pouvoir étudier les films minces sous atmosphère contrôlée.

Le troisième chapitre décrit l'étude de la réponse optique transitoire des films Ag-LTL. La première partie porte sur la mise en œuvre des expériences d'absorption transitoire dans les films. On y décrit la préparation des films et leurs propriétés optiques, en

particulier leur homogénéité spatiale et transparence. Dans la seconde partie sont présentées les réponses optiques transitoires obtenues pour l'échantillon excité à 400 nm. On étudie aussi l'effet de l'intensité de la pompe sur les signaux transitoires et la photostabilité de l'échantillon. Enfin, la réponse optique transitoire est analysée sur la base des modèles utilisés dans la littérature pour la description de la photodynamique des nanoparticules métalliques.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude de la photodynamique ultrarapide des films Ag-EMT. Dans la première partie sont décrites la préparation des films minces déposés CaF_2 . Dans la deuxième partie sont décrites les allures des spectres transitoires des dépôts excités à 350 et 400 nm ainsi que l'effet de l'intensité d'excitation sur ceux-ci. Dans la dernière partie sont discutées et comparées les réponses de Ag-EMT et Ag-LTL et un modèle de la photodynamique plasmonique de ces échantillons est proposé.

Le cinquième chapitre est dédié à l'étude de la photodynamique plasmonique des films Ag-EMT en présence d'un adsorbat gazeux (eau ou méthanol). Dans la première partie, l'effet de l'ajout d'eau sur le film est étudié en caractérisant son adsorption par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Puis, l'influence de cet ajout est étudiée par spectroscopie transitoire femtoseconde en excitant l'échantillon à 350 et 400 nm. Dans la deuxième partie, un travail similaire est effectué en étudiant l'effet de l'adsorption de méthanol sur le film.

Le dernier chapitre de la thèse résume les résultats principaux et présente les conclusions et perspectives.

Chapitre 1: Nanoparticules

métalliques et zéolithes : Notions et concepts

Ce chapitre introduit succinctement les notions et concepts utiles pour la lecture du manuscrit. La première partie présente l'origine des propriétés optiques des nanoparticules métalliques en lien avec la dynamique électronique. La seconde partie présente les zéolithes ainsi que l'état de l'art concernant leur étude par spectroscopie ultrarapide.

1.1. Réponse optique et dynamique électronique des nanoparticules métalliques.

Les nanoparticules métalliques ont, de par leurs petites tailles, une structure et une dynamique électronique différentes de celles observées avec les métaux massifs [1]. Il en découle des propriétés optiques et une photo-activité fortement sensible à la taille et aux interactions en surface du métal. Pour une nanoparticule métallique, le spectre d'absorption peut se décomposer en deux contributions, une composante interbande qui résulte d'une transition optique d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, et une composante associée au plasmon. Quand une nanoparticule sphérique et métallique est irradiée par de la lumière, l'oscillation du champ électrique entraîne une oscillation cohérente des électrons « libres » de la bande de conduction (Figure 1.1), c'est ce que l'on appelle le plasmon.

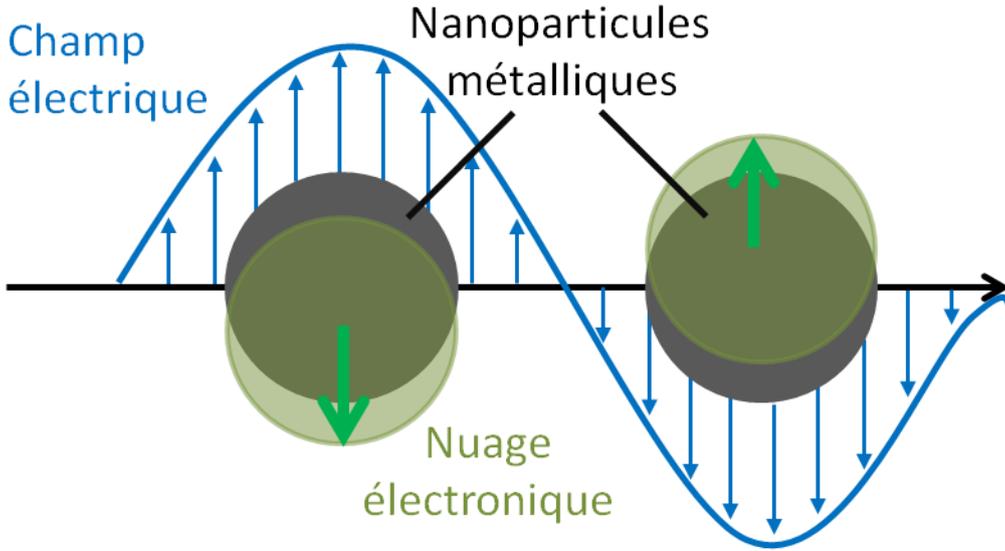


Figure 1.1 : Schéma illustrant l'excitation du dipôle d'une nanoparticule métallique par une onde lumineuse. Le champ électrique de l'onde induit une polarisation des électrons libres de la bande de conduction. Il cause une différence de charge à la surface de la nanoparticule qui, à son tour, cause une oscillation dipolaire des électrons, le plasmon de surface. La position de la bande du plasmon dépend de la taille et la forme des particules, de leurs compositions, et des propriétés de leur environnement [2].

1.1.1. Propriétés optiques des nanoparticules métalliques

1.1.1.1. Coefficient d'absorption et modèle de Mie

En 1908, Mie a présenté une solution aux équations de Maxwell décrivant les spectres d'extinction de particules sphériques de taille arbitraire [3]. D'après cette dernière, les expressions de la section efficace de la diffusion, σ_{diff} , et de l'extinction, σ_{ext} , sont [4]:

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi R^2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{|a_n|^2 + |b_n|^2\} \quad (1.1)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi R^2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}[a_n + b_n] \quad (1.2)$$

Avec $x = 2\pi R n_m / \lambda$, n_m l'indice de réfraction du milieu, R le rayon de la particule, n correspond à la contribution du multipôle, dipôle (n=1), quadripôle (n=2), hexapôle (n=3), etc. et $\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{diff}$. Les facteurs a_n et b_n sont donnés par :

$$a_n = \frac{\psi'_n(mx)\psi_n(x) - m\psi_n(mx)\psi'_n(x)}{\psi'_n(mx)\xi_n(x) - m\psi_n(mx)\xi'_n(x)} \quad (1.3)$$

$$b_n = \frac{m\psi'_n(mx)\psi_n(x) - \psi_n(mx)\psi'_n(x)}{m\psi'_n(mx)\xi_n(x) - \psi_n(mx)\xi'_n(x)} \quad (1.4)$$

Avec $m = n_p/n_m$ avec n_p l'indice de réfraction de la particule et $\psi_n(x)$ et $\xi_n(x)$ les fonctions de Riccati-Bessel : $\psi_n(x) = (\frac{\pi z}{2})^{1/2} \times J_{n+\frac{1}{2}}(z)$ et $\xi_n(x) = (\frac{\pi z}{2})^{1/2} \times (J_{n+\frac{1}{2}}(z) - iY_{n+\frac{1}{2}}(z))$ avec $J_{n+\frac{1}{2}}$ les fonctions de Bessel de première espèce et $Y_{n+\frac{1}{2}}$ les fonctions de Bessel de deuxième espèce.

Pour des particules ayant un rayon $R \ll \lambda$ (approximation des régimes quasi-stationnaires), seule la contribution des dipôles est importante dans (1. 1) et (1. 2) et σ_{diff} est négligeable par rapport à σ_{abs} dans l'expression de σ_{ext} [5]. Dans ce cas, la section efficace d'absorption est donnée par :

$$\sigma_{abs} = 4\pi R^2 x \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (1.5)$$

En utilisant $m^2 = \varepsilon/\varepsilon_m$ avec ε la constante diélectrique complexe de la particule et ε_m la constante diélectrique du milieu, (1. 5) peut-être écrite sous la forme [6] :

$$\sigma_{abs} = \frac{18\pi V}{\lambda} \varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (1.6)$$

où V est le volume de la particule, ε_1 et ε_2 sont respectivement les composantes réelles et imaginaires de la constante diélectrique de la particule.

La théorie de Mie relie donc l'absorption des nanoparticules métalliques avec leur constante diélectrique. Celles-ci peuvent-être décrites par le modèle de Drude, pour la partie associée aux électrons de la bande de conduction

1.1.1.2. Constante diélectrique et modèle de Drude

Dans le modèle de Drude, les électrons de la bande de conduction sont traités comme un gaz d'électrons libres [7]. La constante diélectrique ε pour une fréquence ω donnée par la formule [7-9] :

$$\varepsilon^f(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + \frac{i}{\tau_o(\omega)}]} \quad (1.7)$$

Avec ω_p la fréquence plasma ($\omega_p^2 = n_e e^2 / \epsilon_0 m$, n_e et m étant la densité d'électrons de conduction et la masse effective et ϵ_0 la permittivité du vide). $\tau_o(\omega)$ est la durée de relaxation optique des électrons et dépend des collisions électron-phonon et électron-électron avec $\frac{1}{\tau_o(\omega)} = \gamma_0$, γ_0 étant le coefficient d'amortissement du métal massif correspondant.

Pour des particules de petites tailles (plus petites que le libre parcours moyen massif l_m), le coefficient d'amortissement γ_0 de l'équation (1. 7) doit être modifié pour prendre en compte la collision des électrons avec la surface [10] :

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{A v_F}{l_{eff}} \quad (1. 8)$$

Avec A , un paramètre dépendant des détails de l'interaction électron-surface, v_F la vitesse des électrons au niveau de Fermi et l_{eff} le libre parcours moyen effectif des électrons avec $\frac{1}{l_{eff}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{l_m}$, R étant le rayon de la nanoparticule [11].

1.1.1.3. Etudes des propriétés optiques des nanoparticules métalliques

Comme expliqué précédemment, la réponse optique d'une nanoparticule métallique va dépendre de plusieurs paramètres tels que sa forme, sa taille et son environnement. De nombreuses études ont été effectuées sur l'influence de ces paramètres sur la réponse du plasmon de surface [2, 13-16] .

Comparées à d'autres métaux nobles, les nanoparticules d'argent ont une bande de plasmon qui est isolée, énergiquement, des transitions optiques de l'interbande (Figure 1.2). L'argent est ainsi un matériel de prédilection pour étudier l'effet du confinement et de l'interaction avec des adsorbats sur la réponse optique ultra-rapide et la dynamique des électrons [17].

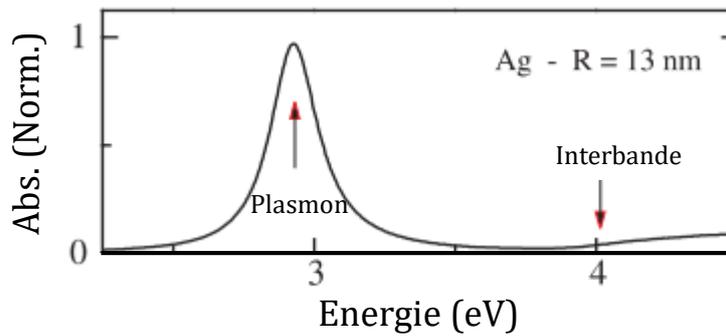


Figure 1.2: Image issue de la publication [17]: Spectre d'absorption de nanoparticules d'argent de rayon $R=13$ nm.

1.1.2. Processus mis en jeu lors de l'absorption d'un ou plusieurs photons par les électrons de conduction

Lors de l'absorption de l'énergie lumineuse par les électrons de la bande de conduction, l'énergie interne (U_e) du gaz d'électrons augmente et les électrons peuplent des niveaux d'énergie situés au dessus du niveau de Fermi, il y a alors une nouvelle répartition des électrons dans la couche de conduction. Cette répartition, formée instantanément, est hors équilibre et ne suit pas la statistique de Fermi-Dirac. On a alors une distribution athermale (Figure 1.3(b)). Les électrons chauds redistribuent ensuite leur énergie par collision électron-électron de la bande de conduction, pendant un processus appelé la thermalisation interne. Cette dernière donne naissance à une distribution de Fermi-Dirac des électrons chauds [7, 18, 19] (Figure 1.3(c)). On obtient alors une température du gaz d'électrons chauds allant de quelques centaines à plusieurs milliers de Kelvin en fonction de l'énergie absorbée. Dans ces conditions, le gaz d'électrons n'est plus en équilibre avec le réseau métallique (phonons). Il s'ensuit donc une thermalisation par l'interaction entre les électrons chauds et les phonons [18, 19]. Finalement, la dissipation de la chaleur vers l'environnement a lieu par couplage des phonons et des systèmes environnants, causant une diminution de la température de l'ensemble gaz d'électrons-phonon, la nanoparticule, jusqu'à ce que le système revienne à l'état initial pré-excitation (Figure 1.3(c) vers (a)).

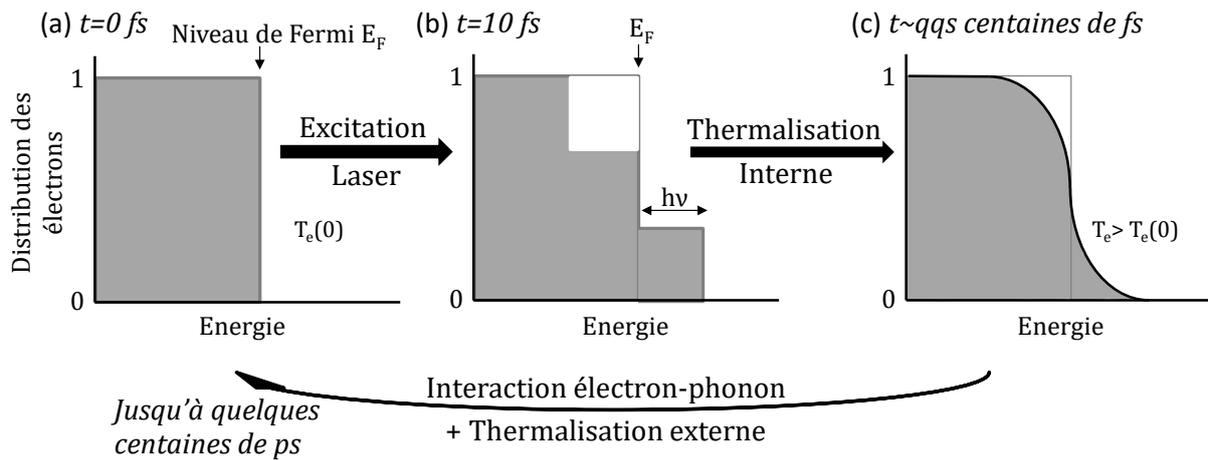


Figure 1.3: Schéma illustrant l'évolution de la distribution des électrons dans la bande de conduction d'une nanoparticule métallique. (a) Avant l'excitation laser, tous les niveaux en-dessous de celui de Fermi sont occupés, ceux au-dessus sont vides. On attribue à cette distribution une température appelée la température du gaz d'électron initiale $T_e(0)$. (b) L'excitation laser favorise la transition d'électrons depuis des niveaux inférieurs à celui de Fermi vers des niveaux au-dessus avec une énergie maximale égale à l'énergie d'excitation. La distribution est athermale du point de vue de la statistique de Fermi-Dirac. (c) Les électrons chauds se thermalisent avec les électrons « froids » par interaction électron-électron (thermalisation interne). Une température électronique $T_e > T_e(0)$ est atteinte, et la distribution électronique suit une distribution de Fermi-Dirac. Des interactions électron-phonon et phonon-environnement causent un refroidissement du gaz d'électrons et de la nanoparticule causant un retour à l'état initial (a).

En première approximation, ces étapes de relaxation qui suivent l'absorption de la lumière se déroulent de manière séquentielle sur des échelles de temps allant de quelques centaines de femtosecondes à quelques picosecondes selon l'énergie absorbée, la taille des nanoparticules et leurs couplages avec l'environnement. L'ordre des processus est : (i) Les collisions électron-électron, (ii) l'interaction électron-phonon et (iii) l'interaction phonon-environnement [9, 20]. Ces différents processus et les paramètres les influençant ont été beaucoup étudiés au cours des dernières 20 années par spectroscopie transitoire.

1.1.2.1. Dynamique de formation des électrons chauds et de l'interaction électron-électron

L'étude de la thermalisation interne des électrons hors-équilibre après l'excitation optique de la bande de conduction a été étudiée dans des nanoparticules de métaux tels que l'or, l'argent ou le cuivre afin d'étudier l'effet de l'environnement, de la taille ou du régime d'excitation et de comparer les constantes de temps des processus rencontrés dans des nanoparticules et dans des métaux massifs [19, 21-25].

L'effet du type de matrice autour des nanoparticules et de l'énergie d'excitation sur la relaxation électron-électron a été étudié par C. Voisin et al. pour des nanoparticules d'argent dans une matrice de 50 BaO-50P₂O₅ ou Al₂O₃. La durée de thermalisation des électrons τ_{th} a été trouvée constante pour $R > 5$ nm avec $\tau_{th} \approx 330$ fs [21], une valeur similaire à celle obtenue dans des films d'argent [23]. Cette valeur diminue rapidement pour les rayons plus faibles, sa variation est indépendante de l'environnement des nanoparticules et est indépendante de l'énergie de l'excitation pour une faible perturbation (augmentation de la température du gaz de l'électron de moins de 300 K) [9, 21]. Des études similaires ont été réalisées dans des suspensions colloïdales d'argent et d'or et des résultats semblables obtenus [24, 25]. Pour des nanoparticules avec $R > 10$ nm, τ_{th} est proche de celui du métal massif avec $\tau_{th} \approx 350$ fs pour l'argent et $\tau_{th} \approx 500$ fs pour l'or. En dessous de cette taille la constante de temps diminue rapidement. L'accélération de la thermalisation a été attribuée à une diminution de l'écrantage des interactions de Coulomb dû à la réduction de la taille des nanoparticules.

L'influence de l'énergie d'excitation pour une forte perturbation a été étudiée dans des films d'argent. Une thermalisation plus rapide des électrons a été obtenue pour $\Delta T_e > 300$ K. Pour $\Delta T_e = 1000$ K une constante $\tau_{th} = 75$ fs est obtenue, comparée à $\tau_{th} = 220$ fs pour $\Delta T_e = 100$ K. Ce changement est dû à l'étalement de la distribution des électrons autour du niveau de Fermi. Dans toutes ces expériences, l'énergie de la pompe dans le domaine de faible perturbation n'avait pas d'influence sur τ_{th} , où elle dépend principalement de la propriété des électrons non-perturbés [23].

1.1.2.2. Dynamique de la relaxation électron-phonon

L'échange d'énergie entre les électrons et leur environnement est le processus principal ayant lieu suivant l'absorption de photons par des nanoparticules métalliques. Comme pour la dynamique électron-électron, l'influence de paramètres, tels que l'intensité de l'excitation et la taille des nanoparticules, sur la cinétique de l'interaction électron-phonon a été étudiée pour différents métaux [26-29].

L'effet de l'intensité de l'impulsion de pompe a été étudié sur la constante de temps τ_{e-ph} de relaxation électron-phonon. Hodak, J. et al. l'ont étudiée pour des nanoparticules d'or de 11 nm. Dans un domaine de faible excitation, τ_{e-ph} varie de façon linéaire avec l'énergie, jusqu'à atteindre une limite basse de 0.8 ps, comparable à celle du métal massif [26]. Pour des nanoparticules d'argent de diamètre 10 nm et 50 nm des conclusions similaires ont été obtenues avec des constantes de 1.0 ps et 1.1 ps [27]. Pour un film

d'or, τ_{e-ph} est dépendante du régime d'excitation : pour un ΔT_e élevé, τ_{e-ph} augmente avec l'énergie de la pompe[23].

L'influence de la taille des nanoparticules d'or a été aussi étudiée avec des tailles allant de 2 à 120 nm et il a été montré qu'elle n'existait pas [28, 29]. En revanche, la longueur d'onde d'excitation possède un fort effet sur la constante de temps pour des nanoparticules de cuivre [22] et d'or [29].

1.1.2.3. Thermodynamique de la relaxation électron-phonon

Après la thermalisation interne, la capacité calorifique électronique du gaz d'électrons C_e est dépendante de sa température T_e [27, 30]. L'évolution de T_e et celle de la température de la maille T_m peuvent être décrites dans le cadre du modèle à deux températures (*Two Temperatures Model*, TTM). Ce modèle se base sur l'hypothèse que la thermalisation interne est quasi-instantanée (plus rapide que la durée de l'impulsion laser) et que le métal est séparé en deux sous-systèmes, le gaz d'électrons de la bande de conduction de température T_e et le réseau ionique de température T_m . Les expressions suivantes modélisent la vitesse d'échange de l'énergie entre les électrons et les phonons [31, 32] :

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = -G(T_e - T_m) \quad (1.9)$$

$$C_m \frac{\partial T_m}{\partial t} = -G(T_e - T_m) \quad (1.10)$$

Avec G la constante de couplage électron-phonon et C_m la capacité calorifique de la maille.

La dépendance de C_e en fonction de la température T_e implique que la cinétique de l'interaction électron-phonon dépend de la température électronique initiale. Lors d'une faible excitation, $C_e(T_e) \approx C_e(T_0)$, avec T_0 la température ambiante, donnant une décroissance exponentielle de T_e avec une constante de temps $\tau_{e-ph} = C_e(T_0)/G$.

Pour une plus forte excitation, la dépendance de C_e par T_e doit être prise en considération menant à un déclin non-exponentiel de T_e .

1.1.2.4. Etude des effets aux interfaces sur la dynamique des électrons

L'influence de la matrice contenant les nanoparticules métalliques et leur environnement sur les cinétiques de relaxation ont été étudiés. Par exemple, une relaxation plus rapide a été observée pour des particules d'argent dans l'alumine poreuse ($\tau = 0.77$ ps) que dans la silice vitreuse ($\tau = 1.4$ ps). Cette différence a été attribuée à la plus grande conductivité thermique de la première matrice, permettant ainsi une diffusion thermique plus rapide entre la nanoparticule et la matrice [33]. La même explication a été avancée dans le cas de nanoparticules d'or en solution aqueuse ou dans différents gels de polymères [34]. En passant de la solution aqueuse, à un hydrogel ou un gel organique, il y a une augmentation de la durée de relaxation électron-phonon et phonon-phonon, à faible excitation comme à forte excitation.

Dans le cas de l'étude de nanoparticules d'or couvertes de sulfate et de diamètre compris entre 1.7 et 9.2 nm, un retard de la thermalisation interne comparé à l'or massif a été proposé pour expliquer la modification de la dynamique de couplage électrons-phonons. Les électrons athermaux subissent une diffusion inélastique résonante avec les orbitales moléculaires inoccupées de l'adsorbat créant un état athermal de longue durée, causant une diminution des forces de couplage électron-phonon et donc un ralentissement de la thermalisation externe [35-38]. Dans ce cas, le modèle TTM n'est plus valide car il y a un chevauchement entre la thermalisation interne et externe, la première ne pouvant plus être considérée comme instantanée car une partie de l'énergie photonique est transférée directement dans l'adsorbat [35].

1.2. Zéolithes et leur forme colloïdale : les nanozéolithes

Les zéolithes sont des solides microporeux de la famille des aluminosilicates. Elles sont composées de groupements TO_4 tétraédriques (T=Al ou Si) liés les uns aux autres en partageant un oxygène. Les TO_4 servent de blocs primaires et peuvent être assemblés en blocs secondaires qui eux-mêmes formeront l'unité de maille de la zéolithe. Les liaisons T-O-T donnent naissance à des anneaux eux même responsables de la formation de la charpente de la zéolithe. Elle est composée d'un système de pores réguliers sous la forme de cages vides et/ou d'un système de canaux. La taille des pores est de l'ordre moléculaire, 0.3 à 2 nm. Tout cela amène une grande diversité de structures possibles

avec 231 structures différentes homologuées jusqu'à maintenant [39]. La formule générale d'une zéolithe peut être écrite par une formule de type : $M_{x/n}^{n+} [(AlO_2)_x, (SiO_2)_y] \cdot w H_2O$ avec M un ion métallique de charge n.

La diversité d'agencement, de la composition chimique de la zéolithe ainsi que la nature des espèces chimiques présentes dans les pores permettent d'obtenir un matériau avec des propriétés chimiques et physiques modulables [40]. Ces propriétés peuvent être obtenues de 2 façons différentes et complémentaires, soit en cherchant des nouvelles structures ayant les propriétés voulues, soit en modifiant les paramètres de structures déjà existantes durant la synthèse ou par traitement post-synthèse [40]. Cette diversité de propriétés donne aux zéolithes de nombreuses applications dans les domaines de la catalyse [41, 42], de la séparation de mélanges [43, 44], du stockage de gaz [45], des échanges ioniques [46, 47], etc.

1.2.1. Généralités

La forme courante des zéolithes est celle de cristaux de taille micrométrique. Elles sont donc produites sous la forme de poudre. La taille des cristaux, en raison de la limitation du transport de masse et de la diffusion dans les canaux de petites tailles, réduit les performances [48]. Il y a un enjeu économique important à synthétiser des zéolithes de petites tailles (inférieures à 500 nm). On parle alors de nanozéolithes. La synthèse de cristaux de zéolithes de taille nanométrique permet de combiner une nanoporosité à l'intérieur des cristaux et une microporosité entre ces derniers. Cela conduit à une surface externe beaucoup plus importante et un échange plus rapide des réactifs et des produits dans les nanopores. De plus, les nanozéolithes peuvent être utilisées sous différentes formes, telles que des suspensions colloïdales, des poudres, des films minces de qualité optique, des membranes ou sous forme autosupportée.

Les premières nanozéolithes ont été synthétisées à l'aide d'agents organiques directeurs de structure. Leur rôle est de guider la formation et de stabiliser la charpente de la zéolithe. La nature chimique, la taille et la forme de ces gabarits influencent la structure de la charpente. Toutes les zéolithes ne peuvent pas être synthétisées sous forme de nanozéolithes, une liste est établie dans l'article suivant [49]. Un des principaux freins au développement des nanozéolithes est l'utilisation de ces composés organiques pour leur synthèse. En effet, ils sont contraignants d'un point de vue environnemental et industriel à cause de leur pollution et de leur coût. Des progrès récents dans le domaine ont permis de développer des méthodes de synthèse de nanozéolithes à partir de système hydrogel

sans agent structurant organique comme ceux utilisés dans la production industrielle de zéolithe [50, 51].

1.2.2. Application des nanozéolithes

La diversité des propriétés des zéolithes, telles que leur surface, la taille de leurs pores et leur capacité catalytique en font des matériaux intéressants pour diverses applications. De plus, la préparation de suspensions colloïdales de nanozéolithe dispersées de façon homogène dans le solvant a permis la fabrication de films minces, homogènes et transparents par différentes techniques telles que le spin-coating [49, 52], le dip-coating [53] ou la croissance de zéolithes sur différents substrats [54]. Ces couches fines sont intéressantes pour des applications comme la détection de substances gazeuses [55] telles que le CO [56] ou H₂O [57], ou pour la fabrication de biocapteurs en stabilisant des enzymes à la surface des nanocristaux [58]. Un autre domaine concerne les microprocesseurs du fait de la faible constante diélectrique des nanozéolithes [59-61]. Les nanozéolithes organisées sous forme de membranes peuvent être utilisées pour la séparation de mélanges organiques [62, 63] ou comme réacteur [41, 63].

1.2.3. Les nanozéolithes EMT et LTL

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux zéolithes de type LTL et EMT. Leurs caractéristiques sont présentées ci-dessous.

La nanozéolithe EMT :

La zéolithe de type EMT a été synthétisée en 1981 par Barrett et Vaughan [64] avec, en même temps, de la zéolithe de type FAU. Elle a une des densités de maille les plus faibles des matériaux microporeux ($13.3 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$) [39] et est un polymorphe hexagonal de la FAU cubique. La synthèse d'EMT pure est possible en utilisant l'éther 18-couronne-6 et des conditions expérimentales bien contrôlées [65]. Elle est composée, comme la FAU, d'un système de larges pores (système cyclique à 12 chaînons) tridimensionnel. La structure de l'EMT est composée de systèmes cycliques à 4, 6 et 12 chaînons. Elle comporte des canaux perpendiculaires avec des ouvertures d'une taille de $7.3 \times 7.3 \text{ \AA}^2$, selon la direction c-, et $7.5 \times 6.5 \text{ \AA}^2$ selon la direction a- et b- (Figure 1.4). Les pores peuvent contenir au maximum une sphère ayant un diamètre de 11.55 \AA . Son ratio Si/Al est faible avec une valeur de ~ 1.15 .

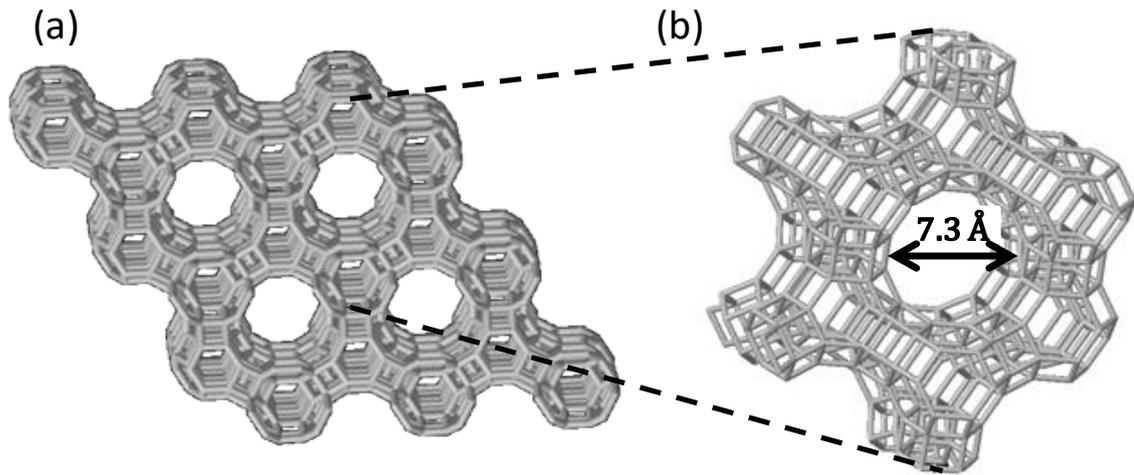


Figure 1.4 : (a) Mailles de la zéolithe EMT projetées selon l'axe c- (b) Détails d'un motif de EMT [39].

L'obstacle principal à l'utilisation de l'EMT pour des applications catalytiques, tels que le craquage catalytique [66] et l'alkylation [67], résidait dans la nécessité d'utiliser l'éther 18-couronne-6, très coûteux, pour la synthèse d'EMT pure. Mintova *et al.* ont réussi à obtenir des cristaux d'EMT de taille nanoscopique sans agent structurant organique et à température proche de l'ambiante. Les nanocristaux de 10-15 nm sur 2-3 nm, avec un ratio Si/Al=1.14, ont été obtenus à l'aide d'un contrôle rigoureux et régulier de la température et de l'état de la synthèse [50, 68].

La nanozéolithe LTL :

La zéolithe LTL est un matériau cristallin composé de systèmes cycliques à 12 chaîons monodimensionnels connectés entre eux par des systèmes cycliques à 8 chaîons tridimensionnels. Ces derniers sont tellement déformés qu'ils ne permettent qu'une diffusion monodimensionnelle dans les systèmes cycliques à 12 chaîons. Les canaux ont une ouverture d'un diamètre de 7.1 Å (Figure 1. 5). Les pores peuvent contenir au maximum une sphère ayant un diamètre de 11.01 Å.

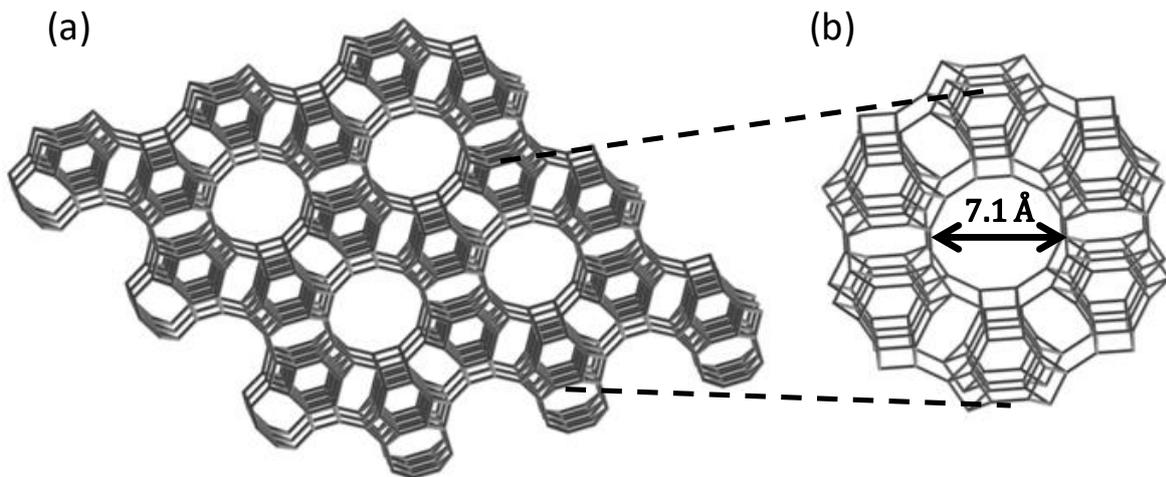


Figure 1. 5: (a) Mailles de la zéolithe LTL projetées le long de l'axe c- (b) Détails d'un motif de LTL [39].

La zéolithe LTL a des applications dans les domaines de la catalyse [69, 70], en optique ou en tant que système capteur de lumière pour des cellules solaires [71, 72].

1.2.4. Les nanozéolithes fonctionnalisées par des nanoparticules métalliques

Différentes applications de nanozéolithes fonctionnalisées par des nanoparticules métalliques ont déjà vu le jour. Nous allons ici nous intéresser principalement à celles avec des nanoparticules d'argent. Ce type de matériaux a des applications dans le domaine des bio-senseurs par exemple, avec la détection de H_2O_2 [73], ou comme capteur chimique pour la détection de l'hydrazine [74]. Dans le domaine médical, il a été utilisé comme site de croissance pour des nanoparticules d'hydroxyapatite, et peut être utilisé comme matériel d'implant osseux [75]. L'argent ayant aussi des propriétés antibactériennes, l'incorporer dans des zéolithes permet une libération lente des ions d'argent sur de longues durées et avec une meilleure efficacité antibactérienne que l'argent seul [76, 77].

1.2.5. La spectroscopie ultrarapide appliquée à l'étude des processus photoinduits dans des matrices zéolithiques

Les études par spectroscopie résolue dans le temps dans des zéolithes sont encore à ce jour peu répandues. On peut en partie l'expliquer en raison de la nature pulvérulente de ces matières qui nécessitent d'utiliser des techniques de réflexion diffuse qui sont contraignantes du point de vue expérimental [78, 79]. Pour la spectroscopie dans le domaine UV-Vis, les études de photoréactivité dans les zéolithes utilisent la

spectroscopie de fluorescence. Par exemple, Gil M., et al. ont utilisé la spectroscopie par fluorescence (par up-conversion) femtoseconde pour étudier une molécule photochromique, la salicyaldéhyde azine (SAA), dissoute dans du dichlorométhane et dans une zéolithe de type faujasite NaX. La forme finale obtenue après excitation n'est pas la même en solution où un tautomère de type cétone est obtenu et, dans la zéolithe où un zwitterion est obtenu. Le confinement cause, entre autres, un ralentissement de la redistribution de l'énergie vibrationnelle intramoléculaire, passant de 80-200 fs à 140-360 fs, et du refroidissement vibrationnel, de ~ 1 ps à 2-5 ps probablement dû à la perte de liberté des molécules confinées [80]. Ce dernier a été aussi observée pour la 2-(2'-hydroxyphényl)benzoxale dans des zéolithes de type NaX et NaY comparé à la solution par Alarcos N., Cohen B., et Douhal A. [81]. Finalement, on trouve quelques études dans le domaine infrarouge, en utilisant des zéolithes sous la forme de pastilles autosupportées très minces (10 mg environ sur 13 mm de diamètre). Par exemple, Bonn M. et al. ont utilisé la spectroscopie picoseconde infrarouge par transmission pour étudier la structure et la dynamique du méthanol adsorbé dans des zéolithes acides. Ce travail a permis de caractériser la réaction du complexe méthanol-site catalytique de la zéolithe et du premier intermédiaire de la conversion du méthanol sous une excitation infrarouge picoseconde [82].

Le développement des nanozéolithes ouvre des perspectives intéressantes pour la spectroscopie. La possibilité de stabiliser les zéolithes en suspension colloïdale permet d'étudier la photoréactivité de molécules confinées dans les zéolithes par spectroscopie d'absorption transitoire en transmission, pour l'étude de mécanismes photochimiques [83, 84] ou pour l'étude de la croissance de nanoparticules métalliques ou semi-conductrices [85, 86]. D'un point de vue spectroscopique, cette approche est très intéressante pour des problèmes de photocatalyse en solution, par exemple. Dans le cas de l'étude de la réponse plasmonique des nanoparticules métalliques, son intérêt est plus limité car il est difficile en solution de contrôler le micro-environnement des nanoparticules confinées dans les zéolithes.

1.3. Conclusion

Les nanoparticules métalliques sont des matériaux dont les propriétés dépendent de nombreux paramètres dont leur taille et leur environnement. Les incorporer dans des nanozéolithes permet de contrôler ces 2 aspects et ouvrent la voie vers de nouvelles

applications. En effet, les nanozéolithes fonctionnalisées sont des matériaux intéressants pour le développement de matériaux photoactifs et l'étude des processus de plasmonique chimique. L'excitation des nanoparticules engendre une réponse plasmonique dont les différentes étapes peuvent être suivies par spectroscopie d'absorption transitoire. La préparation des nanozéolithes fonctionnalisées sous forme de films minces transparents permet d'envisager l'étude par spectroscopie ultrarapide, sous atmosphère contrôlée, de la réponse plasmonique en fonction de différents paramètres tels que l'environnement et l'intensité d'excitation. Dans cette thèse, nous avons décidé de réaliser des expériences de spectroscopie d'absorption transitoire dans des nanozéolithes assemblées en couches minces, pour évaluer la pertinence et le potentiel d'une telle approche.

Chapitre 2: Matériels et méthodes

Ce chapitre décrit les matériaux et les dispositifs instrumentaux utilisés ou développés dans le cadre de ce travail. La première partie présente brièvement la synthèse des nanozéolithes fonctionnalisées par les nanoparticules d'argent ainsi que les méthodes de préparation des couches minces. Les résultats concernant la caractérisation des échantillons sont présentés dans les chapitres consacrés à chacun des matériaux. La deuxième partie rassemble la description des dispositifs de spectroscopie infrarouge du plateau de spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et Raman du LASIR utilisés dans le cadre de cette thèse, ainsi que les développements instrumentaux et méthodologiques réalisés spécifiquement pour l'étude des films minces de zéolithe. Finalement la dernière partie décrit le dispositif pompe-sonde utilisé pour les mesures par absorption transitoire. Il est basé sur le dispositif originel du laboratoire, initialement dédié aux études de photochimie en solution, et que nous avons fait évoluer en le couplant avec une cellule optique pour l'étude des couches minces en transmission et sous atmosphère contrôlée.

2.1. Préparation des suspensions Ag-LTL et Ag-EMT

Les échantillons étudiés dans ce travail sont des couches minces de nanocristaux de zéolithes qui contiennent des nanoparticules d'argent. Ces couches minces, notées Ag-LTL et Ag-EMT en fonction du type de zéolithe, sont préparées suivant les étapes génériques suivantes :

- 1) Synthèse de nanocristaux de zéolithes LTL ou EMT en suspension colloïdale
- 2) Introduction des cations d'argent Ag^+ par échange ionique. Le taux d'argent échangé dans la structure pouvant être contrôlé par la concentration d'argent dans la solution.
- 3) Réduction chimique des cations d'argent au moyen de la triéthylamine ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$). La concentration de triéthylamine contrôle l'avancée de la

réduction, et la distribution finale des nanoparticules d'argent. Ces suspensions sont stables pendant plusieurs mois.

- 4) A partir des suspensions Ag-LTL ou Ag-EMT réduites, dépôt des couches minces sur des substrats adaptés pour la spectroscopie.

Dans ce travail, qui est le premier réalisé sur cette famille de matériaux solides, nous ne nous sommes pas intéressés spécifiquement aux effets des conditions de réduction ou de la concentration des cations, sur la nature et la distribution des nanoparticules d'argent dans les nanozéolithes LTL ou EMT. Nous avons sélectionné une suspension de type Ag-LTL et une suspension Ag-EMT qui, après préparation, possèdent la couleur et le spectre d'absorption typique de la présence de nanoparticules d'argent ce qui a, par ailleurs, été confirmée par Microscopie Electronique à Transmission (TEM). Tous les films étudiés ont été préparés à partir de ces deux solutions initiales uniques.

2.1.1. Synthèse des suspensions colloïdales Ag-LTL

Les nanocristaux de zéolithe LTL préparés en suspension colloïdale ont été synthétisés au Laboratoire de Catalyse et Spectroscopie (LCS, Caen) par l'équipe de S. Mintova selon la méthode donnée en référence [1, 2] qui est résumée ci-dessous.

Les nanocristaux de zéolithe de type LTL ont été préparés, sans agent structurant, à partir d'une solution aqueuse transparente de silice, d'alumine et d'oxyde de potassium dans les proportions $5K_2O : 10SiO_2 : 0.5Al_2O_3 : 200H_2O$. Après une période de vieillissement de 24 heures à température ambiante, la cristallisation a lieu à 443 K pendant 18 heures sous conditions hydrothermales. Les nanoparticules de zéolithe sont alors purifiées par centrifugation jusqu'à ce que la solution décantée atteigne un pH de 8. Les nanocristaux sont ensuite stabilisés dans de l'eau à pH= 7.5-8.

Pour l'échange ionique, 20 mL de perchlorate d'argent avec une concentration de 0.05 M ont été ajoutés à 12 mL de la suspension de zéolithe et conservés pendant 4 heures à température ambiante. L'échantillon est ensuite purifié trois fois par centrifugation à haute vitesse et redispersé dans l'eau. Les nanoparticules d'argent dans la suspension de LTL ont été préparées par réduction micro-onde (120 °C, 10 min, 1000 W) en présence de triéthylamine (4mL) comme agent réducteur. A la fin de la préparation, la suspension possède une couleur jaune-verdâtre typique de la présence des particules d'argent de taille nanométrique.

2.1.2. Synthèse des suspensions colloïdales Ag-EMT

Les nanocristaux de zéolithe EMT préparés en suspension colloïdale ont été synthétisés au Laboratoire de Catalyse et Spectroscopie (LCS, Caen) par l'équipe de S. Mintova selon la méthode donnée en référence [3, 4] et résumée ci-dessous.

Les nanocristaux de zéolithe de type EMT ont été préparés sans agent structurant directeur de synthèse de la façon suivante : une solution A a été préparée en dissolvant 9.074 g d'aluminate de sodium (Strem Chemicals, 56.2 % Al_2O_3 , 39.5 % Na_2O) et 1.61 g d'hydroxyde de sodium (Prolabo 97 %) dans 100 g d'eau distillée. Ensuite 44.00 g d'hydroxyde de sodium ont été rajoutés et mélangés pour obtenir une suspension transparente. Une solution B a été préparée en mettant 57.692 g de silicate de sodium (Prolabo, 27 % SiO_2 , 8 % Na_2O) et 20.00 g d'hydroxyde de sodium dans une fiole de 250 mL contenant 80 g d'eau distillée, la solution a été mélangée jusqu'à devenir complètement transparente. Les deux solutions ont été refroidies dans un bain de glace à 277 K, ensuite, la solution A a été ajoutée dans B en mélangeant vigoureusement. Une suspension est formée avec la composition molaire suivante : $18.45\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 5.15\text{SiO}_2 : 240\text{H}_2\text{O}$. La suspension a été mélangée en continu pendant 5 minutes et gardée à 308 K pendant 36 heures. Les nanocristaux de zéolithes sont ensuite récupérés et purifiés jusqu'à atteindre pH 8.

La zéolithe EMT forme une suspension colloïdale stable et l'échange ionique de l'argent a été effectué en milieu aqueux pour éviter l'agglomération. Il a été effectué en ajoutant 20 mL d'une solution à 0.05 M de perchlorate d'argent à une suspension de zéolithe EMT de 7 mL à 2% en masse et conservé ainsi pendant 6 heures. L'échantillon est ensuite purifié trois fois par centrifugation à haute vitesse et redispersé dans l'eau. Pour la réduction des cations Ag^+ dans la suspension d'EMT, 4 ml de triéthylamine ont été ajoutés à 7 ml de la suspension Ag-EMT à 2 % en masse, puis la suspension résultante a été soumise à un rayonnement micro-onde (120 °C, 10 min, 1000 W). La suspension finale obtenue est stable, avec une teinte rougeâtre.

2.2. Méthodes de préparation des dépôts Ag-LTL et Ag-EMT et de caractérisation par spectroscopie IRTF

Le premier des objectifs de ce travail était la mise en place des outils, et des méthodes, nécessaires à l'étude par spectroscopie d'absorption transitoire de la photoréactivité plasmonique dans les zéolithes. Dans ce but, la nouvelle voie suivie est celle de l'utilisation de couches minces de zéolithe, fabriquées à partir des suspensions colloïdales, à des fins spectroscopiques. Pour cette utilisation inhabituelle de ces matériaux, il a donc fallu notamment (1) optimiser les protocoles de dépôts afin d'obtenir des échantillons compatibles avec la spectroscopie envisagée, et (2) se doter, au laboratoire, de protocoles et de dispositifs adaptés à la caractérisation de ces échantillons. Pour cela, l'option retenue a été de s'appuyer sur le parc de spectromètres IRTF du LASIR, la spectroscopie IRTF étant à la fois non-destructive et quantitative. Pour cela, le champ d'applications de ces techniques a été étendu, au laboratoire, à la caractérisation de l'homogénéité et de l'épaisseur des couches minces de zéolithe, par spectro-imagerie IRTF, ainsi qu'aux mesures de l'adsorption dans des solides poreux.

2.2.1. Dépôt en couches minces des nanocristaux de zéolithes sur des fenêtres de CaF₂ ou BaF₂

Pour satisfaire les exigences spectroscopiques, les couches minces de zéolithes ont été déposées sur des lames de CaF₂, dans un premier temps, qui sont transparentes entre l'UV et le moyen infrarouge, et bien adaptées aux expériences d'absorption transitoire UV-Vis. En vue de l'extension des méthodes développées dans ce travail à la spectroscopie transitoire IR, certains dépôts ont aussi été réalisés sur des lames de BaF₂, qui sont transparentes sur un large domaine spectral. Nous avons évité les substrats en silicium, bien adaptés pour la réalisation de dépôts denses et homogènes, mais qui absorbent dans le visible et auraient perturbé les expériences pompe-sonde.

Tableau 2.1 : *Propriétés des matériaux utilisés comme fenêtres optiques et supports de dépôts*

Matériau	Formule	Domaine spectral de transparence (cm ⁻¹)
Fluorure de Calcium	CaF ₂	50 000 à 1 000
Fluorure de Baryum	BaF ₂	66 600 à 830

Pour les dépôts sur les lames de verre, deux méthodes ont été appliquées. La première a été mise au point et optimisée au laboratoire LCS dans le cadre de la thèse de Anastasia Kharchenko [87] et du projet ANR TAR-G-ED. Ce protocole a été appliqué pour l'échantillon Ag-LTL. En parallèle du développement de cette méthode, une solution de dépôt alternative a été développée au LASIR afin de pouvoir commencer les expériences, et ses conditions optimisées pour l'étude des échantillons Ag-EMT.

2.2.2. Préparation des films Ag-LTL par spin-coating

Avant le dépôt, la surface d'une fenêtre optique en CaF_2 a été modifiée afin d'en améliorer son adhérence. Elle a été d'abord lavée à l'éthanol puis à l'acétone et ensuite immergée dans une solution à 5 % en masse de chlorure de Polydiallyldiméthylammonium (PDDA) pendant 20 minutes. Elle a été rincée à l'eau distillée puis trempée dans la solution mère de zéolithe LTL durant 20 minutes. Le processus est répété 3 fois. Le film est ensuite calciné à 723 K pendant 3 heures, avec une montée en température de 3 K/min.

La suspension colloïdale a été mélangée avec une solution de Polyvinylpyrrolidone, (PVP10, $M_{\text{moyen}} = 10\ 000$, Sigma-Aldrich) à 5 % en masse dans H_2O , avec un ratio de 1 : 10 pour augmenter l'adhérence et la stabilité du film. Elle a été ensuite passée au bain à ultrasons pendant 30 minutes et filtrée au travers d'une seringue à filtre de 450 nm. La suspension a été déposée goutte à goutte sur la fenêtre de CaF_2 modifiée à l'aide d'un Spin Coater (Wafer Spinner SPIN150-NPP). La vitesse et la durée de rotation optimale sont de 5000 tours/min pendant 30 secondes. La procédure a été répétée autant de fois que nécessaire jusqu'à ce que l'épaisseur voulue soit atteinte. Le film a ensuite été calciné sous argon dans un four tubulaire à 723 K pendant 3 heures, avec une montée en température de 3 K/min afin de calciner le PVP et le PDDA.

2.2.3. Préparation des films minces d'Ag-EMT par dépôt

Les films d'Ag-EMT étudiés ont été préparés de plusieurs façons différentes. Les deux techniques suivantes ont été retenues car les échantillons obtenus avec celles-ci sont assez transparents et homogènes pour les études par spectroscopie transitoire.

Avant d'effectuer les dépôts, les fenêtres optiques ont été lavées à l'éthanol puis à l'acétone :

- Une goutte d'un mélange de la suspension colloïdale d'Ag-EMT diluée 10 fois dans de l'éthanol a été déposée sur une fenêtre de CaF_2 de 13 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur (Eksma Optics). L'échantillon a été placé dans un dessiccateur thermostatique sous vide (J.P. Selecta Vacuo-Temp 44000474) à 333 K jusqu'au séchage complet. Le processus a été répété 3 fois.
- Une fenêtre de BaF_2 de 13 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur (Thuert B France) a été immergée dans une solution de silice (Nalco™), diluée 10 fois avec de l'eau distillée, pendant 30 minutes et ensuite a été rincée abondamment à l'eau distillée. L'échantillon a été séché dans une étuve à 333 K. Une goutte de suspension colloïdale de d'Ag-EMT diluée 10 fois avec de l'éthanol a été déposée sur la fenêtre qui a ensuite été placée dans un dessiccateur thermostatique comme pour le film précédent. Ce dernier processus a été répété 3 fois.

Afin de calciner les composés organiques utilisés lors de la préparation tout en évitant l'oxydation de l'argent, les échantillons ont ensuite été placés dans un four tubulaire (Nabertherme R50/250/12) sous vide pendant 3 heures à 623 K, avec une montée en température sur 3 heures.

Avant toutes les séries d'expériences, les échantillons ont été calcinés sous vide pour évacuer les composés organiques volatils éventuellement adsorbés par la zéolithe.

2.2.4. Outils et méthodes de caractérisation des films de nanozéolithes par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

2.2.4.1. Description des spectromètres Infrarouges à Transformée de Fourier utilisés

Dans ce travail les spectromètres IRTF suivants ont été utilisés :

Avatar 360 (Société Thermo Nicolet) équipé d'un détecteur DTGS (400 cm^{-1} – 4000 cm^{-1}). Ce spectromètre a été utilisé pour les caractérisations de routine. Les mesures ont été effectuées en transmission ; l'échantillon étant placé directement dans le compartiment échantillon en utilisant les supports standards.

VERTEX 70 (Société Bruker) équipé d'un détecteur MCT (600 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}). Ce spectromètre a été utilisé pour les mesures *in situ* de l'adsorption dans les films de zéolithes. Pour cela, une cellule optique en transmission a été conçue au laboratoire et couplée à un dispositif d'adsorption de molécules en phase gaz. Cette cellule est insérée dans le compartiment échantillon. Ces équipements sont décrits plus loin.

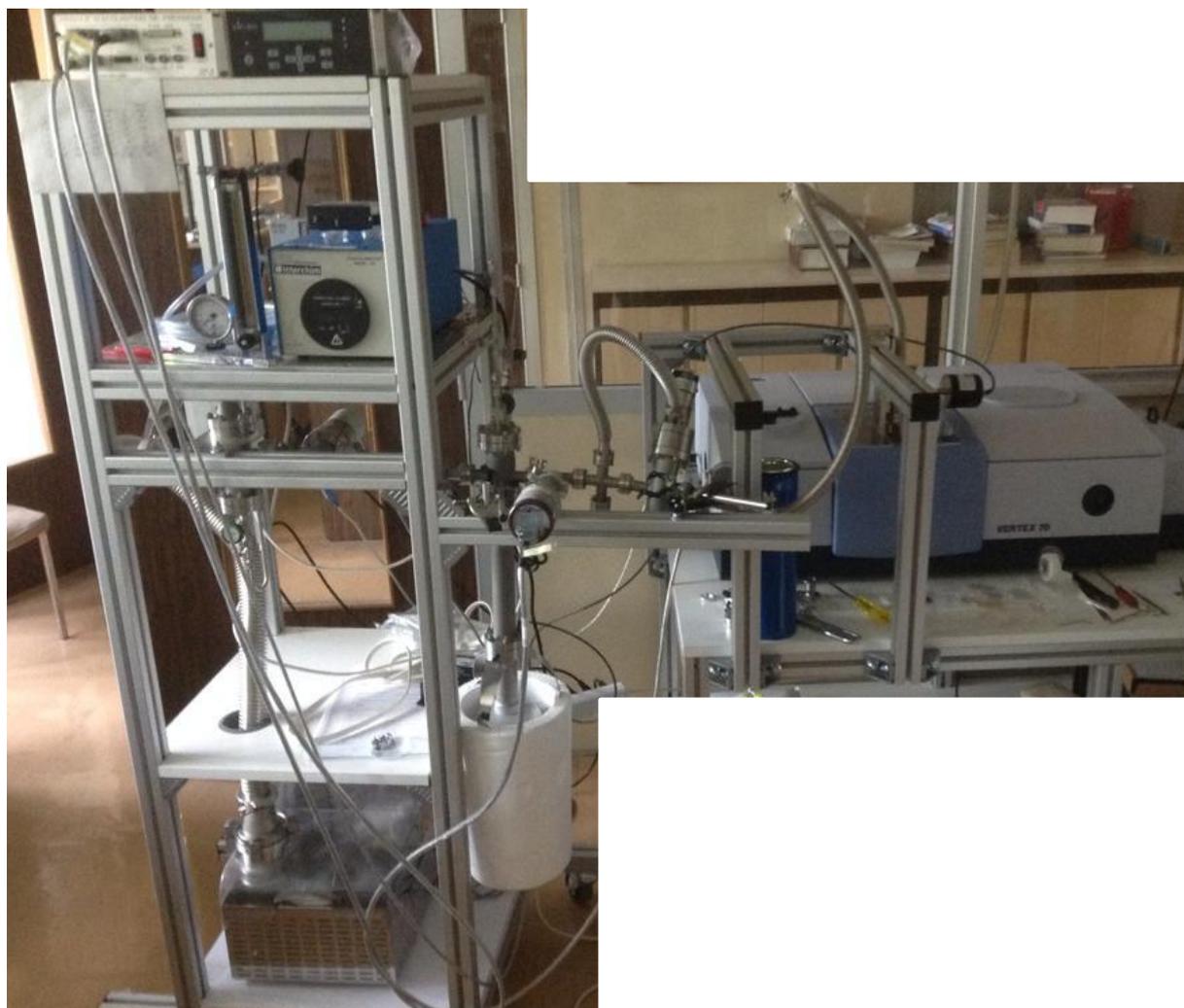


Figure 2.1 : Système pour l'adsorption des molécules gazeuses relié à la cellule optique placée dans le VERTEX 70. Dispositif schématisé dans la Figure 2.4.

Microscope FTIR HYPERION 3000 (Société Bruker) (Figure 2.2) équipé d'un détecteur MCT mono-élément et d'un détecteur matriciel, (FPA-Focal Plan Array), l'Hyperion 3000 combine la spectroscopie « simple point » à l'imagerie IRTF.

Il est équipé de deux objectifs Cassegrain (x15 et x36) permettant de travailler en transmission et en réflexion.

- Configuration du microscope en mode « simple point » :

Le détecteur mono élément MCT haute sensibilité couvre une gamme spectrale allant de 600 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La surface de l'échantillon sondée par le détecteur est de $60 \times 60\ \mu\text{m}^2$ avec l'objectif 36x et de $160 \times 160\ \mu\text{m}^2$ avec l'objectif 15x.

- Configuration du microscope pour l'imagerie :

Le détecteur matriciel (64×64 pixels) couvre une plage spectrale allant de 900 à $4\ 000\text{ cm}^{-1}$.

Grâce à ce détecteur FPA, 4 096 spectres peuvent être acquis simultanément couvrant une surface de $170 \times 170\ \mu\text{m}^2$ avec l'objectif x15 et $71 \times 71\ \mu\text{m}^2$ avec l'objectif x36.



Figure 2.2 : *Microscope infrarouge HYPERION 3000 couplé à un spectromètre Vertex 70 (Société Bruker).*

2.2.4.2. Dispositif pour la mesure de l'adsorption de molécules à l'état gazeux

Le dispositif construit pour la caractérisation de l'adsorption dans des films zéolithiques comporte deux parties : (i) une cellule optique, et (ii) un bâti sous vide couplé à un système d'admission de molécule en phase gazeuse.

La cellule optique fixée sur son support est illustrée sur la Figure 2.3. La cellule se compose d'un corps en inox de forme cylindrique réalisé à partir de composants compatibles ultravides ($P < 10^{-6}$ mbar). Les faces latérales de la cellule sont constituées de deux brides au format CF percées au centre. L'étanchéité sur ces brides est réalisée au moyen de fenêtres en CaF_2 de 13 mm de diamètre qui servent aussi de fenêtres optiques. Sur la face arrière, la fenêtre a une épaisseur de 2 mm et est montée dans une bride commerciale au moyen d'un joint torique. Sur la face avant, la fenêtre (1 mm d'épaisseur) a été intégrée au support de l'échantillon qui a été réalisé spécialement au

laboratoire. Dans ce cas, le porte échantillon réalise l'étanchéité sur la bride et la fenêtre est collée au moyen d'une cire pour l'ultravide. Le corps de la cellule comporte deux tubulures au format KF pour une connexion rapide et fiable au reste du dispositif. Pour les mesures, la cellule est positionnée au centre du compartiment échantillon. Le support a été conçu pour permettre un repositionnement précis dans le faisceau infrarouge.



Figure 2.3 : Cellule optique pour la caractérisation *in situ* de l'adsorption dans les films zéolithiques par spectroscopie IRTF.

Le système pour l'adsorption des molécules gazeuses est schématisé sur la Figure 2.4. Le dispositif est constitué d'un groupe de pompage turbomoléculaire PFEIFFER HiPace® 80 ($P_{\min} < 10^{-6}$ mbar), d'une pompe à sorption MDC Vaccum ($P_{\min} < 10^{-2}$ mbar) pour l'évacuation des vapeurs condensables, de 4 manomètres, d'un réservoir pour liquide, d'une vanne fine de fuite (MDC Vacuum ULV-150) et d'un ensemble de tubulures en inox le long desquelles sont disposées des vannes d'isolation. La pression mesurée par les manomètres est échantillonnée en temps réel au moyen d'un module d'acquisition, piloté sous Labview, qui a été réalisé au laboratoire dans le cadre d'un projet précédent. Pour les besoins de ce travail, les fonctionnalités de l'interface de contrôle Labview ont été augmentées.

Protocole expérimental pour le suivi de l'adsorption : L'adsorbat est introduit sous forme liquide dans le réservoir, la vanne 3 est fermée (Figure 2.4). L'ensemble est mis sous vide, puis les vannes 2 et 5 sont fermées pour isoler la pompe turbo et la cellule. L'air présent dans la bouteille est purgé et l'adsorbat est mis en équilibre avec sa vapeur au moyen de la pompe à adsorption en ouvrant la vanne 3. Elle est ensuite fermée, les vannes 2 et 5 ouvertes afin que l'ensemble de la ligne de vide soit purgé avec la pompe à vide secondaire. Cette dernière est ensuite isolée en fermant la vanne 1, la vanne 6 est ensuite fermée pour isoler la cellule et la partie gauche de la ligne de vide est remplie des molécules à adsorber jusqu'à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante pour éviter la condensation dans le système. On utilise alors la vanne de fuite pour admettre la vapeur de façon continue et contrôlée dans la cellule. Cette vanne peut être réglée avec un débit minimum de l'ordre de 10^{-6} mbar/s. Pour nos expériences, elle a été ajustée typiquement à un débit de l'ordre de 10^{-4} mbar/s. Pour cette valeur, on peut considérer que la pression dans la cellule varie peu durant l'enregistrement d'un spectre IRTF (100 secondes).

Lors des expériences, la pression est enregistrée en continu et en temps réel dans la cellule en différents points du circuit, au moyen du module d'acquisition et de son interface. Pour le suivi dans le temps de l'adsorption, on établit la corrélation entre la mesure de pression en temps réel et le temps auquel chaque spectre a été enregistré.

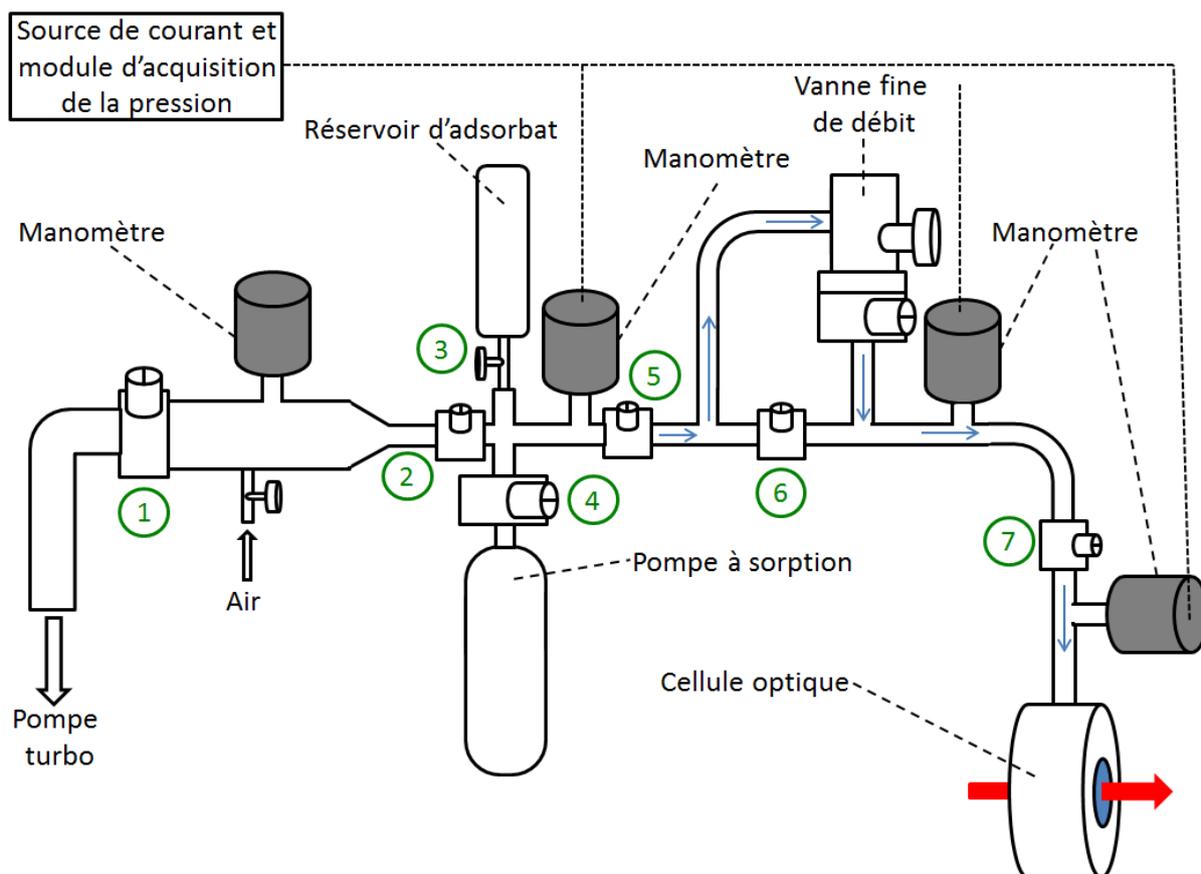


Figure 2.4: Dispositif développé pour contrôler l'atmosphère dans les enceintes expérimentales.

2.2.4.3. Caractérisation quantitative des films de zéolithes par spectroscopie IRTF

Nous avons choisi dans ce travail d'utiliser la spectroscopie IRTF car les couches minces préparées à partir des zéolithes offrent la particularité d'être transparentes sur le domaine infrarouge. Cette caractéristique est à souligner car les échantillons de zéolithes conventionnelles, sous la forme de cristallites de taille micrométrique, absorbent fortement dans l'infrarouge, si bien que lors des mesures en réflexion diffuse (DRIFT), ou en transmission dans des pastilles autosupportées, l'absorption dans la région $800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ est généralement saturée à cause des vibrations associées aux modes d'élongation des liaisons SiO_4 et AlO_4 du réseau zéolithique. Dans notre cas, les films étudiés sont suffisamment minces pour pouvoir mesurer sans saturation cette bande d'absorption infrarouge. Dans ce travail nous avons donc choisi d'étudier la possibilité d'utiliser cette signature spectrale pour quantifier des paramètres physico-chimiques des échantillons Ag-LTL et Ag-EMT.

Détermination d'un coefficient d'extinction massique pour Ag-LTL et Ag-EMT :

Pour mesurer la quantité de zéolithes déposées sur les fenêtres de CaF_2 , ou BaF_2 , nous avons déterminé un coefficient d'extinction massique associé à l'aire de la bande de vibration des élongations SiO_4 et AlO_4 . Pour cela, les spectres des zéolithes LTL et EMT ont été enregistrés pour des pastilles composées de différents mélanges zéolithe/KBr. Pour les deux zéolithes, les pastilles ont été préparées de la façon suivante : des mélanges de KBr avec des masses de zéolithe pure calcinée différentes ont été préparés. Environ 100 mg des mélanges ont été pesés et compressés sous 9 tonnes pour faire des pastilles 13 mm de diamètre. Pour les zéolithes EMT, l'aire des bandes a été mesurée entre 889 et 1229 cm^{-1} avec une ligne de base horizontale coupant le spectre à 1290 cm^{-1} (par exemple, la zone hachurée de la Figure 2.5). Pour les zéolithes LTL, l'aire des bandes a été mesurée entre 934 et 1274 cm^{-1} avec une ligne de base horizontale coupant le spectre à 1290 cm^{-1} (par exemple, zone hachurée de la Figure 2.6). L'aire de la bande est tracée en fonction de la densité surfacique de zéolithes puis les points sont ajustés par une régression linéaire passant par zéro (Figure 2.7). Les coefficients d'extinction obtenus sont $\varepsilon(\text{EMT})= 27.6 \text{ aire.mm}^2.\mu\text{g}^{-1}$ et $\varepsilon(\text{LTL})= 36.0 \text{ aire.mm}^2.\mu\text{g}^{-1}$. Ces coefficients seront utilisés dans les chapitres pour quantifier l'épaisseur du film mince, ou la quantité d'adsorbat dans la zéolithe.

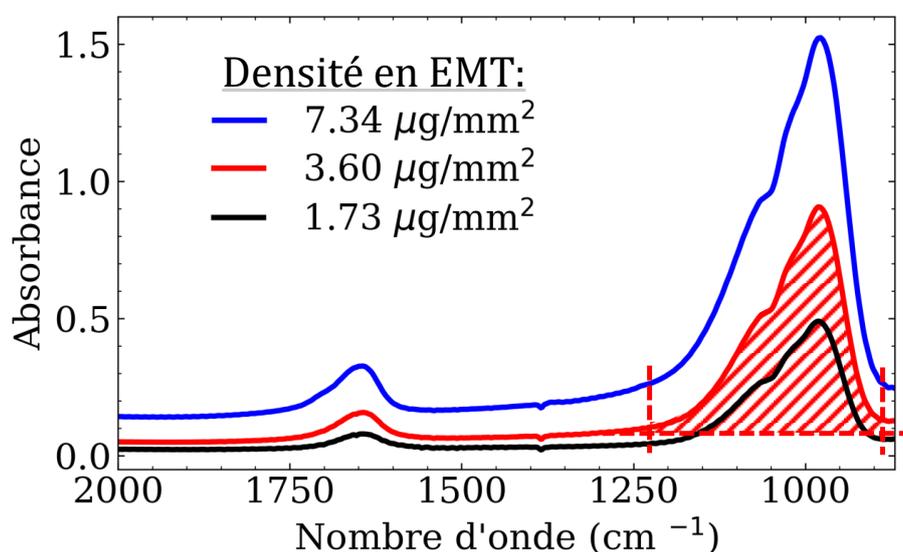


Figure 2.5: Spectres IRTF de pastilles de KBr avec différentes concentrations d'EMT : 1.73 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ (noir), 3.60 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ (rouge), 7.34 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ (bleu).

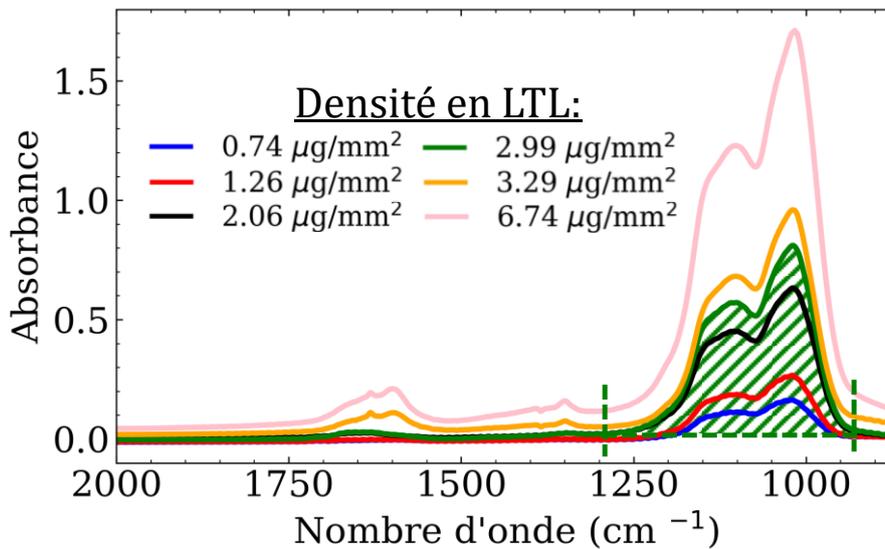


Figure 2.6: Spectres IRTF de pastilles de KBr avec différentes concentrations de zéolithe LTL non échangée : 0.74 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ (bleu), 1.26 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ (rouge), 2.06 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ (noir), 2.99 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ (vert), 3.29 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ (orange), 6.74 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ (rose).

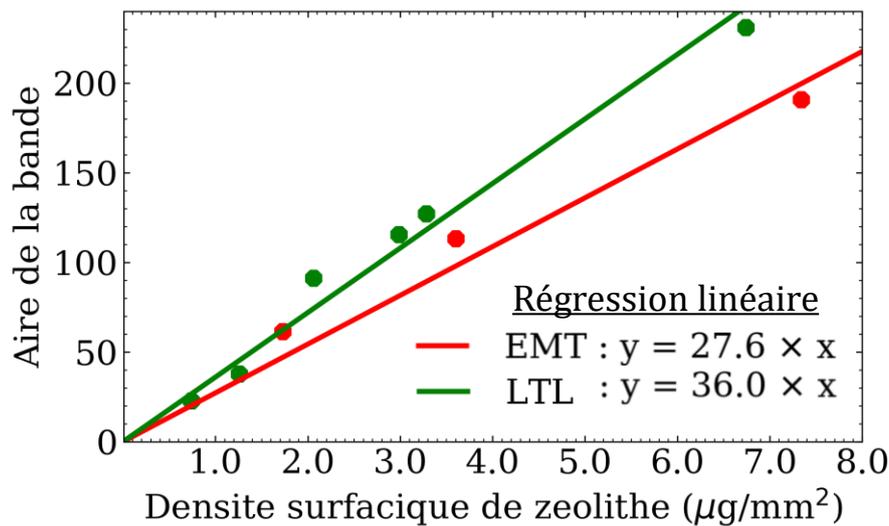


Figure 2.7: Aire de la bande caractéristique de la zéolithe en fonction de la densité surfacique en zéolithe des pastilles et ajustée par une régression linéaire : Pour la zéolithe EMT (rouge) entre 889 et 1229 cm^{-1} (zone hachurée de la Figure 2.5) et pour la zéolithe LTL (vert) entre 934 et 1274 cm^{-1} (zone hachurée de la Figure 2.6).

Estimation de l'épaisseur d'un film de Ag-LTL ou Ag-EMT :

En se basant sur le spectre IRTF d'un film de zéolithe et en utilisant le coefficient d'adsorption déterminé précédemment, on trouve une densité surfacique moyenne de celui-ci. Dans le cas d'un film de Ag-LTL, on a, d'après la Structure Commission of the International Zeolite Association, une masse molaire pour la zéolithe LTL égale à

$M(LTL) = 2835.135 \text{ g/mol}$ [39]. Cela nous permet ainsi d'obtenir la densité surfacique moyenne du film en mailles de zéolithe/ mm^2 . La maille de LTL a un volume de 2153.11 \AA^3 (Figure 2.8 (a)), ce qui est équivalent à un cube avec des arêtes de 12.913 \AA (Figure 2.8 (b)). En considérant une couverture parfaite du motif zéolithique sur une monocouche, on obtient une densité surfacique de $5.997 \cdot 10^{11}$ mailles de zéolithe/ mm^2 (Figure 2.8 (c)). Connaissant la densité surfacique de notre film en mailles de zéolithe/ mm^2 , il suffit de diviser cette valeur par la densité surfacique théorique d'une monocouche de 1 mm^2 ($5.997 \cdot 10^{11}$ mailles de zéolithe/ mm^2), on trouve ainsi le nombre de « couches » de mailles zéolithiques formant le dépôt (Figure 2.8 (d)). En multipliant cette valeur par la taille des arêtes du cube que nous avons considéré (12.913 \AA), on obtient l'estimation de l'épaisseur du film.

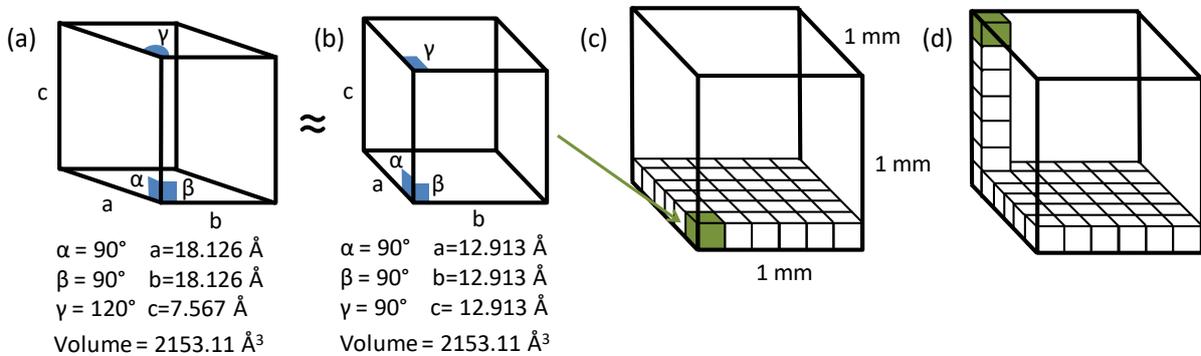


Figure 2.8: (a) Maille de la zéolite LTL ; (b) Maille cubique de volume équivalent à celle de LTL; (c) Couverture parfaite du motif zéolithique d'une surface de 1 mm^2 ; (d) Empilement de couches de mailles zéolithiques pour remplir 1 mm^3 .

Un raisonnement similaire peut être effectué pour les films de Ag-EMT en utilisant les valeurs de la Structure Commission of the International Zeolite Association pour la zéolithe de type EMT. Avec un volume de maille de 7207.45 \AA^3 , ce qui est équivalent à un cube avec des arêtes de 19.316 \AA , on obtient une densité surfacique de $2.680 \cdot 10^{11}$ mailles de zéolithe/ mm^2

2.3. Adaptation du dispositif pompe-sonde d'absorption transitoire pour la mesure dans des films minces sous atmosphère contrôlée

2.3.1. La spectroscopie d'absorption pompe-sonde : principe et mise en œuvre expérimentale

2.3.1.1. Principe

L'absorption transitoire dans le domaine temporel femto/picoseconde est une technique spectroscopique résolue en temps qui utilise le principe « pompe-sonde » pour s'affranchir de la limitation temporelle des dispositifs électroniques qui sont encore aujourd'hui limités à quelques dizaines de picosecondes.

La méthode pompe-sonde est une technique stroboscopique qui utilise deux impulsions laser de courte durée et synchronisées entre elles. La première impulsion, la pompe, perturbe l'échantillon à un instant t_0 et induit un processus transitoire qui modifie ainsi ses propriétés optiques et notamment sa transmittance. La seconde impulsion, la sonde, traverse le volume excité à un instant relatif Δt , par rapport à l'excitation de l'échantillon, afin d'analyser l'effet de la perturbation à l'instant $t_0 + \Delta t$ (Figure 2.9).

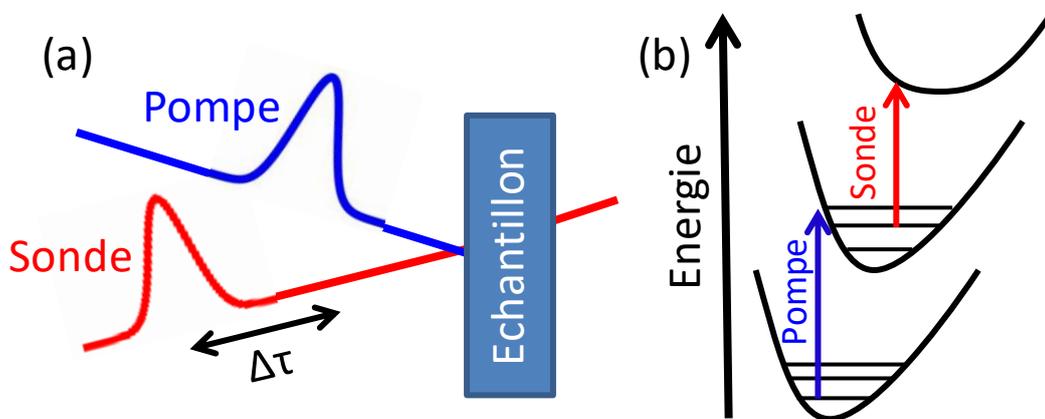


Figure 2.9: (a) La méthode pompe-sonde : L'échantillon est excité par une impulsion de pompe, et après un délai Δt , il est sondé par l'impulsion de sonde qui est recueillie par le détecteur. (b) La pompe perturbe l'échantillon, le fait passer dans un état transitoire. Ensuite la sonde interagit avec le système transférant certaines populations vers un troisième état électronique.

Pour obtenir les signaux d'absorption transitoire, l'intensité de l'impulsion de sonde après l'échantillon doit être mesurée sans excitation de pompe (I_0) et avec excitation (I) pour chaque décalage pompe-sonde Δt . La transmittance, $\Delta T(\Delta t)$, et l'absorbance transitoire, $\Delta A(\Delta t)$, sont formellement données par les formules :

$$\Delta A(\Delta t) = -\log \Delta T(\Delta t) = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2.1)$$

Avec I l'intensité transmise par l'échantillon avec excitation et I_0 l'intensité sans l'excitation.

2.3.1.2. Le dispositif d'absorption UV-Vis femtoseconde du LASIR

L'étude par spectroscopie d'absorption transitoire a été réalisée avec le dispositif d'absorption UV-Vis femtoseconde du LASIR [88] (Figure 2.10) décrit ci-dessous, et sur lequel a été adapté un dispositif pour la mesure des films minces sous atmosphère contrôlée.

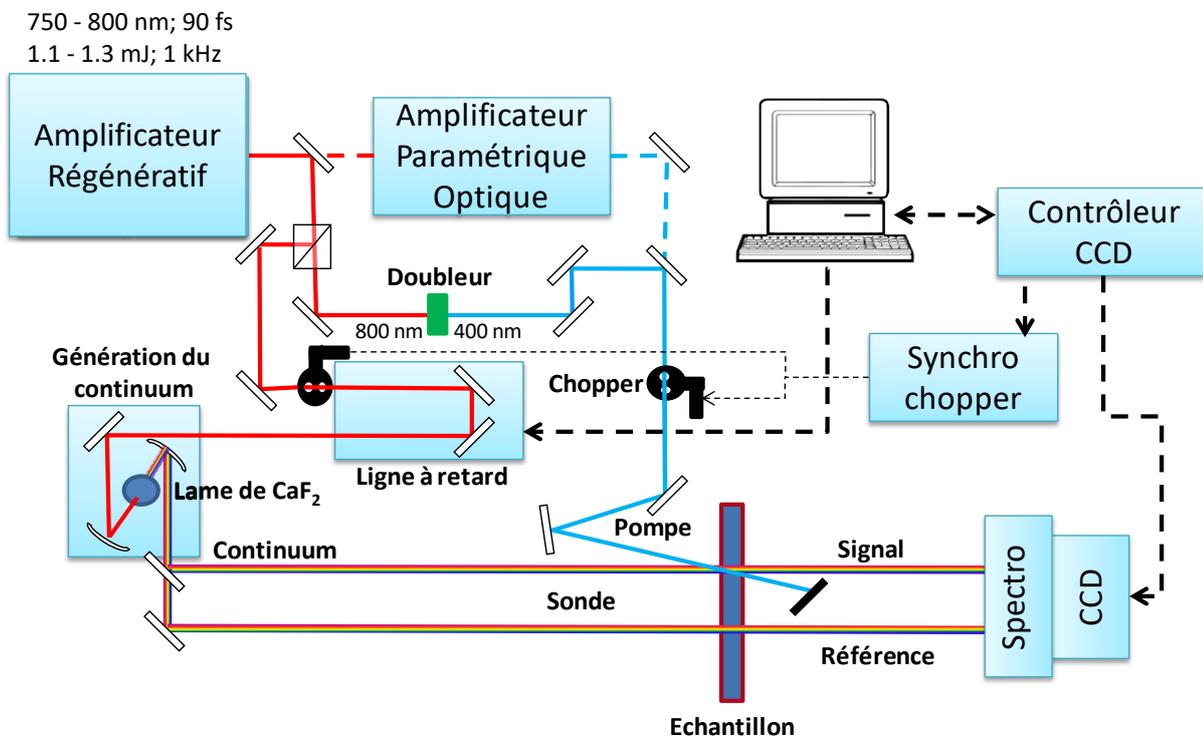


Figure 2.10: Le dispositif d'absorption UV-Vis femtoseconde du LASIR

Le chaîne laser et la génération de la pompe et de la sonde

Le dispositif est basé sur l'utilisation d'une chaîne laser Ti:Sa amplifiée (Libra Coherent) qui délivre avec une fréquence de 1 kHz, des impulsions de 90 fs, à 800 nm, et avec une énergie 1.1-1.3 mJ/impulsion. A partir de l'impulsion initiale, on prélève environ 80% de l'énergie pour générer la pompe, soit par amplification paramétrique au moyen d'un OPA (Palitra, Quantronix) que nous avons utilisé pour exciter nos échantillons à 350 nm, soit par doublage de fréquence dans un cristal de BBO pour générer une pompe à

400 nm. Le reste de l'impulsion est utilisé pour générer un supercontinuum de lumière blanche entre environ 300 nm et le proche IR, obtenu en focalisant une partie de l'énergie à 800 nm dans une lame de CaF₂ selon la méthode décrite en référence [88]. Le retard pompe-sonde est contrôlé au moyen d'une ligne à retard optique, disposée avant la génération du supercontinuum.

Acquisition du signal pompe-sonde

La pompe est focalisée au voisinage de l'échantillon au moyen d'une lentille mince. Le continuum est focalisé dans l'échantillon au moyen d'un miroir sphérique placé juste après la lame de CaF₂. Le diamètre du supercontinuum au point de mesure est inférieur à 500 µm. Avant l'échantillon, on dispose sur le trajet de la sonde une lame séparatrice pour générer un faisceau de référence utilisé pour compenser les fluctuations du supercontinuum (principe du spectromètre à double faisceau). Les deux faisceaux (notés I_{sonde} , et I_{ref}) traversent respectivement les parties excitée et non excitée de l'échantillon et sont détectés au moyen d'une camera CCD (Princeton Instrument LN/CCD-1340/400-EB) placée en sortie d'un spectrographe. La lecture de la caméra CCD à la fréquence de 50 Hz, et la modulation de l'excitation de pompe à 25 Hz, sont contrôlées au moyen de deux hacheurs optiques synchronisés et disposés respectivement sur le trajet optique de la sonde et de la pompe. Le signal mesuré s'exprime alors par la formule suivante, dans laquelle l'indice 0 signifie « non excité » :

$$\Delta T = \frac{I_{sonde}}{I_0^{sonde}} / \frac{I_{référence}}{I_0^{référence}} \quad (2. 2)$$

2.3.2. Dispositif développé pour la mesure dans les films minces de zéolithe

La cellule optique a été assemblée au laboratoire sur la base d'une chambre à vide compacte en inox de forme octogonale et disposant de 8 connections au format CF16 sur lesquels ont été installées 2 fenêtres en CaF₂ le long de l'axe optique, et une troisième sur la partie haute afin de voir l'intérieur de la cellule. Les autres ports sont bouchés par des brides pleines ou connectées à la ligne de pompage sous vide et d'admission des vapeurs de molécules précédemment décrite. Initialement, les deux fenêtres disposées le long du trajet optique étaient placées directement sur la surface de la chambre. Avec l'expérience, nous avons décidé de reculer la fenêtre d'entrée à l'aide d'un tube en inox,

de sorte à avoir plus de flexibilité pour le positionnement du point focal de la pompe tout en évitant la focalisation dans la fenêtre d'entrée.

Ce dispositif a été conçu avec la possibilité de déplacer les échantillons dans le faisceau de pompe, tout en adoptant une solution relativement peu onéreuse (en comparaison des manipulateurs sous vide, chers et encombrants). Nous avons donc réalisé le montage XY illustré sur la Figure 2.11, à partir de deux courtes platines motorisées (LINOS) sur lesquelles est fixé un support d'échantillon constitué d'une tige en inox vissée sur la surface interne d'une bride CF40. Cet ensemble XY est relié à la cellule via un soufflet qui permet le déplacement du porte échantillon par rapport à la cellule qui est fixe. Ce système nous permet de contrôler la position des échantillons avec une course de 30 mm horizontalement et 15 mm verticalement dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation de la pompe. Il s'est montré suffisant une fois réglés les problèmes mécaniques dus aux différences de pressions sur les différentes parois.

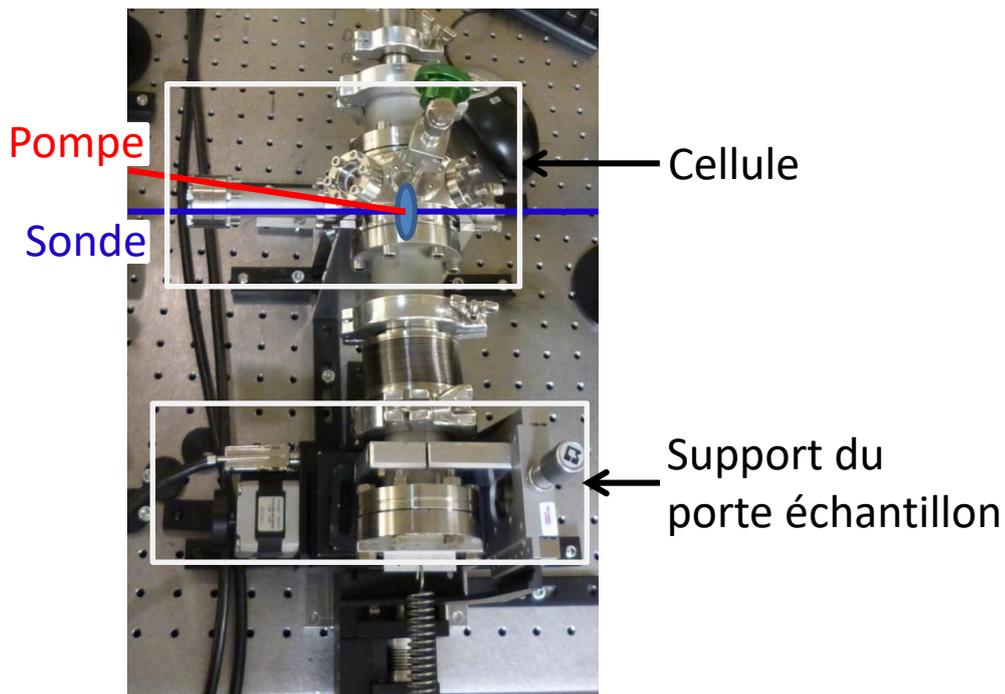


Figure 2.11: Cellule et support du porte échantillon adaptés au dispositif d'absorption UV-Vis femto/picoseconde du LASIR.

Pour maintenir les films dans la cellule, un support d'échantillon a été fabriqué. Il consiste en une plaque d'aluminium avec trois trous, deux de 10 mm de diamètre pour les échantillons et un de 500 μm pour les réglages des faisceaux pompe et de sonde. Les fenêtres avec les dépôts sont maintenues en place au niveau des trous grâce à des anneaux en téflon avec un diamètre intérieur de 10 mm (Figure 2.12). Le support est

fixé au bout de la tige en inox du porte-échantillon. Sa position dans l'axe des faisceaux optiques est contrôlée au moyen des moteurs pas-à-pas.

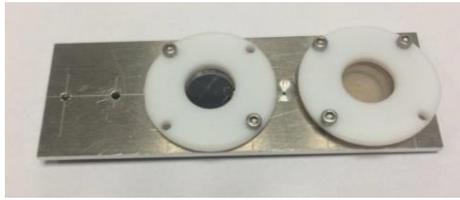


Figure 2.12: *Support d'échantillon.*

Chapitre 3: Etude de la photodynamique ultrarapide de nanoparticules d'argent supportées dans des nanocristaux de zéolithes LTL assemblés en couches minces transparentes

Ce chapitre décrit l'étude de la réponse optique transitoire de films de zéolithe LTL fonctionnalisée par des nanoparticules métalliques d'argent, et formés par dépôt des nanozéolithes Ag-LTL décrites au Chapitre 2. Ce chapitre comprend deux parties. La première porte sur la mise en œuvre des expériences de spectroscopie d'absorption transitoire dans les films de zéolithes. On décrit notamment la méthode de préparation des films ainsi que leurs propriétés optiques. On discutera, en particulier, de l'homogénéité spatiale du film et sa transparence en vue de la mise en œuvre des expériences d'absorption transitoire. Dans la seconde partie de ce chapitre on présentera la réponse optique transitoire enregistrée pour les films Ag-LTL excités à 400 nm. On étudiera l'effet de l'intensité de la pompe sur les signaux transitoires et sur la photostabilité de l'échantillon. Finalement la réponse optique transitoire sera analysée sur la base des modèles utilisés dans la littérature pour la description de la photodynamique des nanoparticules métalliques (voir Chapitre 1).

3.1. Préparation et caractérisation des films Ag-LTL

3.1.1. Suspension colloïdale de Ag-LTL

Les films Ag-LTL ont été réalisés à partir des suspensions colloïdales (Ag-LTL) préparées selon la procédure décrite dans le Chapitre 2. Après réduction chimique par la triéthylamine, les suspensions ont une coloration vert-jaune intense typique de la présence de nanoparticules d'argent. Les suspensions sont stables pendant plusieurs mois. La formation des nanoparticules d'argent a été caractérisée par imagerie électronique à transmission (HRTEM). La Figure 3.1 montre l'image HAADF (High Angle Annular Dark Field)-MEBT (Microscope Electronique à Balayage par Transmission) des nanoparticules d'argent sur les nanocristaux de zéolithe LTL. Dans ce mode d'imagerie, les nanoparticules apparaissent comme des taches claires. Sur ces images on observe nettement les nanocristaux de zéolithe LTL parfaitement cristallins avec une taille de l'ordre de 20-40 nm. On distingue par ailleurs les nanoparticules d'argent dispersées dans la matrice et sur les faces externes de la LTL (Figure 3.1). La distribution de taille des nanocristaux varie entre 0.7 et 5 nm, avec une taille médiane de 1.6 nm.

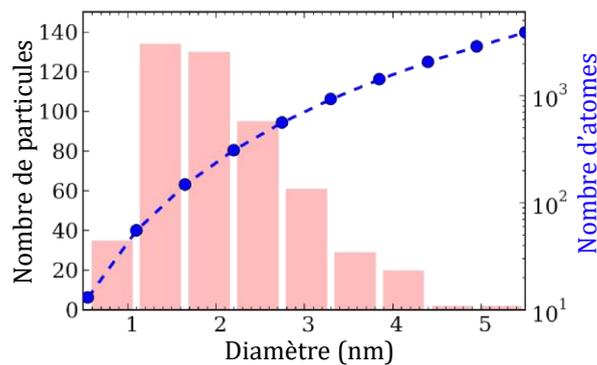
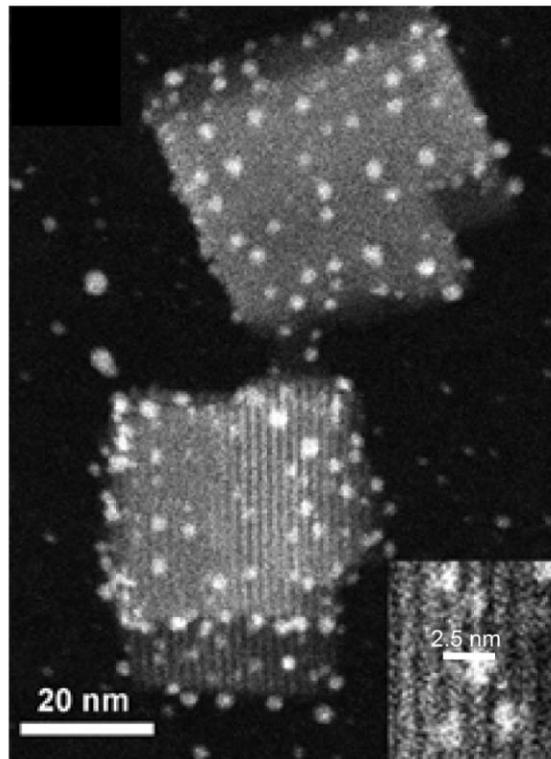


Figure 3.1: Image HRTEM-HAADF des nanocristaux Ag-LTL et distribution de taille des nanoparticules d'argent déduite des images TEM.

3.1.2. Préparation et caractérisation optique des films Ag-LTL

Préparation des films Ag-LTL :

A partir de cette suspension, des films ont été déposés par spin coating sur des lames de CaF_2 selon une procédure spéciale développée au LCS pour ce projet [87], et qui est décrite dans le Chapitre 2. Après leur préparation, les films Ag-LTL sont calcinés sous vide à une température de 726 K pendant 3h pour décomposer les molécules de triéthylamine résiduelles. Cette étape est susceptible de modifier légèrement la

distribution des nanoparticules d'argent dans la zéolithe mais elle est indispensable. Dans ce travail, nous avons étudié la photodynamique dans les films Ag-LTL calcinés, sans analyser en détail l'influence de cette étape de calcination. Toutefois, entre plusieurs séries d'expériences, les échantillons ont été (re-)calcinés pour éliminer de possibles composés organiques volatiles adsorbés lors des différentes manipulations. Nous n'avons pas observé d'évolution des échantillons, ce qui suggère que l'effet de la calcination sur les nanoparticules est limité.

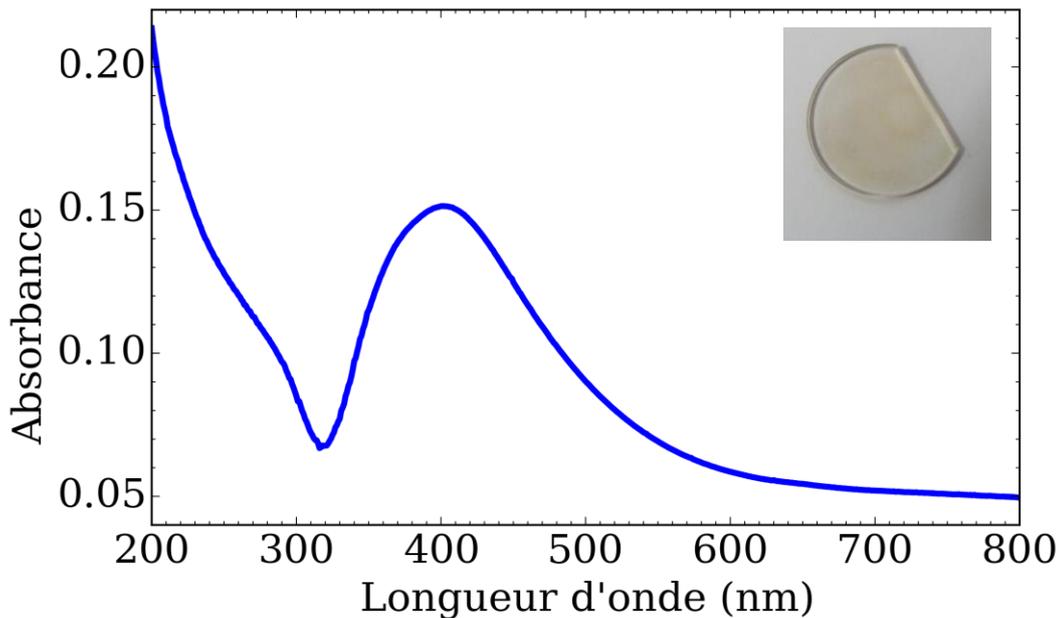


Figure 3.2: Spectre UV-Vis et photographie du film Ag-LTL sur une lame de CaF_2 .

La Figure 3.2 montre la photographie du film Ag-LTL et le spectre d'absorption UV-vis correspondant enregistré en transmission. Le spectre montre que le film est bien « transparent » sur l'ensemble du domaine spectral UV-Vis, et que le film présente la signature spectrale typique des nanoparticules d'argent caractérisée par une résonance plasmon avec un maximum à 400 nm, et l'amorce de la transition interbande 4d vers 5sp au dessus de 323 nm [89]. La bande plasmon a par ailleurs une largeur de 125 nm, en bon accord avec la présence de nanoparticules d'argent de taille nanométrique [90-92]. On note que la densité optique du film est de 0.15 au maximum de la bande d'absorption du plasmon, ce qui est suffisant pour envisager des expériences de spectroscopie d'absorption transitoire.

3.1.3. Caractérisation de l'homogénéité spatiale du film Ag-LTL

En vue de la réalisation de mesures pompe-sonde par absorption transitoire dans des films de zéolithe, la question de l'homogénéité spatiale de l'échantillon est importante. Une bonne homogénéité est nécessaire d'une part pour réduire la diffusion des impulsions laser, qui est toujours source de dégradation de la qualité des signaux transitoires, mais aussi pour permettre de déplacer l'échantillon dans le faisceau de pompe en cours de mesure et ainsi renouveler le volume excité.

Pour caractériser les films, nous avons décidé dans ce travail de nous appuyer sur la plateforme de spectroscopie IRTF du LASIR, et plus particulièrement sur le microscope infrarouge (voir Chapitre 1). La spectroscopie infrarouge est une technique bien adaptée au contrôle non-destructif des échantillons. L'assemblage des zéolithes sous la forme de couches minces, par opposition à leur préparation sous forme de pastilles, permet d'obtenir des matériaux qui sont transparents sur le domaine infrarouge. Il est alors commode d'utiliser les bandes de vibration dans la région $930-1270\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent aux vibrations d'élongation des groupements TO_4 (T=Si ou Al) comme mesure de la quantité de zéolithe déposée sur la lame de CaF_2 est ainsi caractériser la variation d'épaisseur du film sur sa surface.

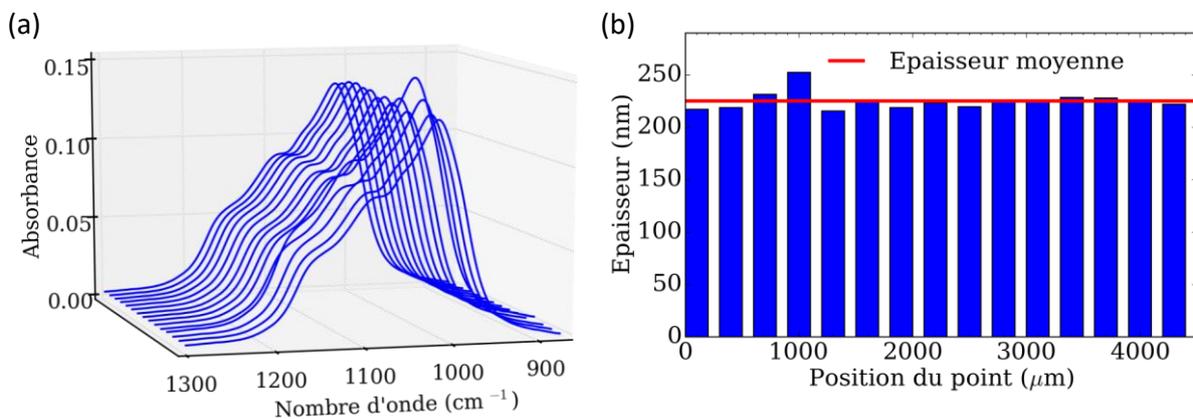


Figure 3.3: (a) Spectres IRTF du film Ag-LTL acquis à l'aide du microscope IRTF par spectroscopie en point unique. Les acquisitions ont été faites sur une ligne droite avec $300\ \mu\text{m}$ entre chaque acquisition. (b) Epaisseurs calculées en chaque point en utilisant le coefficient d'absorption obtenu au Chapitre 2, avec en rouge, la valeur moyenne de $225\ \text{nm}$.

La Figure 3.3 (a) montre la partie du spectre IRTF du film Ag-LTL, limitée au domaine spectral situé entre 870 et $1300\ \text{cm}^{-1}$, et mesuré pour différents points le long du film. Chaque spectre correspond à une aire de $160 \times 160\ \mu\text{m}^2$. Sur la Figure 3.3(b) on a tracé, à

partir des spectres et du coefficient d'extinction de la LTL (Chapitre 2), l'épaisseur calculée pour le film Ag-LTL (voir la méthode Chapitre 2). On déduit de ces mesures la bonne homogénéité du film sur une large surface. A la fois directe et non-destructive, cette approche par imagerie IRTF est très performante pour caractériser au laboratoire les échantillons lors des différentes préparations.

Un test pertinent pour la qualité des films est la mesure directe dans le dispositif d'absorption transitoire UV-Vis. Pour cela, le film Ag-LTL est placé sur une monture motorisée permettant un déplacement contrôlé dans le plan XY perpendiculaire à l'axe de propagation de la sonde (Figure 2.11 du Chapitre 2). On programme alors le déplacement de la ligne à retard pour faire des allers-retours entre les retards pompe-sonde de (-1 ps) et (1 ps), valeurs pour lesquelles le spectre d'absorption est enregistré. Pendant ces mesures, le film est en mouvement lent et continu avec une amplitude de 2 mm autour de la position initiale. On enregistre ainsi 20 spectres avec le retard (-1 ps) et 20 spectres pour le retard (1 ps). Les signaux sont reportés sur la Figure 3.4. En insertion, on a reporté les fluctuations du spectre à (1 ps) par rapport à la moyenne des signaux enregistrés à (1 ps). On note sur la Figure 3.4 que les spectres transitoires, enregistrés avec une moyenne de 500 impulsions, sont de bonne qualité, et que la fluctuation du signal liée au mouvement du film est inférieure à 2%. Compte tenu du fait que ces mesures peuvent aussi être affectées par les fluctuations de l'intensité de la pompe, la qualité optique du film obtenu selon la méthode de préparation du LCS [87] est tout à fait satisfaisante pour les applications de spectroscopie d'absorption transitoire visées.

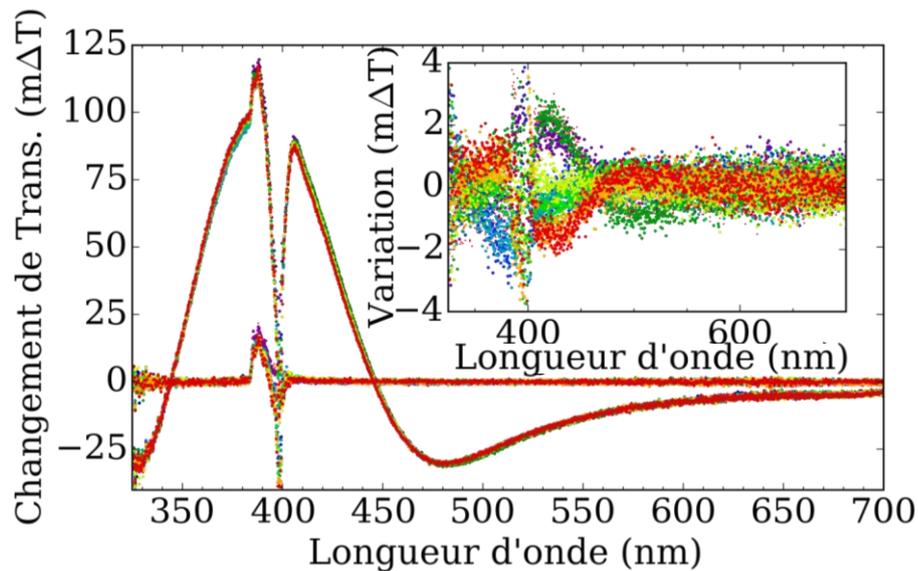


Figure 3.4: Série de spectres transitoires enregistrés pour un retard pompe-sonde de 1 ps et -1 ps et une excitation à 400 nm dans le film Ag-LTL en mouvement. Insertion : variation des spectres à 1 ps par rapport à la valeur moyenne de la série.

3.2. Etude de la réponse optique transitoire du film Ag-LTL excité en résonance avec la bande plasmon de l'argent ($\lambda_{\text{pompe}} = 400 \text{ nm}$)

3.2.1. Description des spectres transitoires et de leurs évolutions temporelles

La Figure 3.5 montre les spectres transitoires de Ag-LTL excités à 400 nm avec une intensité par impulsion de pompe de 0.1 mJ/cm^2 et enregistrés en fonction du retard pompe-sonde. Dans ces conditions, nous avons vérifié que le film ne se dégrade pas, et les mesures ont pu être réalisées sans déplacement constant de l'échantillon dans le plan XY transverse à l'axe de propagation. Les spectres sont présentés en variation de transmission, qui est la grandeur la mieux adaptée à l'étude de la réponse optique des nanoparticules métalliques [9, 19, 22]. La forme générale des spectres transitoires de Ag-LTL est caractéristique de la réponse optique des nanoparticules d'argent qui consiste en :

1. Un fort signal bipolaire avec une contribution positive au voisinage de la résonance plasmon et une contribution négative dans la partie rouge du spectre

2. Une contribution négative dans la partie UV du spectre.

La première contribution peut être qualitativement associée à l'élargissement et au déplacement hypsochrome de la bande plasmon en raison de l'excitation des électrons [17, 26]. La seconde contribution correspond aux nouvelles transitions optiques interbandes qui sont permises en raison du dépeuplement des niveaux électroniques au voisinage du niveau de Fermi. L'intensité des spectres transitoires décline entre 0 et 10 ps sans changement de la forme globale. Cette signature optique est attribuée, en accord avec les données de la littérature [9, 17, 30], à la dynamique des électrons chauds formés dans la bande de conduction. On note sur le spectre enregistré pour un retard pompe-sonde de 100 ps que la contribution négative centrée à 400 nm a presque totalement disparue tandis qu'une faible et large bande d'absorption centrée entre 450 nm et 500 nm persiste. On note cependant que le signal pompe-sonde pour des retards négatifs est parfaitement nul sur l'ensemble du domaine spectral ce qui indique que l'excitation des nanoparticules n'induit pas de changement permanent (pour $\Delta t > 1$ ms) détectable. La contribution observée à temps long est probablement due à l'échauffement du réseau métallique qui induit un élargissement de la bande plasmon [93, 94]. On peut aussi l'attribuer à une nouvelle transition optique associée soit à un transfert de charge, tel qu'observé lorsque les clusters métalliques sont en interaction, soit à la stabilisation d'une charge négative, un électron piégé par le réseau zéolithique. Il est difficile de conclure sur la base du spectre uniquement.

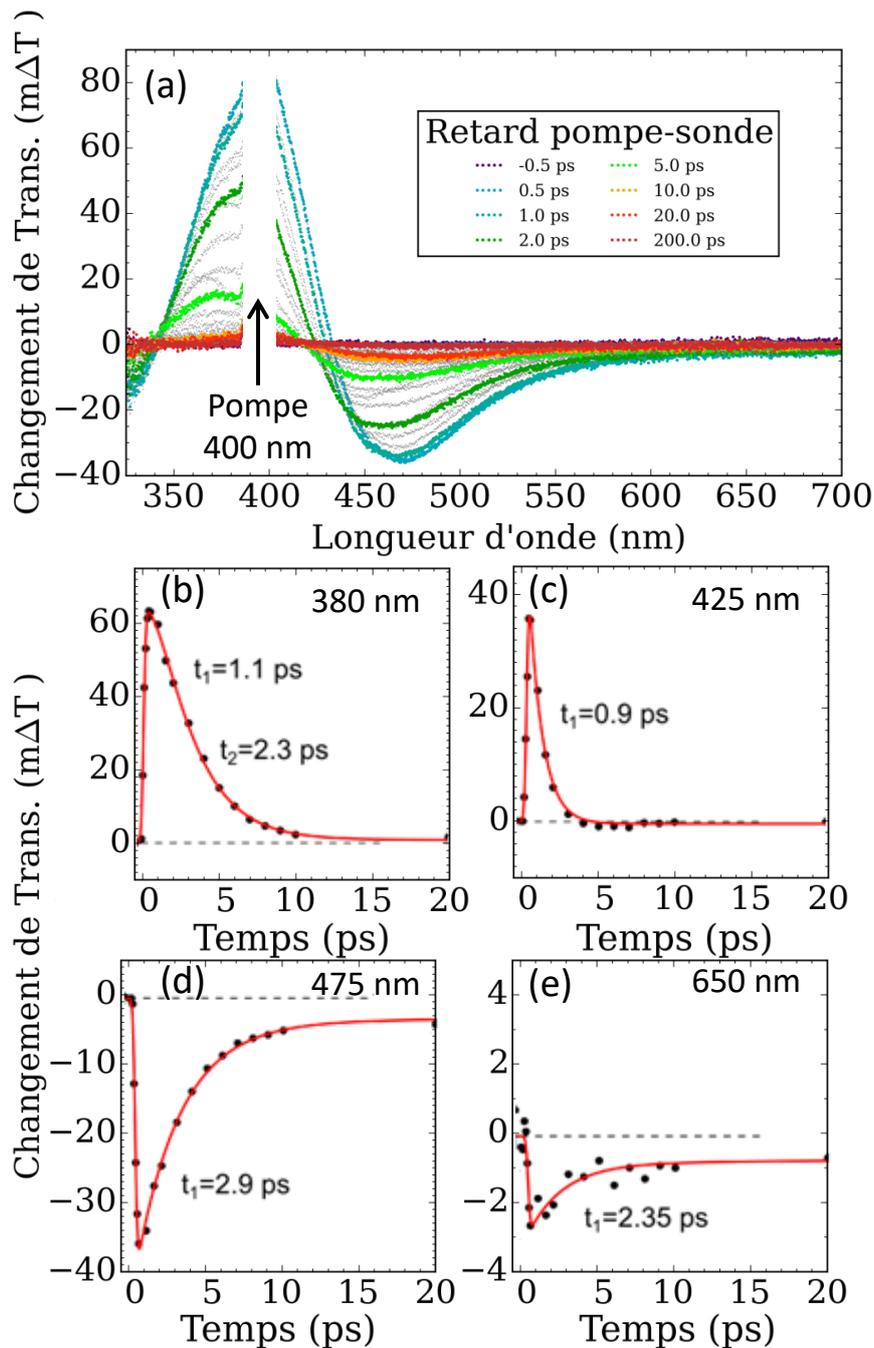


Figure 3.5: (a) Spectres d'absorption transitoire de Ag-LTL enregistrés pour une excitation à 400 nm avec une intensité de 0.1 mJ/cm^2 , et (b-d) cinétiques reconstituées à partir des spectres pour 4 longueurs d'onde significatives ainsi que leur ajustement au moyen d'une fonction mono-, ou bi-exponentielle (trace rouge).

Sur la Figure 3.5 (b-d), les cinétiques pour les longueurs d'onde de sonde 380 nm, 425 nm, 475 nm et 650 nm ont été reconstituées à partir des spectres d'absorption. Afin d'extraire une valeur associée à ces déclin, ils ont été ajustés par une fonction mono- ou bi-exponentielle. Les temps associés sont reportés sur la figure. On ne discutera pas plus ces valeurs car il n'y a pas de modèle physique associé à un tel ajustement. Celui-ci présente cependant l'avantage de montrer que la cinétique varie fortement avec la

longueur d'onde de sonde. Ce comportement, qui est bien connu depuis les premières études de la réponse optique associée à la dynamique des électrons dans les métaux, s'explique qualitativement par le fait que l'élargissement de la bande plasmon, le déplacement du maximum et les transitions interbandes sont régis par des grandeurs différentes qui bien qu'elles soient toutes liées à la distribution des électrons, ont chacune leur comportement cinétique propre. On peut toutefois déduire à partir des cinétiques que le processus observé se déroule en moins de 5 ps, ce qui est en bon accord avec les temps caractéristiques de la relaxation des électrons chauds dans les métaux.

3.2.2. Analyse de la dynamique de relaxation des électrons chauds dans le cadre du modèle TTM

La réponse optique transitoire des nanoparticules métalliques est complexe et extraire des grandeurs observables associées à cette dernière n'est pas direct. Les travaux précédents dans le domaine [17, 22, 32] ont établi que la variation de transmittance de l'échantillon s'exprime, au premier ordre, comme la combinaison linéaire de la variation de la partie réelle et de la partie imaginaire de la constante diélectrique de la nanoparticule métallique, notées $\Delta\epsilon_1$, et $\Delta\epsilon_2$, respectivement.

$$\Delta T = a_1 \times \Delta\epsilon_1 + a_2 \times \Delta\epsilon_2 \quad (3.1)$$

A partir de l'expression de la constante diélectrique d'une nanoparticule métallique (voir Chapitre 1), on peut montrer que :

$$\Delta\epsilon_1(\omega) \approx \Delta\epsilon_1^b - (2\omega_p/\omega^2) \Delta\omega_p \quad (3.2)$$

$$\Delta\epsilon_2(\omega) \approx \Delta\epsilon_2^b - \left(\frac{2\omega_p^2}{\omega^3} \right) \Delta\gamma(\omega) \quad (3.3)$$

Dans cette formulation, $\Delta\epsilon_{1,2}^b$ représente la contribution de la transition interbande à la variation de constante diélectrique, ω_p est la fréquence plasmon du métal et $\Delta\gamma$ est la variation des processus de collision des électrons dans la bande de conduction, qui sont responsables de la largeur de la résonance plasmon. Dans l'expression 3.2, le second terme qui correspond à la modification de densité des électrons dans la bande de conduction contribue peu en général. L'équation se résume alors à la contribution interbande de la constante diélectrique $\Delta\epsilon_1^b$, qui, au voisinage du maximum de la

résonance plasmon, est alors quasi-proportionnel à la variation de l'énergie interne du gaz d'électrons δU_e . Dans le cas de l'argent, la transition interbande et la résonance plasmon sont bien séparées en énergie, et lorsque l'on sonde optiquement dans la partie bleue au voisinage de la résonance plasmon, la contribution de $\Delta\epsilon_1$ au signal optique domine [9] et on peut considérer que la variation de transmittance est alors quasi-proportionnelle à l'énergie interne du gaz d'électrons. Cette approximation a été largement utilisée pour extraire les constantes de couplage électron-phonon des nanoparticules d'argent [23, 27]. Nous nous placerons donc dans les mêmes conditions d'approximation pour comparer nos données avec celles de la littérature.

Le modèle TTM appliqué aux nanoparticules d'argent :

La dynamique de relaxation des électrons chauds est bien décrite dans le cadre du modèle dit à deux températures ("Two temperature Model", ou TTM). Le modèle TTM considère un transfert d'énergie interne entre le gaz d'électrons à une température T_e et le réseau de phonons du métal à une température T_m . Dans sa formulation la plus simple, on considère que les électrons, excités instantanément par l'impulsion laser ($\tau \sim 100$ fs), ont atteint en quelques centaines de femtosecondes une distribution de Fermi équilibrée et déterminée par sa température T_e . Dans le cas de particules métalliques de petites tailles ($d < 2-3$ nm), le temps caractéristique de thermalisation est de 200-300 fs ce qui correspond à peu près à notre réponse instrumentale. On peut donc considérer que pour nos échantillons la thermalisation est atteinte à la fin de notre excitation laser. Dans ces conditions, l'évolution des températures T_e et T_m s'exprime en fonction du système différentiel suivant :

$$C_e (T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = -G(T_e(t) - T_m(t)) \quad (3.4)$$

$$C_m \frac{\partial T_m}{\partial t} = G(T_e(t) - T_m(t)) \quad (3.5)$$

Dans ces équations, la signification des paramètres est la suivante:

Tableau 3.1: Paramètres du modèle TTM.

Paramètre	Définition	Valeur
$T_e(t); T_m(t)$	Température du gaz d'électrons et de phonons	-
$C_e(T_e)$	Capacité calorifique des électrons de conduction	aT_e , entre 0 et 7000 K [7, 95], avec $a = 65 \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^2$
C_m	Capacité calorifique du métal	$2.2 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-1}$
G	Constante de couplage électron-phonon	$3.5 \times 10^{16} \text{ Wm}^{-3} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Les systèmes d'équations différentielles TTM se résolvent facilement par intégration numérique, ou même analytiquement. Nous avons utilisé dans ce travail un programme s'appuyant sur la librairie Python SciPy pour intégrer numériquement ces équations. Dans le modèle TTM, la cinétique de la relaxation électron-phonon, pour un système donné, est déterminée par la valeur de la température électronique initiale $T_e(0)$, c'est-à-dire pour nous à la température de fin de la thermalisation des électrons dans la bande de conduction ($\tau < 500$ fs). Sur la Figure 3.6, nous avons reporté l'allure du profil temporel de la température électronique T_e calculée pour différentes températures initiales $T_e(0)$. On observe sur la Figure 3.6 le comportement typique de cette relaxation qui se caractérise dans un premier temps par une accélération du déclin avec le refroidissement du gaz d'électrons, puis, dans une seconde phase, une évolution asymptotique vers la température d'équilibre entre les électrons et le réseau de phonons. On voit que pour des températures initiales du gaz d'électrons de plusieurs milliers de Kelvin, la température de la particule métallique, à la fin de la relaxation électron-phonon, s'élève de plusieurs centaines de degrés.

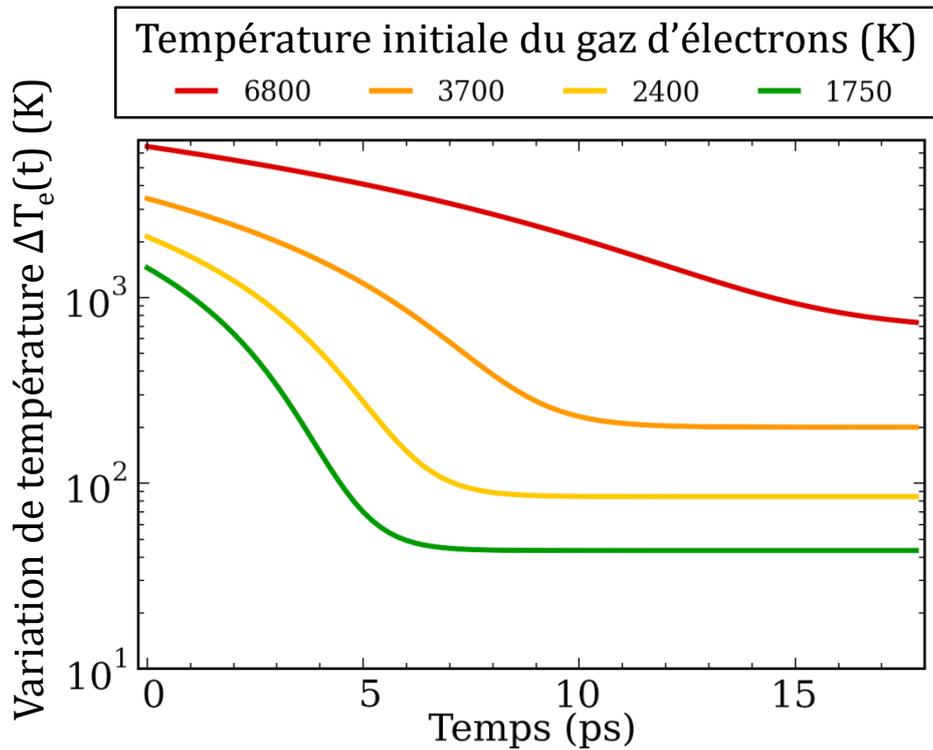


Figure 3.6: Solutions $T_e(t)$ calculées pour différentes températures initiales $T_e(0)$.

Modélisation du déclin de Ag-LTL :

Le déclin à 380 nm, reconstitué à partir des spectres transitoires du film Ag-LTL excité à 400 nm avec une intensité laser de 0.1 mJ/cm^2 (Figure 3.5), a été ajusté au moyen du modèle TTM en appliquant une procédure d'estimation Bayésienne (à l'aide d'une librairie Python pyral). Le résultat de l'ajustement est reporté sur la Figure 3.7. La température initiale conduisant au meilleur ajustement est de $T_e(0) = 4100 \text{ K}$. Bien que simple, l'un des avantages du modèle est qu'il ne dépend que de ce seul paramètre. Sur la Figure 3.7, notamment la représentation en échelle Logarithmique, on voit que le modèle reproduit correctement l'allure globale du déclin avec sa forme spécifique. Il est par conséquent légitime de conclure que la relaxation électron-phonon est le mode principal de transfert de l'énergie absorbée par Ag-LTL.

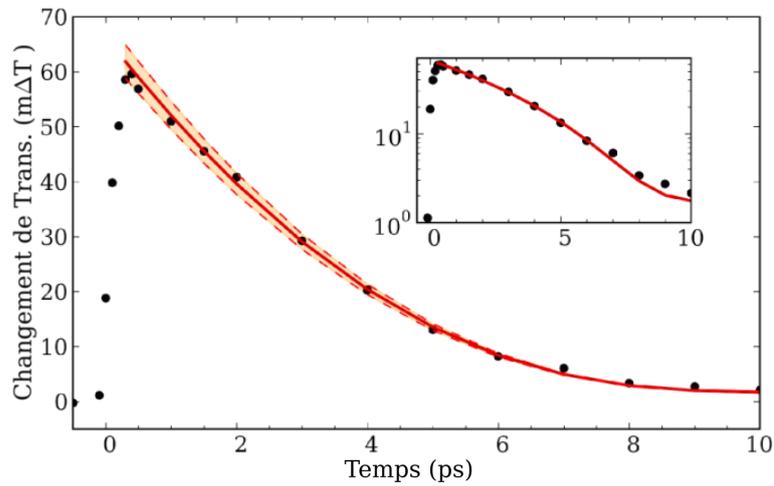


Figure 3.7: Déclin à 380 nm de Ag-LTL excité à 400 nm avec une intensité de 0.1 mJ/cm^2 enregistré dans les conditions de la Figure 3.5, et ajustement par le modèle TTM. La zone colorée en orange correspond à l'intervalle de confiance de 95%.

La température initiale obtenue par l'ajustement des courbes peut être comparée aux caractéristiques de Ag-LTL. La température initiale théorique du gaz d'électrons se calcule directement à partir de l'énergie des photons absorbés, du volume de la nanoparticule et de la capacité calorifique C_e :

$$T_e = \sqrt{T_0^2 + \frac{2nE}{a}} \quad (3.6)$$

avec T_0 la température initiale du système, n le nombre de photons absorbés par nm^3 , E l'énergie du photon, et a le coefficient de variation de C_e avec la température. L'application de la formule est illustrée dans le Tableau 3.2. Pour ces calculs, nous avons supposé des clusters de forme icosaédrales, et l'absorption d'un photon à 400 nm.

Tableau 3.2: Nombre d'atomes, volume, diamètre et T_e théorique de clusters icosaédraux de nanoparticules d'argent.

Nombre d'atomes	Volume du cluster (nm ³)	Diamètre (nm)	T_e (théorique) en K
55	0.32	1.04	6800
147	1.2	1.57	3900
309	2.7	2.04	2500
561	5.6	2.61	1900
923	9.8	3.14	1500
1415	15.5	3.66	1100
3871	39.6	5	800

Dans le tableau, on note que l'absorption d'un photon par des nanoparticules de diamètre entre 1.0 et 1.5 nm, la taille déduite de la Figure 3.1, correspond à une température initiale T_e estimée entre 3900 K et 6800 K, ce qui est en bon accord avec la valeur obtenue de 4100 K par l'ajustement de la cinétique à 380 nm. On peut conclure que le processus à l'origine des spectres transitoires de Ag-LTL présentés sur la Figure 3.5 est l'absorption d'un photon par les nanoparticules d'un diamètre typiquement de l'ordre à 1.57 nm, qui induit la formation d'électrons chauds dans la bande de conduction, créés avec une température initiale d'environ 4000 - 5000 K et qui relaxent principalement par relaxation électron-phonon. On note par ailleurs à partir des données du tableau ci-dessus, que les nanoparticules les plus larges, constituées de plus de 1000 atomes, sont excitées dans nos conditions avec une température initiale de 1500 K, nettement plus basse que celle des nanoparticules de taille 1-2 nm, et par conséquent ces nanoparticules plus larges contribuent peu aux signaux transitoires enregistrés.

3.3. Photostabilité des films Ag-LTL

La dynamique de la relaxation électron-phonon dans les métaux est un processus dont la cinétique est gouvernée par la quantité d'énergie injectée optiquement dans le gaz d'électrons. Il est ainsi souhaitable pour la compréhension de ces systèmes d'étudier ces cinétiques en fonction de l'intensité de l'impulsion de pompe. Lors de nos expériences d'absorption transitoire sur les films Ag-LTL, nous avons donc aussi réalisé des expériences en fonction de l'énergie de pompe, en veillant à conserver le recouvrement pompe-sonde comme décrit dans la partie expérimentale de ce manuscrit. Cependant, lors de ces diverses mesures, à des intensités supérieures à celles utilisées dans la section précédente, ou pour des conditions d'irradiation plus longues, le comportement des signaux transitoires enregistrés nous a suggéré l'existence d'un processus de photodégradation qui modifie fortement la réponse optique des nanoparticules d'argent. Cette partie de ce chapitre décrit la caractérisation de ces mécanismes.

3.3.1. Mise en évidence d'un processus de photo-transformation des échantillons

La caractérisation des effets d'irradiation sur les films Ag-LTL est délicate car ces effets dépendent de l'intensité de la pompe mais aussi de l'histoire de l'échantillon, et notamment de la durée des mesures. Un exemple de l'effet de l'irradiation sur les signaux transitoires est illustré sur la Figure 3.8. La figure montre une série de mesures réalisées sur Ag-LTL pour différentes intensités de pompe entre 0.24 mJ/cm^2 et 1.25 mJ/cm^2 , ainsi que les cinétiques reconstruites à partir des spectres pour les longueurs d'onde de sonde à 375 nm et au maximum de la bande d'absorption autour de 500 – 550 nm.

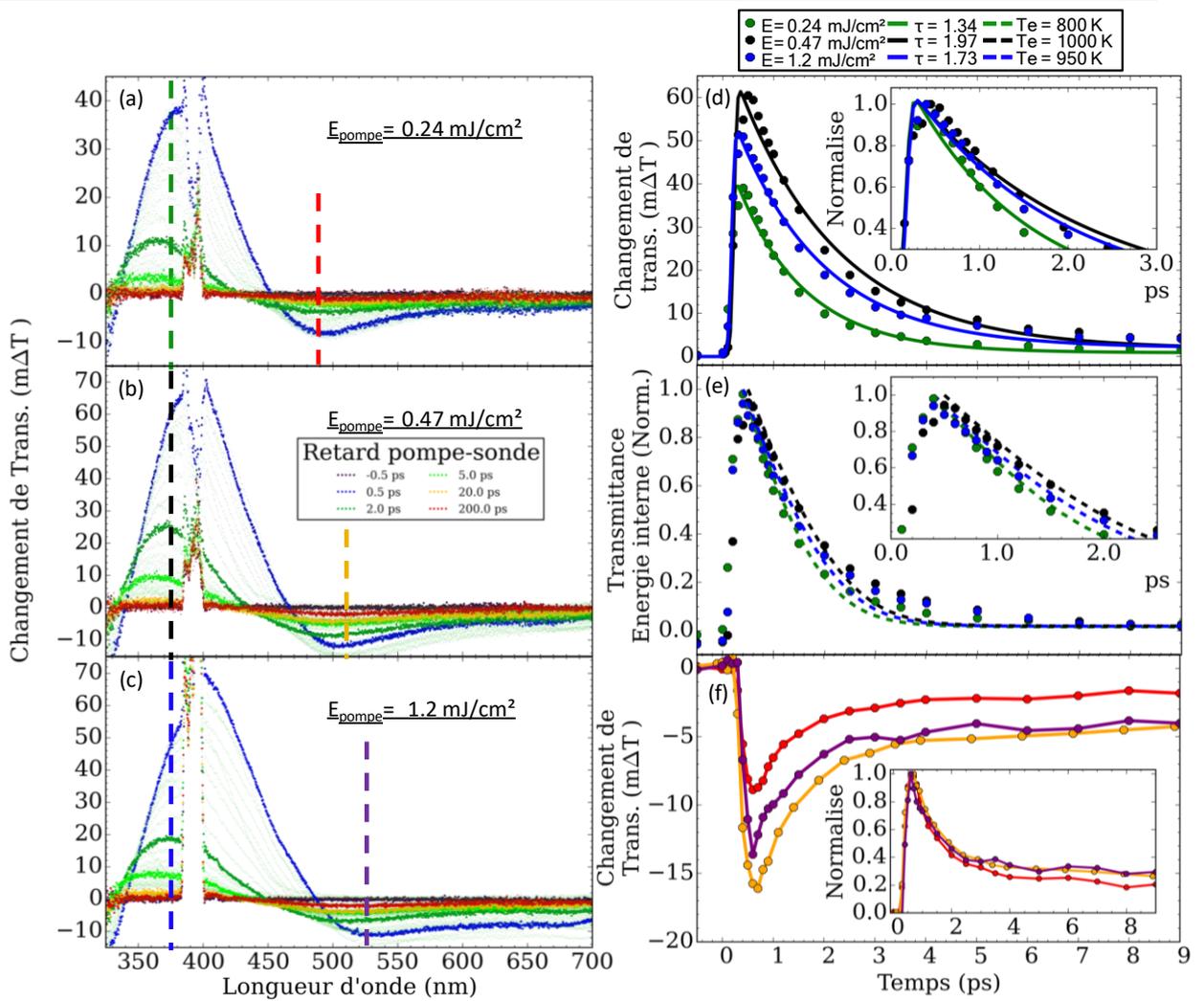


Figure 3.8: Spectres d'absorption transitoire, avec une excitation de (a) 0.24 mJ/cm^2 , (b) 0.47 mJ/cm^2 , (c) 1.2 mJ/cm^2 centrée à 400 nm , du film Ag-LTL pour des retards pompe-sonde allant de -0.5 ps à 200 ps . (d) Suivis des variations de transmission à 375 nm (position indiquée sur les spectres par des lignes pointillées verte (a), noir (b) et bleue (c)) ajustés par des déclin mono-exponentiels de temps de vie $\tau = 1.34 \text{ ps}$ (vert), $\tau = 1.97 \text{ ps}$ (bleu), $\tau = 1.97 \text{ ps}$ (noir). (e) Suivis des variations de transmission à 375 nm normalisés et ajustés avec les courbes du modèle TTM (en pointillés) pour une température du gaz d'électrons initiale $T_e = 800 \text{ K}$ (vert), $T_e = 1000 \text{ K}$ (bleu), $T_e = 950 \text{ K}$ (noir). (f) Suivi des variations de transmission des spectres d'absorption transitoire (a), (b) et (c) à, respectivement, 490 nm (rouge), 510 nm (orange) et 525 nm (violet). Insert: Déclins normalisés.

En comparaison avec les spectres présentés dans la section précédente, on note le développement d'une contribution positive dans la partie rouge de la bande plasmon. La contribution de cette nouvelle composante augmente avec l'intensité et induit aussi le déplacement vers les grandes longueurs d'onde de la bande d'absorption autour de $500\text{-}550 \text{ nm}$. La cinétique à 375 nm a été ajustée au moyen d'une fonction mono-exponentielle, ou du modèle TTM (Figure 3.8 (d, e)). On voit clairement que le modèle TTM n'est pas satisfaisant, l'ajustement est uniquement correct dans la première partie

de la courbe et correspond à une température initiale $T_e(0) \sim 1000$ K, indépendante de l'énergie d'excitation et bien inférieure à la valeur obtenue précédemment. L'ajustement par une fonction exponentielle est meilleur mais on note aussi un temps caractéristique relativement court ($\tau \sim 1.5$ ps) qui varie peu avec l'intensité de la pompe. Dans la partie rouge du spectre transitoire, on observe que la cinétique du déclin de l'absorption ne varie pas avec l'énergie d'excitation. On y observe de plus la présence d'une adsorption résiduelle révélant la formation d'une espèce stable dont la quantité augmente avec l'intensité de la pompe. A partir des spectres transitoires enregistrés pour des retards pompe-sonde négatifs, on observe que l'excitation n'induit pas de modification permanente ($\tau > \text{ms}$) détectable du film Ag-LTL.

Ce comportement montre donc que la dynamique électron-phonon n'est pas le seul processus mis en jeu lors de la photoexcitation de Ag-LTL. A partir de données telles que celles de la série de mesures présentée sur la Figure 3.8, on peut être amené à conclure rapidement que les spectres sont modifiés en raison d'un apport d'énergie plus important dans le système. Cependant, cette interprétation est peu probable car il faut rappeler que dans nos conditions expérimentales, le nombre de photons absorbés par atome d'argent est de moins de $1/1000$ à 0.1 mJ/cm^2 . Donc, en augmentant l'intensité d'excitation, d'un point de vue statistique, on augmente le nombre de particules de petite taille qui absorbent un photon, et simultanément, les nanoparticules les plus grosses, constituées de plusieurs centaines d'atomes, absorbent alors plus de photons par nanoparticule. Pour des nanoparticules isolées, cet effet ne devrait pas normalement se traduire par une perte de la réponse optique des électrons libres et de la dynamique du couplage électron-phonon. Donc on ne doit pas associer, à priori, la modification des spectres transitoires à une excitation plus importante du système. Les mesures présentées ci-après réfutent expérimentalement l'hypothèse selon laquelle le comportement observé sur la Figure 3.8 est lié à l'excès d'énergie injectée par nanoparticule.

Sur la Figure 3.9, nous avons reporté les spectres transitoires ainsi que les cinétiques à 375 nm pour le film Ag-LTL excité avec une intensité par impulsion de pompe égale à 0.5 mJ/cm^2 . La première série a été enregistrée sur une zone fraîche, non irradiée du film, et la seconde sur une partie du film déjà irradiée. Les deux séries de mesures sont obtenues pour des conditions rigoureusement identiques de recouvrement pompe-sonde. On constate sur la Figure 3.9 que l'allure des spectres est peu modifiée, les

différences étant peu visibles au premier abord. Par contre les deux cinétiques sont très différentes. Le profil temporel de la cinétique enregistrée sur la partie fraîche du film est en bon accord, qualitativement, avec le comportement attendu pour la dynamique de couplage électron-phonon, notamment l'accélération du déclin avec le refroidissement du gaz d'électrons. Pour la mesure effectuée sur la partie irradiée du film, la cinétique est nettement plus rapide et présente une allure exponentielle comparable à celles observées sur la Figure 3.8. On conclut donc de cette mesure que la modification de la réponse optique transitoire de Ag-LTL n'est pas liée à l'énergie d'excitation mais à une modification permanente photoinduite dans l'échantillon.

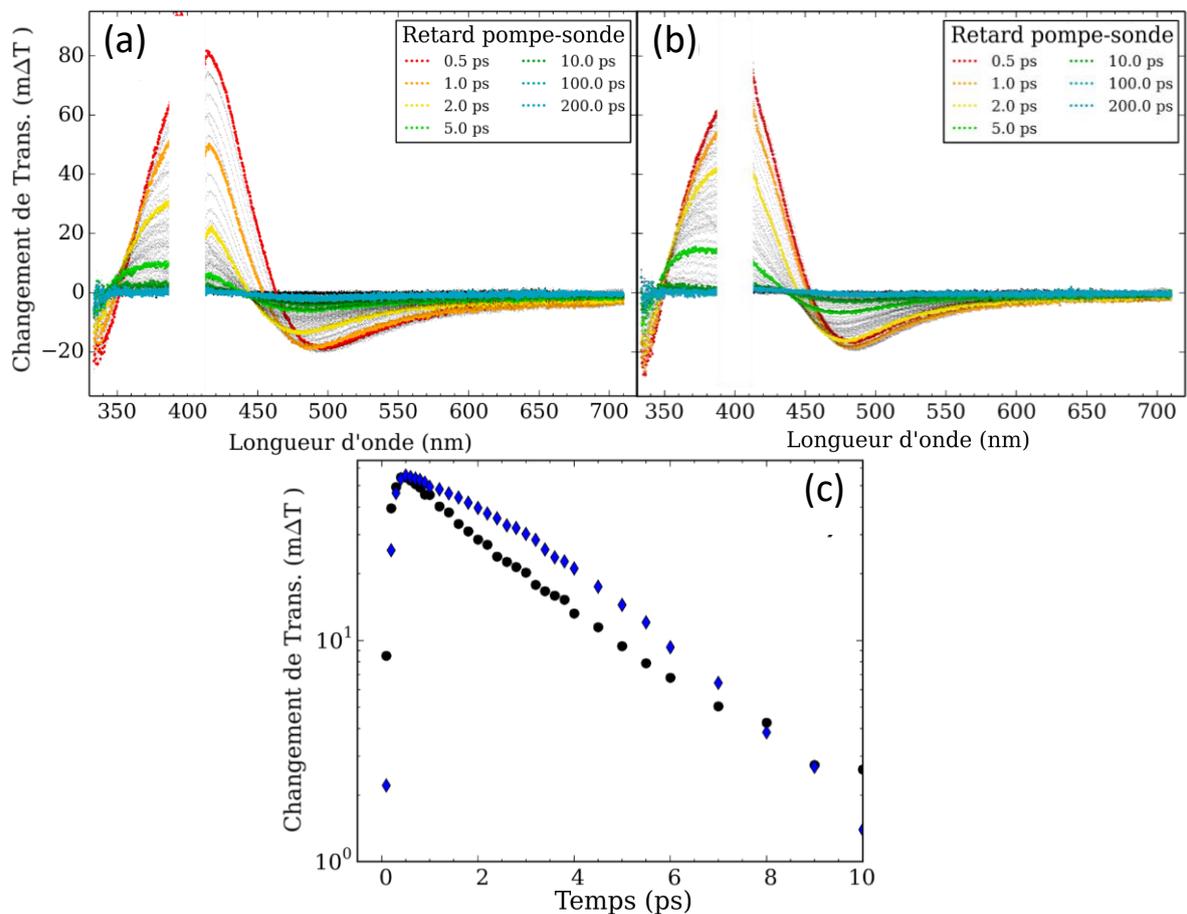


Figure 3.9: Spectres d'absorption transitoire enregistrés pour une excitation à 400 nm avec une intensité de 0.5 mJ/cm^2 pour une position fraîche (a) et pré-irradiée (b) du film de Ag-LTL, et cinétiques à 375 nm correspondantes (c), en bleu et noir respectivement.

Les mesures précédentes ont été réalisées avec une intensité laser susceptible de photoinduire des transformations de l'échantillon. Pour s'affranchir de cet effet, l'expérience suivante a été réalisée. Une partie fraîche du film a été pré-irradiée de manière séquentielle pour des temps variant de 10 à 20 minutes et en augmentant progressivement l'intensité du laser. Entre deux séquences, les spectres transitoires ont

été enregistrés pour une intensité de pompe très faible, ($I = 0.13 \text{ mJ/cm}^2$) de sorte que la mesure ne perturbe pas l'échantillon. Les résultats de ces mesures sont rassemblés sur les Figure 3.10 et Figure 3.11. Sur la Figure 3.10, on a reporté l'évolution de la cinétique à 375 nm en fonction de la pré-irradiation. On observe que les deux cinétiques avant et après 20 minutes d'irradiation sont très proches, dans les limites du bruit de l'expérience. Au fil des irradiations, le déclin s'accélère, devient mono-exponentiel et son amplitude diminue. Parallèlement, sur la Figure 3.11, on observe une nette variation des spectres transitoires en fonction de la phototransformation de Ag-LTL. Progressivement la contribution dans la partie 500-600 nm du spectre disparaît tandis que l'intensité du signal diminue. A la fin de la séquence d'irradiation, la réponse du film Ag-LTL consiste principalement en un signal de blanchiment de la bande plasmon. On n'observe plus la composante associée à l'élargissement de la bande plasmon qui reflète la dynamique des électrons chauds. La baisse de l'intensité du signal suggère aussi que la phototransformation s'accompagne d'un phénomène d'oxydation progressive des nanoparticules de Ag-LTL. Cette hypothèse pourrait être vérifiée en mesurant le spectre d'absorption de la zone du film irradiée, par exemple en utilisant in situ le supercontinuum en deux positions du film. Cette mesure n'est pas habituelle sur notre dispositif et nous avons plutôt consacré le temps de mesures aux études dans des conditions non-destructives de l'échantillon.

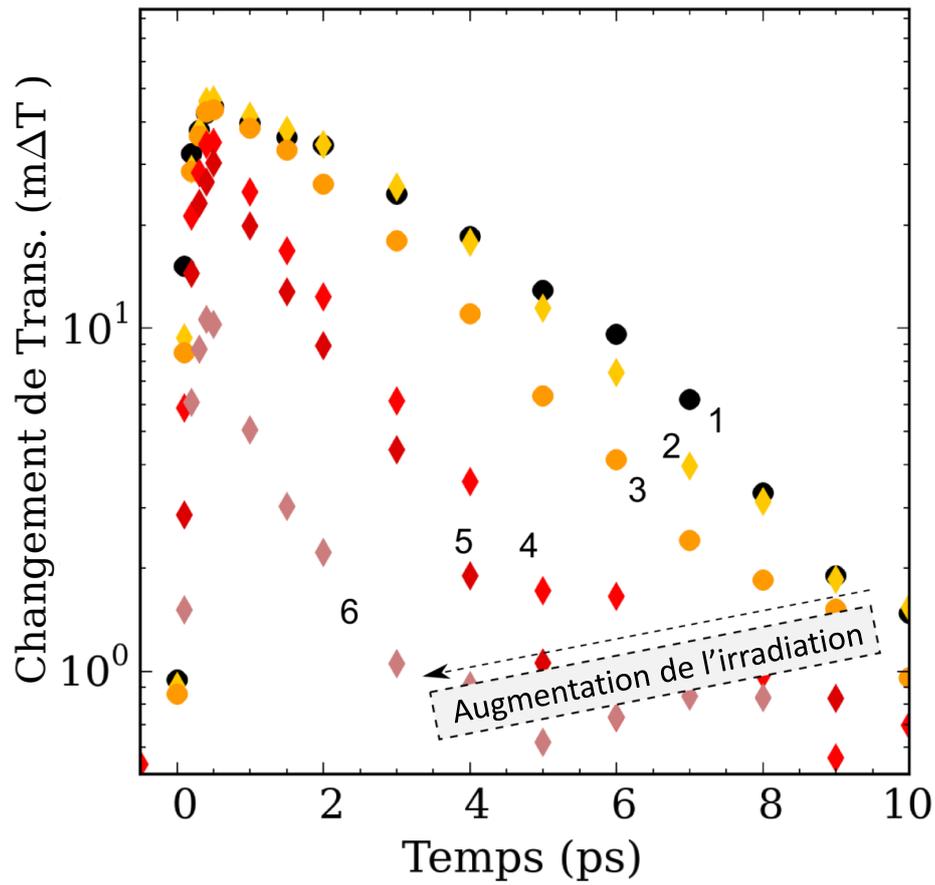


Figure 3.10: Evolution de la cinétique à 375 nm, enregistrée pour une intensité de pompe de 0.13 mJ/cm^2 à 400 nm pour une position du film non irradiée (a), et pré-irradiée successivement 20 minutes à 0.13 mJ/cm^2 (b), 15 minutes à 0.25 mJ/cm^2 (c), 14 minutes à 0.5 mJ/cm^2 (d), 25 minutes à 0.5 mJ/cm^2 (e), 10 minutes à 25 mJ/cm^2 (f).

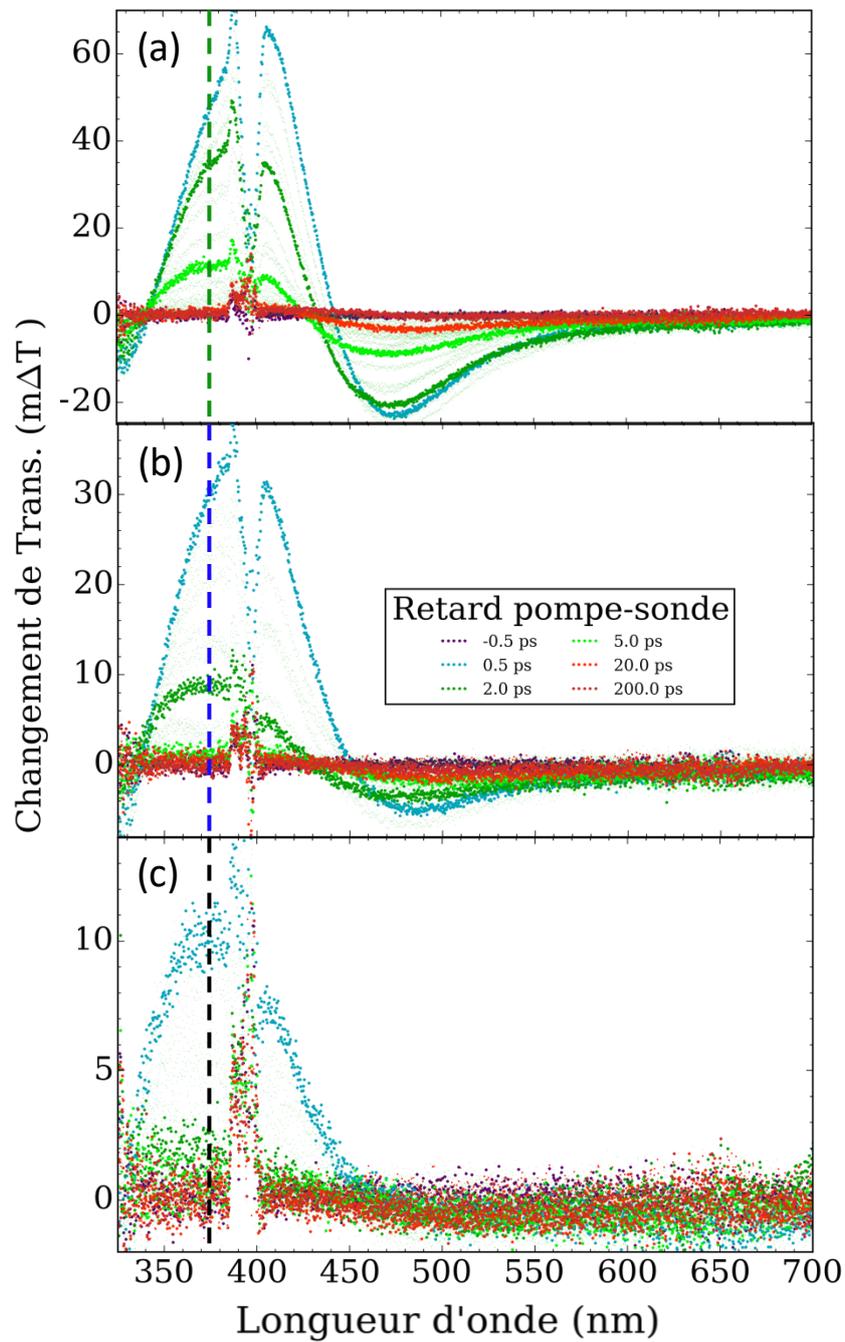


Figure 3.11: Spectres transitoires de Ag-LTL enregistrés pour une intensité de 0.13 mJ/cm^2 après irradiation cumulée de 20 minutes à 0.13 mJ/cm^2 (a) + 15 minutes à 0.25 mJ/cm^2 + 14 minutes à 0.5 mJ/cm^2 (b) + 25 minutes à 0.5 mJ/cm^2 + 10 minutes à 2.5 mJ/cm^2 (c).

3.3.2. Quelques éléments illustrant la signature transitoire des échantillons photodégradés

L'étude du mécanisme de phototransformation de Ag-LTL devra faire l'objet d'une étude plus complète qui sort du cadre de ce travail. Cependant, lors des différentes séries de mesures, nous avons obtenu des données qui sont, *a posteriori*, attribuables à des états photoirradiés de Ag-LTL. Nous présentons une partie de ces données dans cette section car elles apportent quelques informations quant aux processus mis en jeu lors de l'excitation de Ag-LTL.

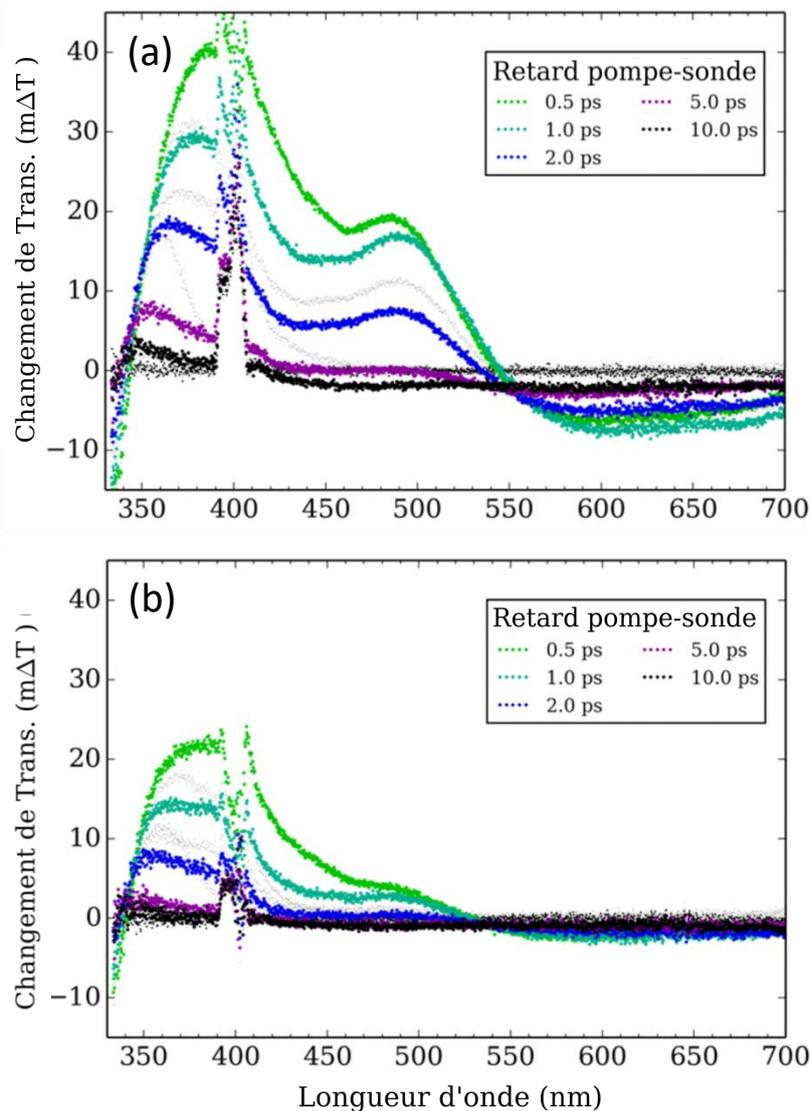


Figure 3.12: Spectres d'absorption transitoire enregistés pour une excitation à 400 nm avec une intensité de 0.5 mJ/cm² (a) et 0.25 mJ/cm² (b), d'une zone de Ag-LTL déjà irradiée.

La séquence présentée sur la Figure 3.8, enregistrée pour des excitations d'énergie entre 0.24 mJ/cm^2 et 1.2 mJ/cm^2 , a montré que l'échantillon photomodifié présente une contribution positive supplémentaire située dans la partie rouge de la bande plasmon, et dont l'amplitude augmente avec l'intensité de pompe. Un comportement qualitativement similaire, mais plus prononcé est observé pour les séries de mesures reportées sur les Figure 3.12 et Figure 3.13. La première représente deux expériences consécutives pour un échantillon Ag-LTL pour lequel les spectres transitoires ont été enregistrés avec une intensité de pompe de 0.5 mJ/cm^2 et 0.25 mJ/cm^2 , respectivement. On observe nettement sur ces spectres la présence d'une nouvelle contribution positive avec un maximum à 590 nm . Sur la Figure 3.13, on a reporté trois séries de mesures consécutives, réalisées directement à la suite des spectres précédents, et pour une intensité de 0.5 mJ/cm^2 . On note avec l'irradiation, la diminution progressive de la contribution supplémentaire, accompagnée d'une diminution de l'intensité totale du signal. On remarque de plus en comparant l'intensité relative de la bande plasmon et de la bande supplémentaire pour les spectres de la Figure 3.12 à 0.25 mJ/cm^2 , et ceux de la Figure 3.13 en haut, que l'intensité de la composante supplémentaire est proportionnelle à l'intensité de la bande plasmon, indépendamment de l'énergie d'excitation. Finalement les spectres de la dernière série sont analogues à ceux de la Figure 3.8. Ceci montre que les différentes étapes de la photomodification de Ag-LTL peuvent être reproduites et identifiées.

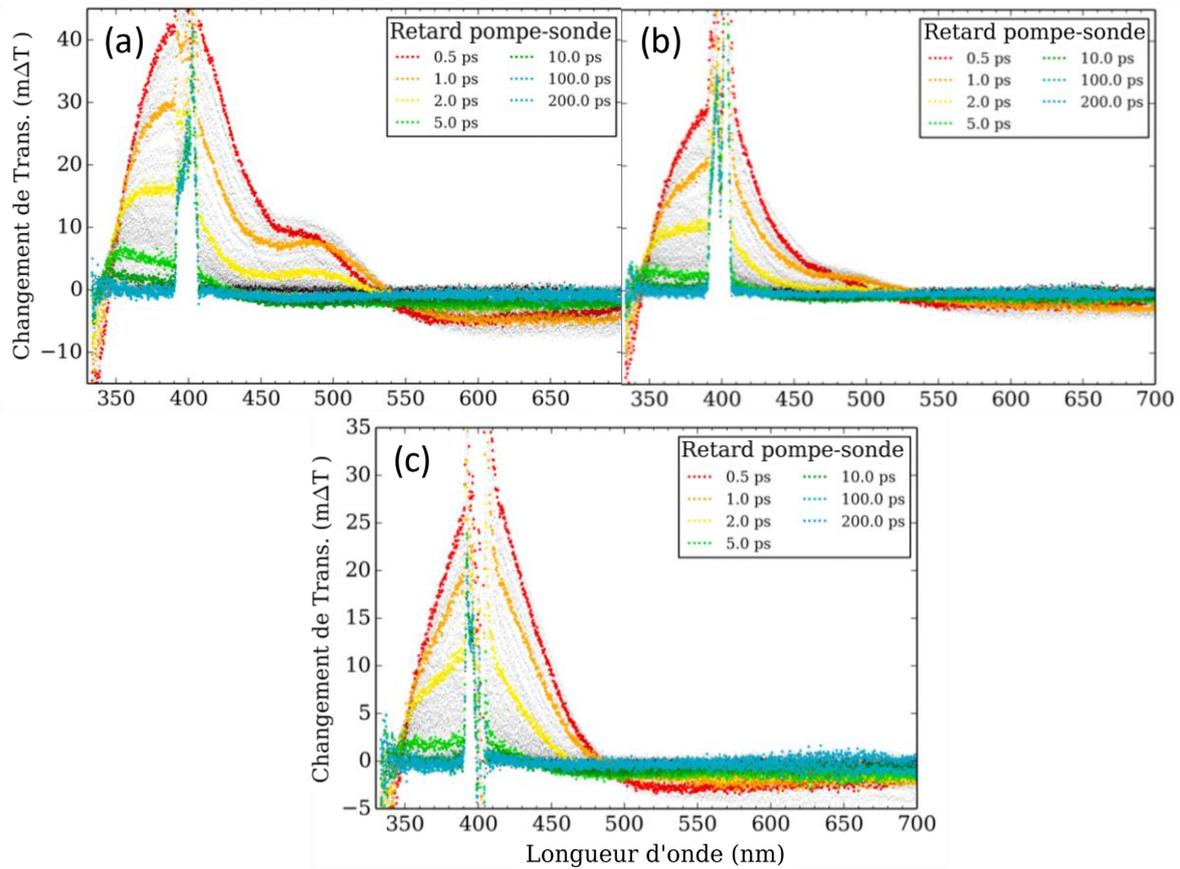


Figure 3.13: (a), (b) et (c) Séries de spectres d'absorption transitoire enregistrés consécutivement pour une excitation à 400 nm avec une intensité de 0.5 mJ/cm^2 dans les mêmes conditions de recouvrement pompe-sonde que celles de la Figure 3.12.

3.4. Conclusion

En conclusion, le film de Ag-LTL a été caractérisé par spectroscopie UV-Vis et IRTF, et les expériences de spectroscopie transitoire UV-Vis sur le film ont confirmé sa qualité optique et la compatibilité de la méthode de dépôt avec les applications visées.

L'étude de la réponse transitoire du film a montré que les temps de relaxation obtenus sont en bon accord avec ceux d'électrons chauds dans les métaux. De plus, leur dynamique suit bien le modèle TTM, pour une excitation de faible intensité, permettant ainsi de calculer la température initiale du gaz d'électrons $T_e(0)$ et de conclure que, dans ces conditions, la relaxation électron-phonon est le mode principal de transfert de l'énergie absorbée par Ag-LTL. En étudiant l'influence de l'intensité de l'impulsion de pompe sur la réponse transitoire, nous avons mis en évidence l'existence d'un processus de photo-transformation des échantillons modifiant la réponse optique de nanoparticules d'argent et avons ensuite étudié la signature transitoire de ce processus.

Il engendre des modifications dans les spectres transitoires avec un déplacement de bandes, l'apparition de nouvelles contributions, ainsi que l'accélération des dynamiques de relaxation qui ne suivent alors plus le modèle TTM.

Chapitre 4: Etude de la photodynamique ultrarapide de nanoparticules d'argent supportées dans des nanocristaux de zéolithe EMT et comparaison avec Ag-LTL

4.1. Description des échantillons Ag-EMT déposés sur des fenêtres de CaF₂

Les nanozéolithes Ag-EMT préparées en suspension colloïdale selon le protocole décrit au Chapitre 2 ont été déposées sur des fenêtres de CaF₂ de sorte à former des couches suffisamment denses et transparentes sur un large domaine du spectre UV-Vis. Pour ces échantillons, la technique de spin-coating, qui n'était pas encore prête au début de ce travail, n'a pas été utilisée. Les nanozéolithes Ag-EMT ont été déposées sous forme de gouttes puis séchées lentement sous vide. Les films ont ensuite été calcinés sous vide à une température de 350 °C. Cette méthode n'est pas aussi performante que celle utilisée précédemment pour Ag-LTL, mais elle est simple et rapide à mettre en œuvre. Dans la mesure où les échantillons ne doivent pas être déplacés dans le faisceau de pompe, elle est suffisante car l'homogénéité spatiale sur quelques dizaines de micromètres est assez bonne pour que le supercontinuum de sonde soit peu diffusé lors de la traversée de l'échantillon.

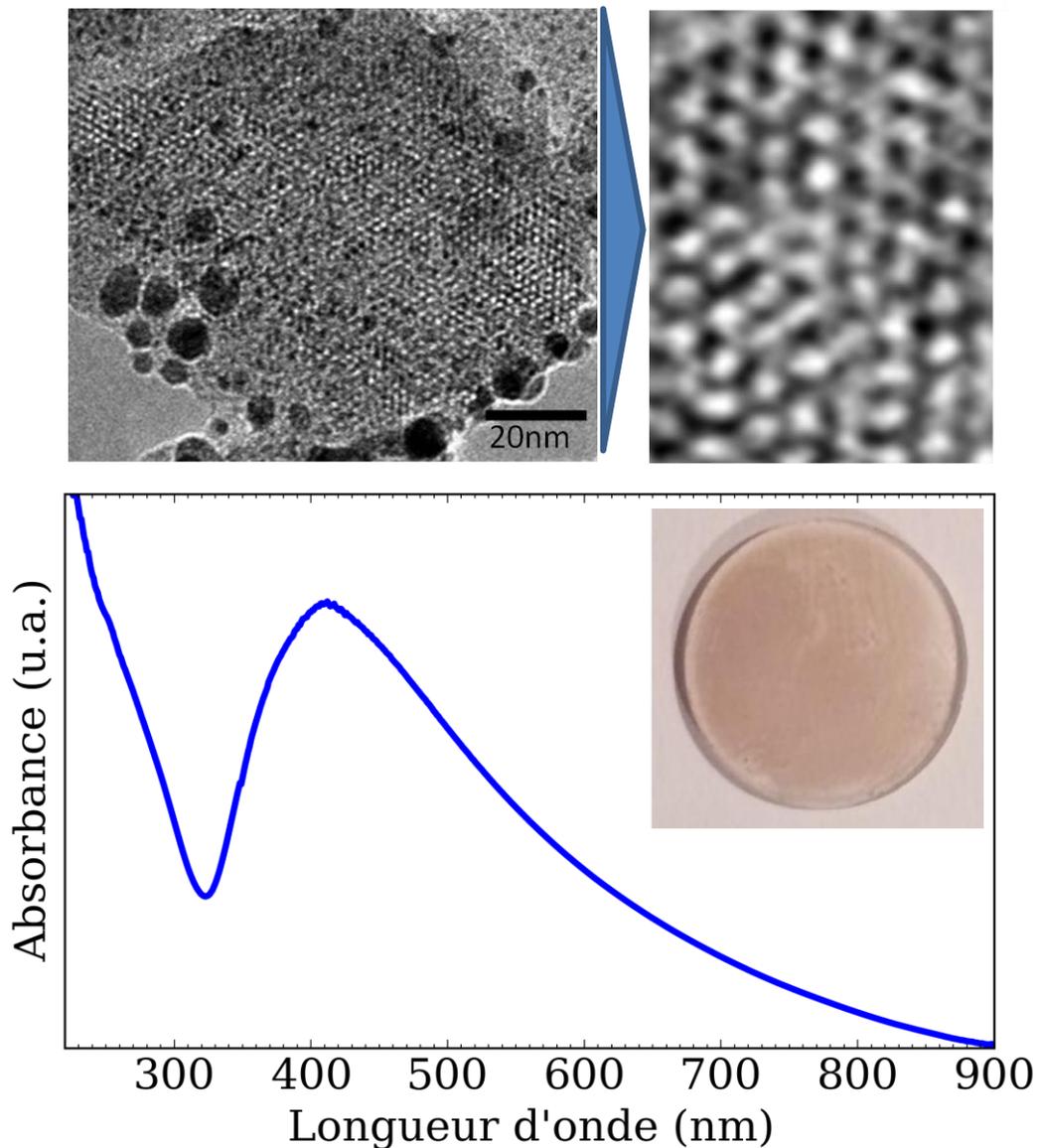


Figure 4.1: Image HRTEM des nanoparticules Ag-EMT, spectre UV-Vis et photographie d'un film Ag-EMT.

La Figure 4.1 montre une image HRTEM de la suspension colloïdale Ag-EMT. On observe que les nanoparticules d'argent sont localisées sur la surface externe des nanocristaux de zéolithe avec une taille de 3-5 nm, typiquement. Sur l'agrandissement, on détecte aussi dans les supercages de la structure EMT des clusters de taille sub-nanométrique. Ces clusters, composés de quelques atomes, n'ont pas de réponse plasmon [96]. Le spectre UV-vis des nanoparticules Ag-EMT déposées sur une lame de CaF_2 est présenté sur cette même figure, ainsi que la photographie du film. Comme pour Ag-LTL, le spectre d'absorption montre la bande typique des nanoparticules d'argent à 420 nm, et le pied de la transition interbande. On note que malgré la méthode de dépôt utilisée, l'échantillon est transparent et globalement homogène. L'homogénéité et l'épaisseur du

film ont été caractérisées par spectrométrie IRTF à partir de l'intensité de la bande de vibration associée aux modes TO_4 de la zéolithe. Ces résultats sont reportés sur la Figure 4.2. Le dépôt a une épaisseur d'environ 300-500 nm selon la position dans le film. En pratique, pour travailler avec cet échantillon peu homogène, nous avons optimisé la position du film dans le recouvrement pompe-sonde de sorte à maximiser, à la fois, la transmittance du supercontinuum et l'intensité du signal transitoire.

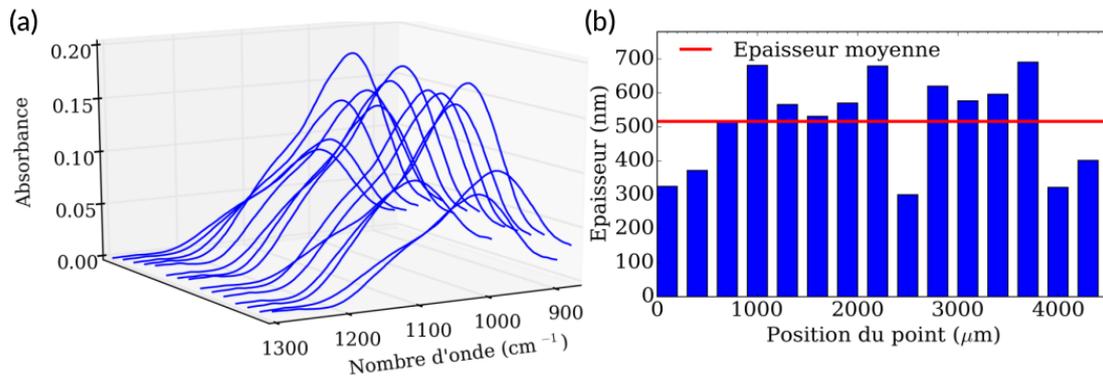


Figure 4.2: (a) Spectre IRTF dans la région $900-1200\text{ cm}^{-1}$ enregistrés par spectro-imagerie le long du disque de CaF_2 . (b) Epaisseur du film Ag-EMT aux différents points de mesure déduite de l'aire de la bande des vibrations TO_4 .

4.2. Réponse transitoire des échantillons Ag-EMT

4.2.1. Description de l'allure et de l'évolution des spectres d'absorption transitoire des films Ag-EMT excités à 400 nm

La Figure 4.3 montre une série typique de spectres transitoires enregistrés pour une excitation de 0.5 mJ/cm^2 à 400 nm. Dans ces conditions de mesures, l'échantillon est photostable sur la durée de nos expériences. A 0.5 ps, le profil spectral de la variation de transmission est dominé par une relativement large contribution positive centrée à 460 nm, décalée par rapport au maximum de la bande plasmon du film Ag-EMT, centrée à 420 nm. Un épaulement à 420 nm est cependant perceptible. Cette contribution s'accompagne d'une absorption entre 340-380 nm, et on détecte aussi une bande d'absorption large et de faible intensité qui s'étend au delà de 400 nm, jusque la limite dans le rouge de notre fenêtre de détection, avec un maximum d'absorption au voisinage de 600 nm. Globalement, l'intensité de la bande d'absorption dans l'UV et la contribution positive diminuent de manière similaire au cours du temps avec une durée de demi-vie $\tau_{1/2} < 5\text{ ps}$. On note cependant que la diminution de la contribution positive

s'accompagne d'un déplacement du maximum vers les courtes longueurs d'onde, par le fait que la bande à 470 nm décline plus rapidement que l'épaulement à 420 nm. Sur le spectre enregistré pour un retard pompe-sonde de 5 ps, le maximum est situé autour de 400-420 nm. L'intensité de l'absorption dans la partie rouge du spectre varie peu sur la fenêtre de temps allant jusqu'à 50 ps. On note aussi sur les spectres transitoires, que celui enregistré pour un retard pompe-sonde négatif est parfaitement plat, ce qui indique qu'aucune modification de longue durée de vie ($\tau > \text{ms}$) n'est détectée dans ces expériences.

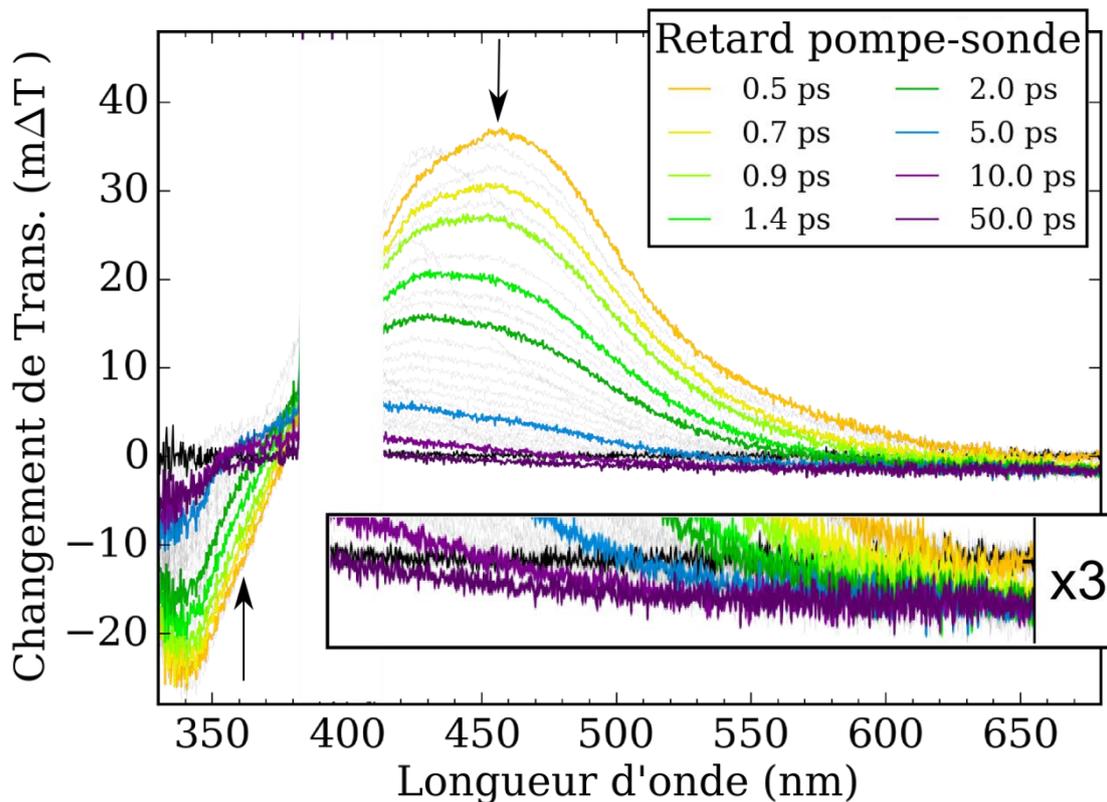


Figure 4.3: Spectres d'absorption transitoires enregistrés pour Ag-EMT excités à 400 nm avec une intensité de 0.5 mJ/cm^2 . La courbe en noir correspond au signal pour un retard pompe-sonde négatif.

Les cinétiques reconstruites à partir des spectres de la Figure 4.3 sont reportées sur la Figure 4.4 pour les longueurs de sonde 350 nm, 430 nm, 475 nm et 680 nm. Les profils temporels ont été ajustés au moyen d'une fonction bi-exponentielle convoluée par la réponse instrumentale du dispositif représentée par une fonction sigmoïde avec $\tau_{2\sigma} = 100 \pm 20 \text{ fs}$ ($\tau_{2\sigma} = 80 \text{ fs}$ (350 nm, 430 nm, 680 nm) ou $\tau_{2\sigma} = 120 \text{ fs}$ (475 nm)). Ce modèle est satisfaisant aux longueurs d'ondes considérées.

Cinétique à 350 nm :

La cinétique est constituée d'une contribution ultrarapide ($t_2 < 0.2\text{ps}$) d'amplitude faible mais qui est nécessaire pour reproduire la légère contribution positive observée à temps très court, et d'une composante principale $t_2=2.15\text{ ps}$ qui contient 90 % de l'intensité de la courbe et qui décrit le déclin du signal entre 0 et 10 ps. La présence de la composante ultrarapide, qui n'a pas réellement de sens physique, au-delà de l'ajustement, montre cependant que des processus sub-200 fs, associés à la dynamique des électrons non-thermalisés, se produisent aussi dans nos systèmes. La résolution temporelle de notre dispositif n'est cependant pas adaptée à cette fenêtre d'analyse.

Cinétique à 430 nm :

Elle est bien reproduite au moyen d'un déclin bi-exponentiel caractérisé par les temps $t_1=0.35\text{ ps}$ et $t_2=2.3\text{ ps}$, qui contribuent au déclin pour environ 25 % et 75 %, respectivement.

Cinétique à 475 nm :

La cinétique peut être ajustée au moyen de deux exponentielles avec $t_1=0.24\text{ ps}$ et $t_2=2.04\text{ ps}$, qui contribuent au déclin pour environ 72 % et 28 %, respectivement. Par ailleurs, pour cette longueur d'onde, la montée du signal ne peut être ajustée avec la réponse instrumentale de 80 fs. Le meilleur ajustement est obtenu avec un temps de réponse 120 fs. Ceci signifie que la composante dominante à 475 nm apparaît plus lentement que la composante à 430 nm qui elle, est instantanée. Ceci est clairement visible sur la Figure 4.5 qui compare ces deux cinétiques.

Cinétique à 680 nm :

Le signal correspond à la formation d'une absorption instantanée dans la durée de l'impulsion, et qui évolue peu durant les 10 ps de la fenêtre temporelle d'analyse.

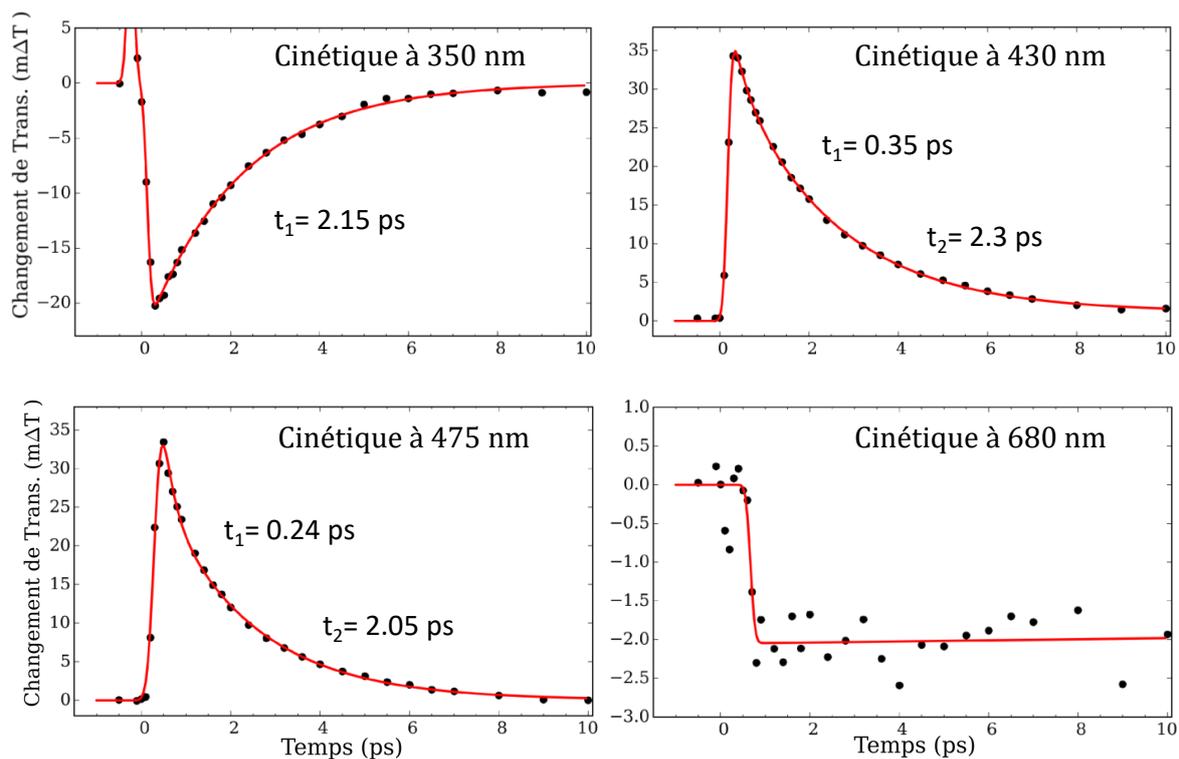


Figure 4.4: Cinétiques reconstituées à partir des spectres transitoires de la Figure 4.3 et ajustement par une fonction bi-exponentielle. Les temps issus des ajustements et les amplitudes sont donnés sur la figure.

Ces signaux transitoires, spectres et cinétiques, montrent que, contrairement à ce qui était observé pour Ag-LTL, la réponse de l'échantillon Ag-EMT est très différente de celle attendue pour les nanoparticules d'argent : elle ne correspond pas à la signature caractéristique d'un gaz d'électrons chauds. On observe bien dans la partie UV des spectres une transition optique qui apparaît et qui correspond à l'apparition de nouvelles absorptions interbandes résultant de l'excitation des électrons dans la bande de valence. Cependant, la réponse optique transitoire entre 400-700 nm, n'est pas compatible avec la réponse des électrons chauds. On observe à la place, deux composantes, lente et rapide, respectivement, qui contribuent au déclin de la partie positive des spectres transitoires. La première, caractérisée par une constante lente d'environ $t_1 \sim 2$ ps, domine en dessous de 430-450 nm, et la seconde composante, rapide, $t_r \sim 0.3$ ps, contribue majoritairement dans la partie visible du spectre ($\lambda > 450$ nm). En raison de la similitude entre le temps de relaxation mesuré à 350 nm et la composante lente mesurée à 430 nm, ces deux contributions sont liées et on les attribue respectivement aux nouvelles transitions interbandes, et au dépeuplement de la bande plasmon (signal de blanchiment). Le spectre transitoire enregistré pour $\Delta t = 5$ ps, supporte cette attribution; on voit nettement que le blanchiment est maximum autour de 420 nm, en bon accord avec le maximum de la bande plasmon observée pour

Ag-EMT. Puisque le film Ag-EMT n'a pas de bande d'absorption spécifiquement centrée à 460 nm, la contribution positive associée au déclin rapide ne peut pas être attribuée à du blanchiment. Elle est probablement due à de l'émission stimulée qui apparaît plus lentement que la composante de blanchiment (Figure 4.5). Finalement, on observe dans la partie rouge du spectre la formation instantanée d'une espèce absorbante qui évolue peu dans les premières dizaines de picosecondes qui suivent la photoexcitation.

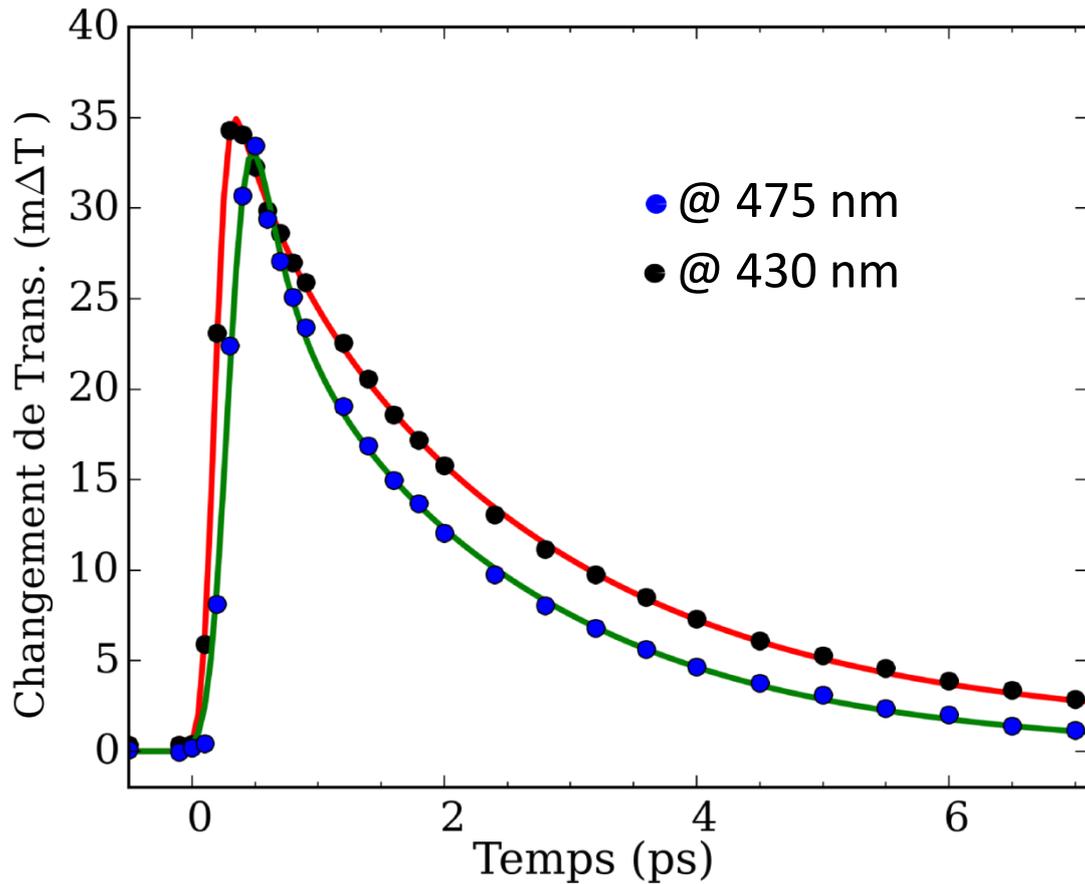


Figure 4.5: Comparaison des cinétiques enregistrées à 430 nm et à 475 nm.

4.2.2. Effet de l'intensité de pompe sur la réponse transitoire de Ag-EMT

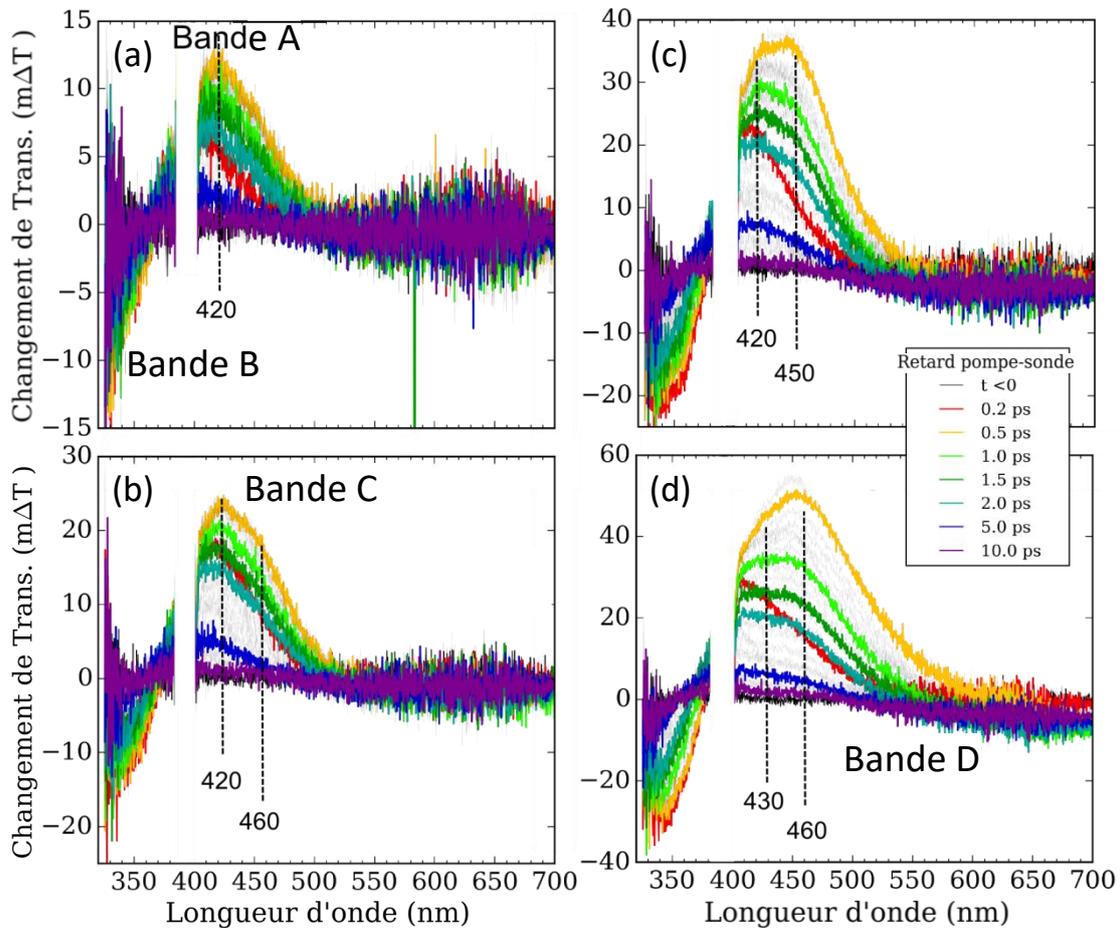


Figure 4.6: Spectres d'absorption transitoire de Ag-EMT excités avec une intensité de pompe à 400 nm de 0.12 mJ/cm^2 (a), 0.24 mJ/cm^2 (b), 0.5 mJ/cm^2 (c) et 2.5 mJ/cm^2 (d).

Pour cet échantillon Ag-EMT, nous avons étudié l'effet de l'intensité de l'impulsion de pompe sur la réponse transitoire. Pour ces expériences, les conditions de recouvrement pompe-sonde ont été conservées pour l'ensemble des mesures et le nombre d'acquisitions a été limité. Les résultats sont reportés sur la Figure 4.6 qui présente les spectres transitoires de Ag-EMT pour une intensité d'excitation variant de 0.12 à 2.5 mJ/cm^2 . On retrouve les quatre contributions spectrales précédemment décrites et notées ici Bande A (430 nm), Bande B (350 nm) Bande C (475 nm) et Bande D (650 nm). On observe nettement sur ces signaux le développement de la bande C d'émission stimulée avec l'augmentation de l'intensité laser. A 0.12 mJ/cm^2 , la bande de blanchiment plasmon à 420 nm est beaucoup plus intense que celle d'émission stimulée, mais le rapport d'intensité entre ces deux bandes s'inverse lorsque l'intensité de pompe croît. On observe par ailleurs sur la Figure 4.6 que l'augmentation de l'intensité de la bande d'émission stimulée n'est pas proportionnelle à l'intensité de la pompe et, au vu

de la variation d'absorption dans la transition interbande, qu'elle semble corrélée à l'excitation des électrons des nanoparticules d'argent. On conclut donc que le processus de luminescence dans Ag-EMT est photoinduit via l'excitation des nanoparticules d'argent.

On note aussi dans la partie rouge l'augmentation de l'amplitude du signal d'absorption avec l'intensité. Ces effets sont présentés de manière plus claire sur la Figure 4.7 sur laquelle on a tracé (a) les spectres enregistrés pour les quatre intensités d'excitation, et (b), pour $I = 2.5 \text{ mJ/cm}^2$, les spectres transitoires pour une retard pompe-sonde négatif et pour $\Delta t = 3.5 \text{ ps}$ et $\Delta t = 10 \text{ ps}$.

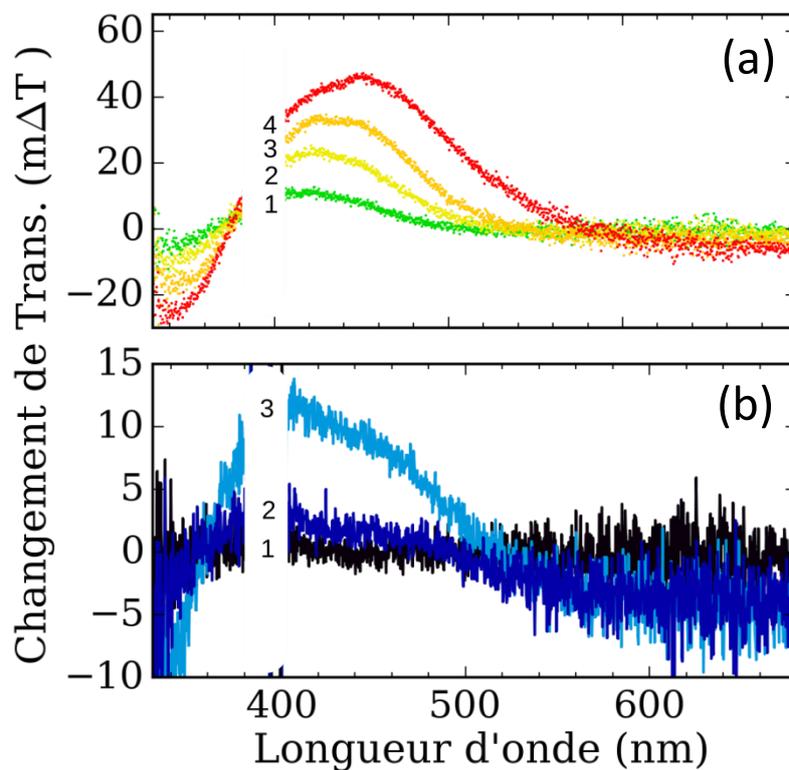


Figure 4.7: (a) Spectres d'absorption transitoire de Ag-EMT excités avec une intensité de pompe à 400 nm de 0.12 mJ/cm^2 , 0.24 mJ/cm^2 , 0.5 mJ/cm^2 et 2.5 mJ/cm^2 , courbes 1-4, et un retard pompe-sonde de 0.8 ps. (b) Spectres transitoires pour $I = 2.5 \text{ mJ/cm}^2$ et un retard pompe-sonde de -1 ps, 3.5 ps et 10 ps, courbes 1-3.

Sur ce deuxième graphe, il est clair que l'espèce qui absorbe au dessus de 450 nm évolue de manière indépendante. Nous avons aussi, à partir de la série de données précédente, tracé l'intensité du signal d'absorption dans le rouge (650 nm) en fonction de l'intensité de la pompe (Figure 4.8). L'amplitude de l'absorption initiale varie globalement comme la racine carrée de l'intensité de la pompe, ce qui exclut un processus d'excitation biphotonique. On note par ailleurs à temps très court une décroissance rapide ($t < 1 \text{ ps}$)

de l'amplitude des signaux. Elle sera discutée un peu plus loin à l'aide de signaux de meilleures qualités. Son amplitude semble cependant peu dépendante de l'intensité de la pompe. Enfin, l'amplitude du plateau résiduel, presque nulle à 0.12 mJ/cm^2 , augmente sensiblement avec l'intensité de pompe.

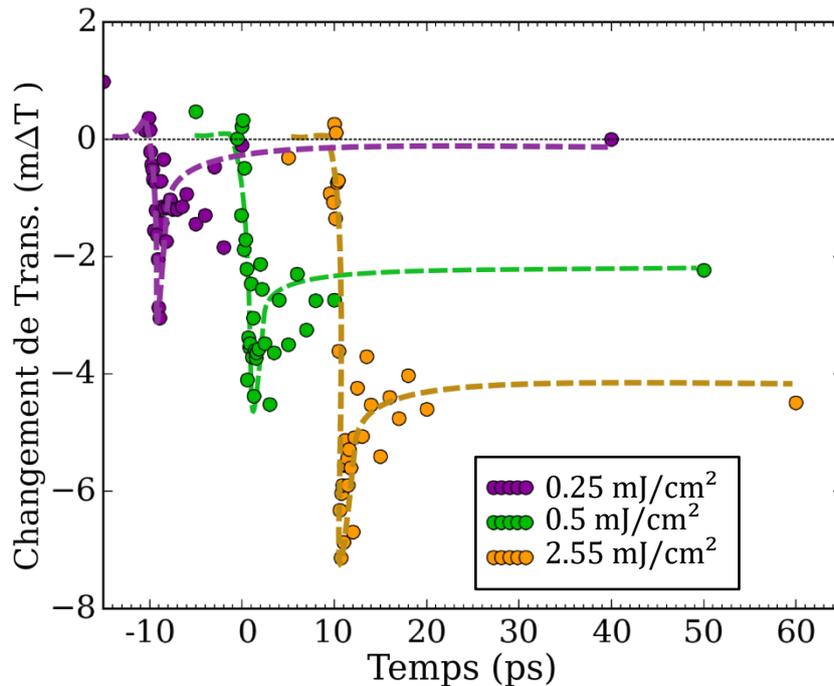


Figure 4.8: Comparaison des cinétiques enregistrées à 650 nm pour différentes intensités d'excitation : 0.12 mJ/cm^2 , 0.5 mJ/cm^2 et 2.5 mJ/cm^2 . Les trois profils temporels sont décalés temporellement pour la clarté.

4.2.3. Réponse optique transitoire de Ag-EMT excité à 350 nm

L'échantillon Ag-EMT a été également étudié avec une excitation de pompe à 350 nm, située dans la partie bleue de la bande de résonance plasmon, sans toutefois exciter directement les transitions interbandes (voir Figure 4.1). Un exemple typique de spectres transitoires enregistrés pour une excitation à 350 nm est présenté sur la Figure 4.9. On constate que l'allure générale des évolutions n'est pas modifiée par rapport aux séries de mesures réalisées à 400 nm. On retrouve les deux composantes positives à 400-420 nm et 450-470 nm ainsi qu'une contribution négative (absorption) avec un maximum d'amplitude autour de 550-600 nm. Les processus photoinduits par excitation à 350 nm sont donc qualitativement les mêmes que ceux observés par excitation à 400 nm.

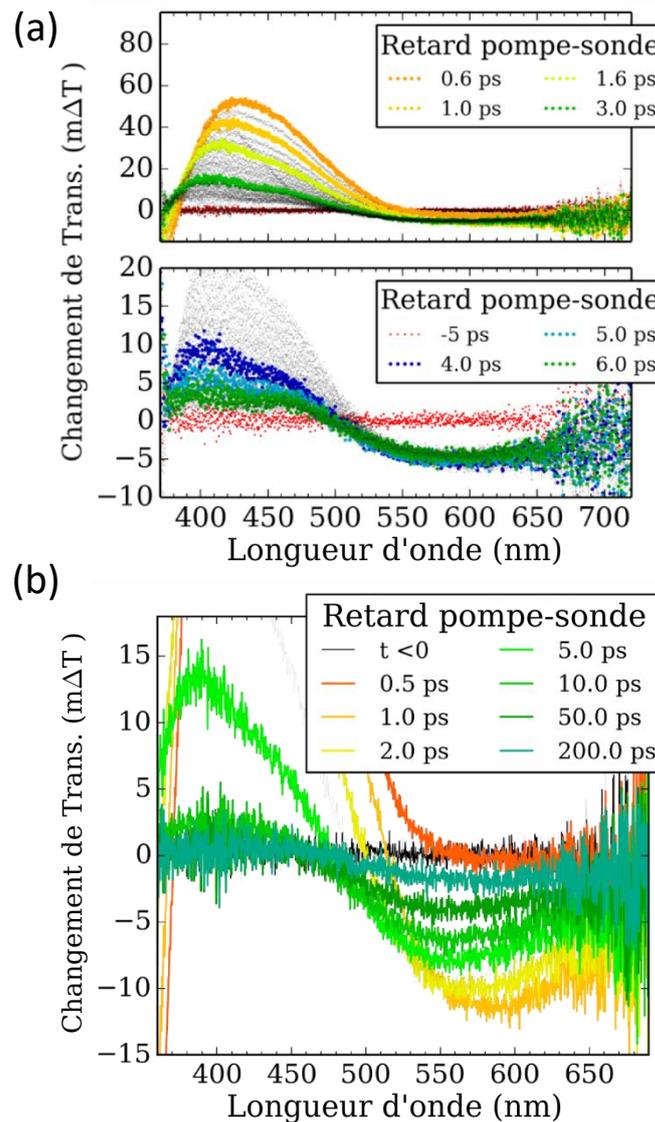


Figure 4.9: Spectres d'absorption transitoire enregistrés pour l'échantillon Ag-EMT excité par des impulsions de pompe à 350 nm avec une intensité de 0.5 mJ/cm^2 (a) temps courts, (b) temps longs.

On observe sur cette série une contribution relativement plus importante de la composante d'absorption dans la partie rouge du spectre. Il est cependant difficile d'affirmer que cet effet est directement et uniquement lié à la longueur d'onde d'excitation. Évidemment, d'un point de vue qualitatif, l'excitation à 350 nm génère une distribution d'électrons athermale différente de celle photoinduite à 400 nm. Les électrons occupent donc initialement et durant les premières dizaines, voir centaines de femtosecondes des niveaux différents dans la bande de conduction du métal et peuvent ainsi générer des processus différents en suivant des voies de relaxation différentes. L'effet que nous observons expérimentalement est donc compatible avec cette description. Cependant, il est préférable de rester prudent car les expériences à 400 nm et 350 nm ont été réalisées avec des profils spatiaux d'impulsions laser différents. Les

premières sont générées par doublage de fréquence, les secondes par amplification paramétrique. Et donc, non seulement l'énergie de pompe est différente, mais aussi le recouvrement pompe-sonde ainsi que l'intensité laser "moyenne" dans le volume sondé. Dans ce travail, nous avons donc décidé de ne pas sur-interpréter le paramètre longueur d'onde d'excitation qui est juste pour nous une manière d'accéder à des conditions initiales différentes.

Les cinétiques déduites des spectres de la Figure 4.9 sont présentées sur la Figure 4.10 pour les longueurs d'ondes 410 nm, 470 nm et 650 nm. Pour ces trois longueurs d'onde de sonde, on obtient un ajustement satisfaisant avec une fonction mono-exponentielle. Sur les profils temporels à 410 nm et 470 nm, on retrouve l'évolution observée lorsque Ag-EMT est excitée à 400 nm (Figure 4.4 et Figure 4.5). La composante centrée à 410 nm décline avec un temps de 2 ps environ, tandis que la composante centrée vers 470 nm décline plus rapidement avec un temps de 1 ps. On note cependant que ce temps (1.2 ps) est nettement plus long que celui mesuré précédemment sous excitation à 400 nm (0.4 ps).

Sur la cinétique de la bande à 650 nm, on observe une diminution mono-exponentielle ($t = 1$ ps) de l'intensité du signal superposée à un talon qui est stable sur les premières dizaines de picosecondes. Dans ce cas, on constate une corrélation entre cette composante rapide dans le rouge et le déclin de la bande à 475 nm. Il faut souligner que le déclin rapide (0.4 ps) n'est pas observé pour la cinétique mesurée à 680 nm sous excitation à 400 nm (Figure 4.4). Il n'y a pas nécessairement de contradiction car une telle composante rapide et de faible intensité doit contribuer très peu au déclin observé. Sur la Figure 4.8, cette composante rapide à 650 nm se distingue clairement. Elle est donc bien générée par excitation à 400 nm et 350 nm.

A temps plus long, l'intensité de la bande d'absorption dans le rouge décline de moitié en 10 ps environ. Elle est ensuite encore observée pendant plusieurs centaines de picosecondes tandis que la contribution dans la zone spectrale de la résonance plasmon a totalement disparu. Il n'y a pas de modification de longue durée de vie ($t > \text{ms}$) détectée dans ces expériences (absence de signal pour un délai pompe-sonde négatif). En conclusion, les spectres transitoires enregistrés pour Ag-EMT sont caractéristiques d'un comportement que l'on peut qualifier de non métallique, c'est à dire non dominé par la réponse optique typique de la dynamique des électrons libres dans la bande de

conduction. On constate de plus que les spectres enregistrés pour Ag-EMT sont similaires à ceux obtenus au chapitre précédent pour le cas de Ag-LTL photo-irradié.

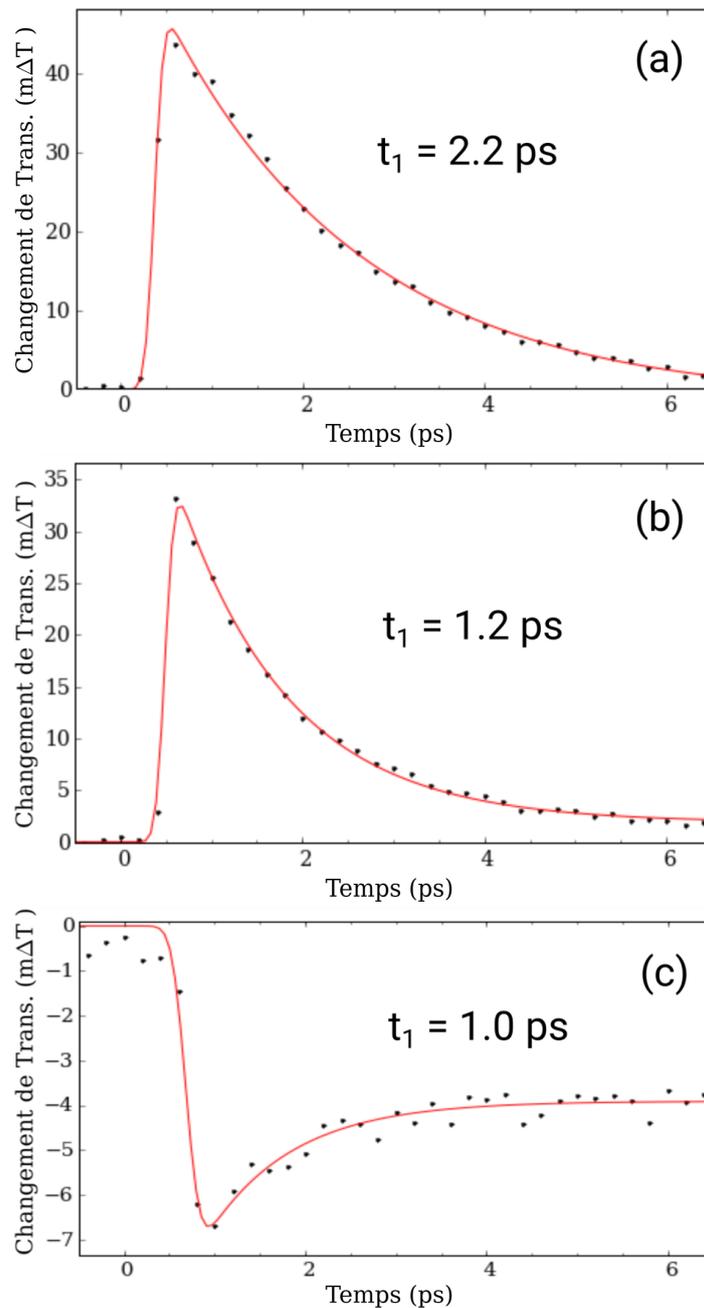


Figure 4.10: Cinétiques reconstruites à partir des spectres transitoires de la Figure 4.9 et leur ajustement au moyen d'une fonction mono-exponentielle avec (a) $t_1 = 2.2 \text{ ps}$, (b) $t_1 = 1.2 \text{ ps}$ et (c) $t_1 = 1.0 \text{ ps}$.

4.3. Discussion et comparaison de Ag-EMT et Ag-LTL

4.3.1. Assignement des états responsables des transitions optiques observées pour Ag-EMT et Ag-LTL

Dans cette section, nous allons discuter de l'ensemble des différentes signatures optiques identifiables à partir des spectres transitoires enregistrés pour les couches minces Ag-EMT et Ag-LTL. A partir de ces données, il est possible de répertorier 5 signatures optiques transitoires qui permettent de classer les processus observés sur la base de l'existence de 5 "états" différents des films Ag-Zéolithe après excitation.

Nanoparticules d'argent avec un caractère métallique :

Cet état est celui des films Ag-LTL fraîchement préparés, non irradiés. Il est caractérisé par une réponse optique transitoire typique des électrons libres chauds dans la bande de conduction. Il s'agit donc d'un état que l'on peut décrire comme très proche de la nanoparticule d'argent métallique isolée. Dans cette configuration, les électrons excités interagissent principalement par collision électron-électron et relaxent par couplage électron-phonon vers le réseau du métal. Dans cette configuration, l'analyse des déclinés dans le cadre du modèle TTM montre que l'absorption d'un seul photon dans une particule d'environ 1-2 nm de diamètre induit une température initiale électronique d'environ $T_e = 4000$ K, ce qui correspond pour une nanoparticule isolée à une élévation de température d'environ 200-300 K du réseau métallique après relaxation électronique. Donc le système Ag-LTL peut être fortement activé sous très bas flux de photons, ce qui est très prometteur pour des applications de photoconversion de l'énergie solaire et de plasmonique chimique.

Electrons confinés en forte interaction avec l'environnement du métal :

Cet état est observé aux premiers stades de la photo-transformation de Ag-LTL. Il se caractérise du point de vue spectroscopique par des spectres très proches de ceux mesurés pour Ag-LTL métallique, mais par une cinétique de dissipation de l'énergie du gaz d'électrons qui ne suit plus le modèle TTM; cette cinétique est fortement accélérée et les signaux transitoires déclinent exponentiellement. Ce comportement correspond à la situation dans laquelle les électrons chauds sont toujours majoritairement confinés dans la nanoparticule métallique, on observe en effet la réponse des électrons libres, mais il existe des interactions qui accélèrent ou s'ajoutent au couplage électron-phonon. La modification de la cinétique électron-phonon en raison d'interactions à la surface du

métal est un phénomène bien connu expérimentalement. Ces mécanismes sont de façon générique rassemblés sous le terme “d’amortissement chimique aux interfaces”, ou “chemical interface damping” [37, 38, 97, 98].

Nanoparticules d'argent avec un caractère non-métallique :

Le troisième état identifié dans ce travail est observé pour Ag-EMT fraîchement préparé, et pour Ag-LTL photo-irradiée, lorsque ces deux échantillons sont excités avec une faible intensité laser. Cette configuration est pour Ag-LTL, un stade plus avancé de la photo-transformation que de l'état précédemment décrit. Pour les deux échantillons, la signature spectrale est alors réduite à de l'absorption dans la région de la transition interbande, et à un signal de blanchiment dans la bande de résonance plasmon. Ces caractéristiques signifient que les électrons sont bien excités, mais n'interagissent plus par collision électron-électron. Autrement dit, les paires électron-trou formées instantanément dans la bande de valence sont stabilisées par délocalisation sur des niveaux d'énergie situés spatialement hors de la bande de conduction de la nanoparticule. Il en résulte une forme de dé-métallisation de la nanoparticule excitée. Il existe dans la littérature quelques exemples de comportement similaire induit par les interactions en surface des nanoparticules [37, 38, 97, 98]. Parmi ceux-ci, on peut citer l'étude de nanoparticules d'or à la surface de particules de CdS qui perdent leur caractère plasmonique en raison de la délocalisation des électrons excités dans la bande de conduction du semi-conducteur [99].

Etat photoluminescent :

Pour Ag-EMT et Ag-LTL dé-métallisés, sous certaines conditions, on a relevé aussi sur les spectres transitoires la présence d'une bande d'émission stimulée, large et centrée autour de 470-500 nm. Pour Ag-EMT, il a été établi que l'intensité de la bande augmente avec l'intensité de l'excitation de pompe. Pour Ag-LTL, cette bande est observée à un stade intermédiaire du processus de la photo-transformation de l'échantillon. L'émission est une des propriétés des clusters métalliques de petite tailles, et notamment des clusters d'argent, qui possèdent alors une structure électronique proche de celle des molécules. Les clusters d'argent dans les zéolithes sont principalement photo-luminescents entre 450 et 650 nm, selon leur taille et leur micro-environnement. Pour ces systèmes, l'attribution exacte des états émissifs est encore bien incertaine. Dans le cas de l'échantillon Ag-EMT, la présence de clusters d'argent dans les supercages

est observée sur les images HRTEM (Figure 4.1). Ajouté à la délocalisation des électrons hors de la particule métallique, on peut conclure que l'émission stimulée pour Ag-EMT, et par analogie pour Ag-LTL, est photoinduite par un transfert d'électron du métal vers les clusters d'argent au voisinage de la nanoparticule. La présence d'émission stimulée pour Ag-LTL suggère par ailleurs que des clusters de petites tailles sont formés par photoexcitation des nanoparticules et sont présents de façon transitoire au cours de la photo-transformation de l'échantillon. A notre connaissance, il faut souligner que c'est la première fois que l'on observe de l'émission stimulée à partir de clusters métalliques stabilisées dans des zéolithes.

Photo-ionisation et génération d'un électron stabilisé :

La dernière espèce ou le dernier état identifié se caractérise par une bande d'absorption relativement large et peu structurée dans la partie rouge du spectre. Cette bande est principalement observée à partir de la photoexcitation des nanoparticules dé-métallisées. Elle est formée instantanément. Son amplitude augmente avec l'intensité des impulsions de pompe, mais pas de manière linéaire ni quadratique. Une partie de ces espèces décline avec un temps similaire à celui du déclin de la bande d'émission stimulée. Une attribution raisonnable pour cette bande d'absorption est celle d'un électron formé par photoéjection à partir de la particule métallique et stabilisé dans la structure zéolithe. Cette attribution est en bon accord avec les spectres connus de l'électron dans les zéolithes, ainsi qu'avec la photoréactivité des nanoparticules d'argent.

Les schémas de la Figure 4.11 illustrent les différents états électroniques et espèces identifiés dans ce travail. A partir de ces différentes espèces, on peut proposer une description de la photodynamique induite par excitation plasmonique des couches minces Ag-EMT et Ag-LTL sous vide.

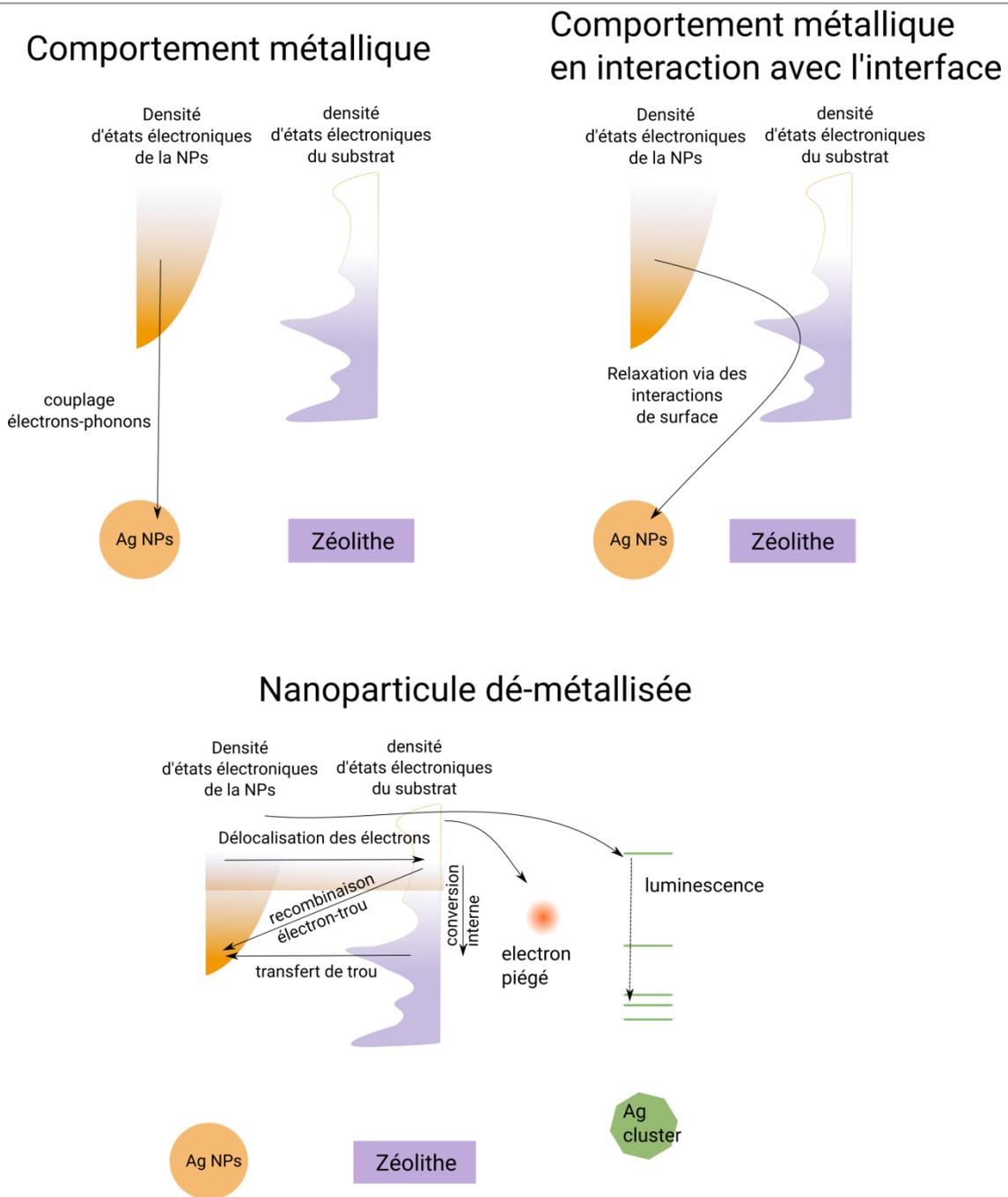


Figure 4.11: Schéma des différents états électroniques et espèces formés à partir des électrons excités dans des nanoparticules d'argent supportées sur les nanocristaux de zéolithes LTL ou EMT.

4.3.2. Modèle de la photodynamique plasmonique pour les échantillons Ag-EMT et Ag-LTL sous vide

Couches minces Ag-EMT :

Le comportement qui caractérise la photodynamique plasmonique des échantillons Ag-EMT sous vide est celui d'une nanoparticule d'argent dé-métallisée. La photoexcitation induit la délocalisation des électrons vers des niveaux d'énergie à l'interface ou au voisinage des nanoparticules (voir Figure 4.11). Cette délocalisation se produit indépendamment de l'intensité de la pompe, sur la gamme d'énergie explorée dans ce travail. D'après les images HRTEM de l'échantillon, Ag-EMT présente des nanoparticules d'argent d'une taille comprise entre 3-5 nm typiquement, c'est à dire constituées d'environ 1000-2000 atomes. Dans nos conditions expérimentales, ces nanoparticules sont donc excitées, à basse fluence, avec une température électronique équivalente de 1000-1500 K, typiquement. Cette excitation est bien plus faible que pour les nanoparticules de Ag-LTL de petites tailles et donc la délocalisation observée pour les électrons excités n'est pas due à un excès d'énergie, mais bien à un couplage spécifique entre les niveaux d'énergie dans la bande de conduction du métal et des niveaux d'énergie accepteurs à la surface ou à l'interface des nanoparticules. Cette conclusion peut être rapprochée de celle obtenue par spectroscopie transitoire sur des nanoparticules de cuivre stabilisées dans des verres ou de l'alumine [33]. Dans le second cas, la désexcitation des gaz d'électrons chauds est fortement accélérée, ce qui montre que l'alumine, qui a une composition proche de celle des zéolithes, perturbe fortement la dynamique des électrons.

Une étude de chimie quantique, réalisée en parallèle de ce travail par l'équipe de T. Mineva dans le cadre du projet ANR TAR-G-ED, a permis de calculer les densités d'états des systèmes clusters d'argent - zéolithe [100]. Ces résultats montrent que, dans le voisinage du niveau de Fermi, les niveaux d'énergie de la bande de conduction de l'argent se recouvrent avec les orbitales vides des oxygènes du réseau $Al_3Si_3O_{10}$ de la zéolithe. Nous proposons donc que ces niveaux électroniques de la zéolithe soient les niveaux accepteurs responsables de la délocalisation des électrons grâce à une configuration spatiale favorable dans le cas de Ag-EMT. On peut suggérer que la taille importante des nanoparticules d'argent dans Ag-EMT relativement à Ag-LTL, notamment des faces plus larges, est un facteur spatial favorisant une interaction forte à l'interface entre les nanoparticules et le réseau zéolithique dans le cas de Ag-EMT.

Un point intéressant est le devenir, ou la réactivité de ces électrons délocalisés. Dans le régime d'excitation à un photon par nanoparticule, le blanchiment disparaît en environ 2 ps, sans signature optique supplémentaire détectée dans notre fenêtre spectrale d'analyse. Dans cette situation, les électrons relaxent par un mécanisme de conversion interne, qui peut éventuellement s'accompagner d'un processus d'émission dans l'infrarouge, non détectable dans nos expériences. Lorsque l'énergie d'excitation augmente, c'est à dire qu'on forme des électrons plus énergétiques, on observe la formation d'électrons piégés dans la zéolithe et de l'émission attribuée à l'excitation des agrégats formés lors de la synthèse de la zéolithe Ag-EMT. Les électrons se recombinaient avec différentes constantes de temps entre 1 ps et plusieurs centaines de picosecondes. Dans les deux régimes d'excitation, le système Ag-EMT peut se révéler prometteur en vue d'applications plasmoniques. A faible flux, la délocalisation des électrons entraîne nécessairement une modification de la densité électronique de la nanoparticule, et donc potentiellement une réactivité modifiée vis-à-vis d'un adsorbat. A flux plus intense, la photostabilisation des électrons, ou la photoluminescence sont deux propriétés attractives pour le design de systèmes photo-actifs. Par ailleurs, nous n'excluons pas le fait que le piégeage d'électrons, ainsi que la photoluminescence ne soient pas aussi possibles à basse intensité, mais avec un rendement plus faible.

Couches minces Ag-LTL :

Les échantillons Ag-LTL se caractérisent par une réponse typique d'une nanoparticule métallique isolée, c'est à dire avec peu d'interactions entre le métal et la structure zéolithique. Cet état est globalement photostable, mais il peut évoluer sous irradiation avec une fluence élevée telle que celle des sources laser femtosecondes, vers un état photo-transformé qui s'apparente à celui des échantillons Ag-EMT. Pour caractériser complètement cet état photomodifié de Ag-LTL, il serait nécessaire de réaliser des analyses conventionnelles en physico-chimie des matériaux, telles que l'imagerie HRTEM, AFM, ou l'XPS. Une telle étude sort du cadre de ce travail et nous discuterons ici du mécanisme de phototransformation sur la base uniquement des expériences transitoires, qui, comme nous l'avons montré tout au long de ce manuscrit, renseignent spécifiquement sur les interactions métal-environnement.

La question centrale pour comprendre l'évolution de l'échantillon Ag-LTL après irradiation est celle de l'identification du paramètre qui gouverne le mélange des états électroniques entre la nanoparticule et la structure de la zéolithe. On a expliqué

précédemment que les niveaux d'énergie coïncident en énergie, mais cette condition n'est pas suffisante pour qu'il y ait un couplage efficace. D'un point de vue géométrique, une différence notable entre les nanoparticules d'argent dans Ag-EMT et Ag-LTL concerne leur taille. Nous avons formulé l'hypothèse que les particules de taille plus grosse, qui présentent des faces plus larges ont une interaction plus forte avec la structure de la zéolithe. Dans cette hypothèse, la photo-transformation de Ag-LTL conduisant à un état proche de celui de Ag-EMT pourrait consister en une augmentation de la taille des nanoparticules d'argent. Ce mécanisme est qualitativement compatible avec les différentes configurations rencontrées lors de l'irradiation de Ag-LTL, comme nous allons le discuter maintenant.

- Tout d'abord il est important de rappeler que dans les expériences pompe-sonde il n'a jamais été observé de signaux transitoires de longue durée de vie ($t > \text{ms}$) qui seraient symptomatiques d'une modification de structure de la nanoparticule photoinduite directement par l'excitation de pompe. L'absorption de l'impulsion de pompe ne modifie pas les nanoparticules.
- De plus, dans la plupart des mesures, les signaux transitoires montrent un retour à l'état non-perturbé en quelques picosecondes. Donc le mécanisme de phototransformation se déroule lentement et progressivement, avec une probabilité faible.
- On a observé, pour un état intermédiaire de la photo-conversion, des signaux d'émission stimulée attribués à des agrégats de petite taille. La formation de ces agrégats doit se faire à partir des nanoparticules initialement présentes.
- L'étude de la photoréactivité des nanoparticules d'argent en solution a montré que la photoexcitation peut entraîner un processus de décomposition des nanoparticules via la formation d'un électron suivi de la perte d'un cation Ag^+ par la nanoparticule, qui est alors réduite par l'électron et peut échapper à la recombinaison. Un tel mécanisme est tout à fait envisageable dans le cas de Ag-LTL. Dans ces conditions particulières, on peut proposer que la décomposition lente des nanoparticules d'argent, via la formation d'atomes, ou d'agrégats émissifs, est suivie d'un processus de réassociation et de croissance, également lent, qui aboutit à des particules de taille plus importante et en meilleur contact avec la surface de la

zéolithe. Il résulte alors par ce mécanisme une dé-métallisation des nanoparticules par interaction avec la charpente zéolithique.

4.4. Conclusion

Dans cette partie la réponse transitoire plasmonique de Ag-EMT a été caractérisée par spectroscopie d'absorption transitoire. L'analyse des signaux montre que le comportement des nanoparticules dans les films Ag-EMT peut être qualifié de non-métallique. Il est dominé par la délocalisation des électrons excités vers les états électroniques de la charpente zéolithique. Il résulte notamment de ces interactions la formation d'électrons transitoires stabilisés dans le volume poreux des zéolithes, ainsi que l'excitation de la luminescence des petits agrégats d'argent présents dans Ag-EMT. La comparaison entre le comportement sous irradiation de Ag-LTL et Ag-EMT amène à formuler l'hypothèse que la photo-transformation de Ag-LTL est un lent processus de photodécomposition-croissance qui aboutit à la stabilisation de nanoparticules de taille plus grosse. Ag-LTL passe ainsi d'un caractère métallique, à un caractère non-métallique semblable à celui de Ag-EMT.

Chapitre 5: Photodynamique

plasmonique des films Ag-EMT en présence de vapeur d'eau et de méthanol

5.1. Introduction

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de l'adsorption d'eau ou de méthanol, dans des films de zéolithe (Ag-EMT), sur la photodynamique plasmonique de nanoparticules d'argent. Dans un premier temps le processus d'adsorption de l'eau ou du méthanol dans les films Ag-EMT a été caractérisé par spectroscopie IRTF. Ces données nous ont permis de sélectionner les pressions de vapeur d'intérêt pour les deux adsorbats et de définir des points expérimentaux pour les expériences transitoires. Puis, la spectroscopie pompe-sonde UV-Vis femtoseconde, a été appliquée pour l'étude de l'effet de l'adsorption de l'eau, ou du méthanol, sur la réponse plasmonique transitoire des films Ag-EMT. Ces adsorbats ont été choisis car ce sont des molécules simples à mettre en œuvre pour ces expériences. De plus elles sont rencontrées dans de nombreux processus d'intérêts catalytiques.

Les expériences ont été effectuées avec les dispositifs décrits dans le Chapitre 2. Les protocoles expérimentaux pour l'étude de l'ajout d'un adsorbat gazeux par spectroscopie IRTF sont décrits dans chaque paragraphe. Pour les expériences transitoires, la cellule optique et l'échantillon sont évacués pendant au moins 12 heures au préalable de l'expérience. La vapeur d'eau ou de méthanol est ajoutée dans la cellule jusqu'à atteindre la pression désirée dans la cellule qui est ensuite isolée.

5.2. Etude des films Ag-EMT en présence de vapeur d'eau

5.2.1. Caractérisation de l'adsorption d'eau dans des films Ag-EMT par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Pour l'étude *in situ* de l'adsorption, les films Ag-EMT ont été placés dans la cellule optique reliée au dispositif de contrôle de l'atmosphère. L'échantillon est évacué sous vide pendant une nuit avant l'analyse. L'adsorbat a été ensuite introduit sous forme gazeuse de façon contrôlée par une vanne fine de débit et la pression dans le système est contrôlée en permanence à l'aide d'un manomètre (Chapitre 2). L'adsorption a été suivie par spectroscopie IRTF *in situ* entre 900 et 4000 cm^{-1} .

5.2.1.1. Protocole expérimental pour la mesure de l'adsorption de l'eau

La nécessité d'un temps d'équilibrage entre l'ajout d'eau et l'acquisition n'ayant pas été constatée, l'acquisition des spectres IRTF pour les expériences d'adsorption de l'eau a été faite en continue. Les acquisitions ont été effectuées entre 600 et 4000 cm^{-1} toutes les 4 minutes avec 128 répétitions et une résolution de 2 cm^{-1} . L'ajout d'eau a été fait de 2 façons différentes dans la cellule :

- En passant par une valve fine de débit afin d'effectuer l'acquisition automatiquement. L'augmentation de la pression d'eau dans la cellule a variée entre 0.02 mbar/min, au début, et 0.15 mbar/min, à la fin.
- Pour les 4 premières acquisitions et 4 dernières acquisitions, l'eau a été ajoutée dans la cellule et la valve fermée lors de l'acquisition. Cela permet d'acquérir quelques points à très basse pression ($P(\text{H}_2\text{O}) < 0.1$ mbar) sans avoir un ajout constant d'eau qui pourrait perturber fortement le spectre lors de l'acquisition. Et pour les points à $P(\text{H}_2\text{O}) > 13$ mbar, afin de réduire la durée de l'expérience.

5.2.1.2. Variation d'absorption IR du film Ag-EMT en fonction de la pression de vapeur d'eau

L'expérience a permis de couvrir une gamme de pression allant du vide à 20 mbar, valeur inférieure à la pression de vapeur saturante de l'eau à 22°C. La Figure 5.1 montre la variation du spectre infrarouge du film Ag-EMT en fonction de la pression de vapeur d'eau dans la cellule, en référence avec le même film sous vide (10^{-6} mbar), et enregistrée pour des pressions $P(\text{H}_2\text{O})$ allant de 0.001 à 2.38 mbar. La Figure 5.1(a)

couvre entre 900 et 4000 cm^{-1} . On observe qu'avec l'augmentation de la quantité d'eau l'apparition de trois contributions :

- Une croissance des bandes entre 2900 et 3700 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons OH impliquées dans des liaisons hydrogène, les liaisons OH de la molécule d'eau, mais aussi les groupements SiOH de la charpente zéolithique, perturbés par l'adsorption de l'eau, contribuent à cette bande.
- Une croissance de la bande centrée à 1636 cm^{-1} qui correspond à la bande de déformation dans le plan de l'angle H-O-H de la molécule d'eau (Figure 5.1 (b)). Cette bande est spécifique de la structure de la molécule d'eau, elle est peu sensible à l'environnement de la molécule.
- Une contribution positive centrée à 960 cm^{-1} , et des contributions négatives à 1120 et 1030 cm^{-1} , dans la région des bandes de vibrations d'élongation des groupements TO_4 (T=Si ou Al) du réseau de la zéolithe, (Figure 5.1 (c)).

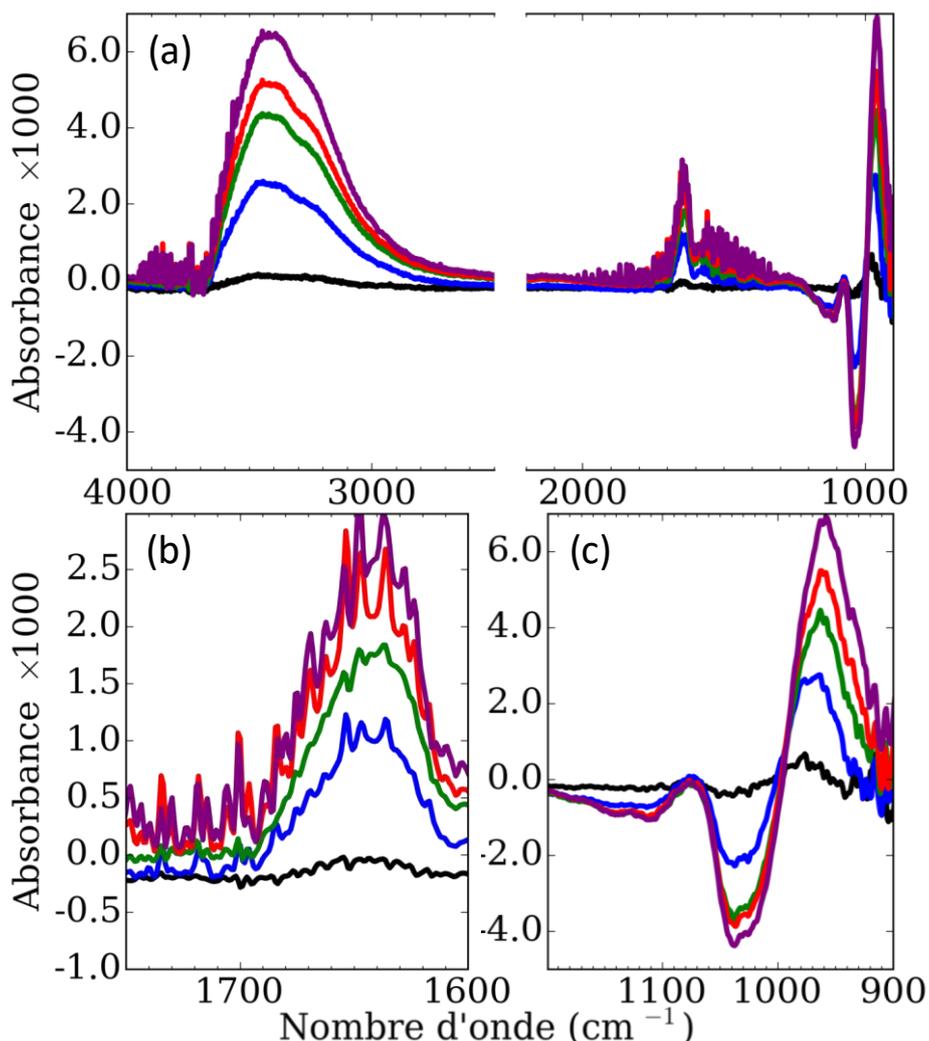


Figure 5.1: Spectres IRTF différentiels du film Ag-EMT par rapport à un spectre de référence du film sous vide pour différentes pressions de vapeur de H_2O : $P(H_2O)=0.001$ mbar (noir), $P(H_2O)=0.03$ mbar (bleu), $P(H_2O)=0.30$ mbar (vert), $P(H_2O)=0.66$ mbar (rouge) et $P(H_2O)=2.38$ mbar (violet), et ceci sur différents domaines spectraux situés entre (a) 900 et 4000 cm^{-1} ; (b) 1600 et 1750 cm^{-1} et (c) 900 et 1200 cm^{-1} .

Sur la Figure 5.2, les spectres de vibration dans la région de νOH et δOH ont été normalisés. La figure montre que ces bandes ne changent pas de forme avec l'augmentation de la quantité d'eau dans la zéolithe. Ce résultat était attendu pour la vibration δOH . Pour le cas des élongations νOH qui sont, elles, sensibles aux liaisons hydrogène formées dans le système ceci est moins évident. Comme il n'y a pas d'apparition de nouvelles perturbations des liaisons OH, on peut donc conclure que l'adsorption a toujours lieu sur le même type de site.

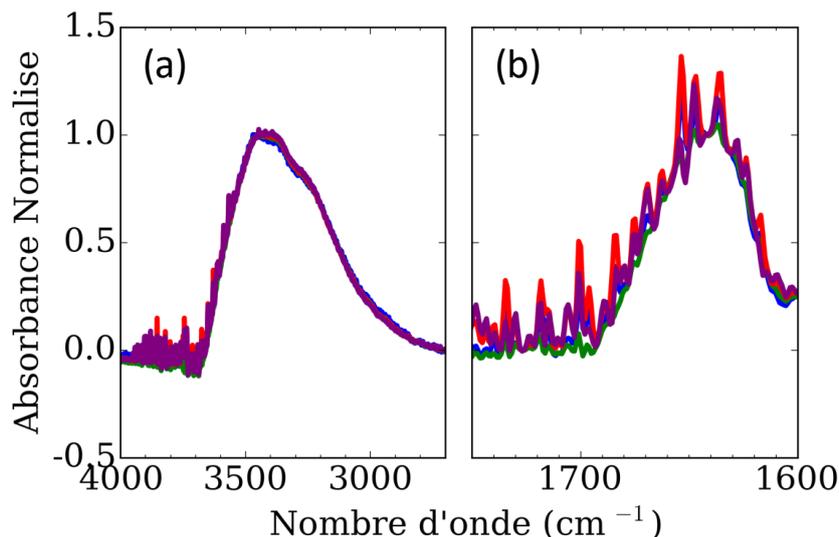


Figure 5.2: Spectres IRTF différentiels du film Ag-EMT par rapport à un spectre de référence du film sous vide pour différentes pressions de vapeur de H_2O et normalisés pour avoir une absorbance de 0 et 1 à respectivement (a) 3450 cm^{-1} et 2700 cm^{-1} ; (b) 1642 cm^{-1} et 1726 cm^{-1} . Les pressions de vapeur d'eau sont : $P(H_2O) = 0.03\text{ mbar}$ (bleu), $P(H_2O) = 0.30\text{ mbar}$ (vert), $P(H_2O) = 0.66\text{ mbar}$ (rouge) et $P(H_2O) = 2.38\text{ mbar}$ (violet).

Afin de tracer l'isotherme d'adsorption, l'intensité de la bande à 1636 cm^{-1} a été suivie [101]. L'intensité de cette bande est alors proportionnelle à la concentration d'eau adsorbée. De plus, en utilisant le coefficient d'extinction de la bande trouvé dans la littérature [102], l'isotherme d'adsorption de l'eau peut être calculé en fonction de la quantité de molécules d'eau par mm^2 , ou en utilisant la densité surfacique du film, en pourcentage massique d'eau dans la zéolithe tel que déterminé au Chapitre 2.

Le tracé de l'isotherme est reporté sur la Figure 5.3. On observe une forte augmentation de la quantité d'eau adsorbée jusque 0.5 mbar puis celle-ci ralentit entre 0.5 et 3 mbar et est linéaire en fonction de la pression entre 3 et 20 mbar . D'après le modèle d'isotherme BET, cela correspond d'abord à l'adsorption d'une première monocouche suivie par l'adsorption de molécules supplémentaires sur celle-ci. Ce modèle explique aussi la stabilité de la forme de la bande à 1636 cm^{-1} , l'eau s'adsorbe sur elle-même pour former des clusters comme la littérature le montre [101]. A 20 mbar nous obtenons un pourcentage massique d'eau dans la zéolithe de 6.2% , ce qui correspond à une moyenne de 25 molécules d'eau pour une maille d'EMT.

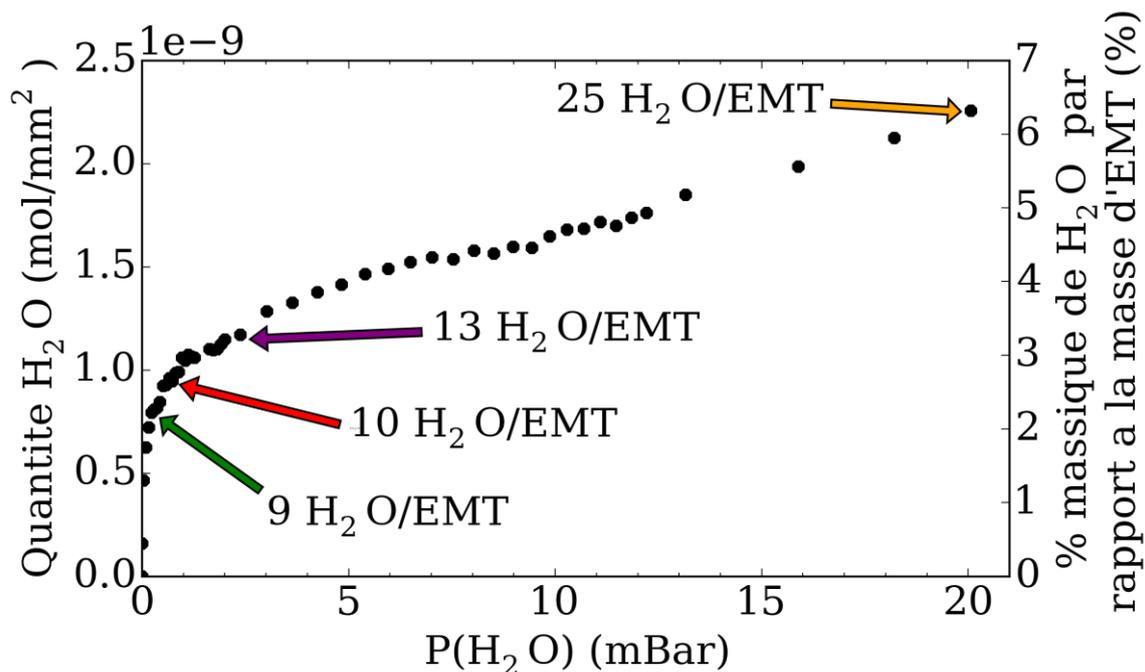


Figure 5.3: Isotherme d'adsorption de H_2O dans l'échantillon Ag-EMT obtenu en suivant la quantité de molécules de H_2O absorbées par mm^2 , et par équivalence le pourcentage massique d'eau par rapport à la masse de la zéolithe, en fonction de la pression de vapeur de H_2O dans la cellule optique.

La structure bipolaire des spectres IR différentiels dans la région $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ suggère un phénomène de déplacement des bandes de vibration de la charpente zéolithique. Cet effet est très net sur la Figure 5.4, sur laquelle nous avons la même série de spectres, avec une lame de CaF_2 comme référence. On obtient alors les spectres infrarouges absolus en fonction de la pression de vapeur d'eau. Avec l'augmentation de la quantité d'eau, la première bande diminue en intensité et la deuxième subit un déplacement bathochrome. L'intensité de la bande à 1014 cm^{-1} a été suivie en fonction de la pression d'eau (points verts sur la Figure 5.4). Il y a 2 domaines dans la diminution de l'intensité de la bande à 1014 cm^{-1} : un entre $P(\text{H}_2\text{O})=0$ et 0.5 mbar où il y a une diminution rapide de l'intensité de la bande et ensuite une diminution plus faible entre $P(\text{H}_2\text{O})=1$ et 20 mbar .

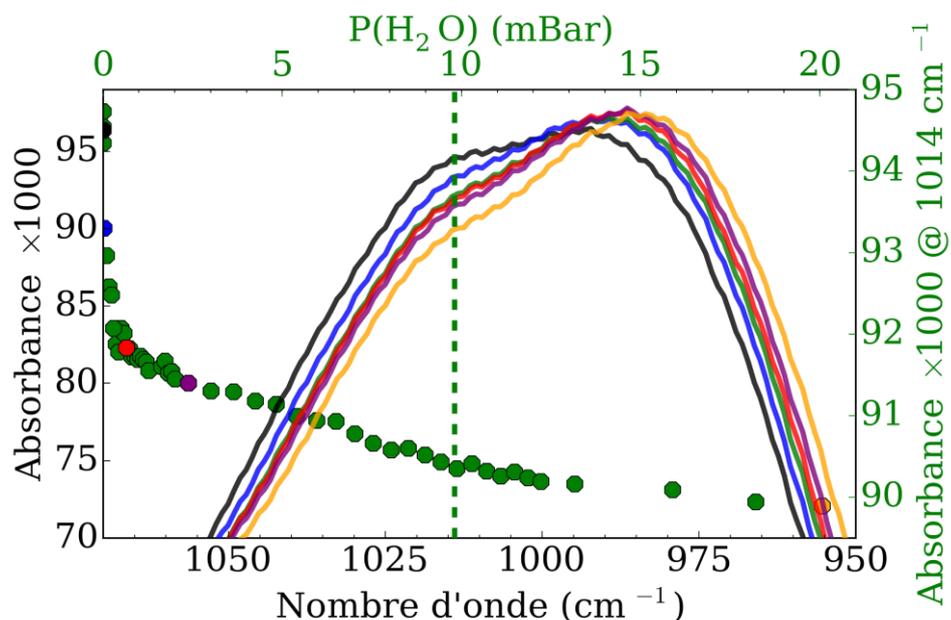


Figure 5.4: Axes en bas et à gauche : Spectres IRTF absolus du film Ag-EMT pour différentes pressions de vapeur de H_2O : $P(H_2O)= 0.001$ mbar (noir), $P(H_2O)= 0.03$ mbar (bleu), $P(H_2O)= 0.30$ mbar (vert), $P(H_2O)= 0.66$ mbar (rouge), $P(H_2O)= 2.38$ mbar (violet) et $P(H_2O)= 20.06$ mbar (orange). Axes en haut et à droite : Evolution de l'absorbance à 1014 cm^{-1} en fonction de pression en vapeur de H_2O dans la cellule.

Sur la Figure 5.5, la variation d'intensité de la bande de vibration à 1014 cm^{-1} est comparée à l'isotherme mesurée précédemment. Il y a un bon accord entre ces deux courbes. Ces variations montrent que les molécules d'eau adsorbées sont bien en interaction avec la zéolithe.

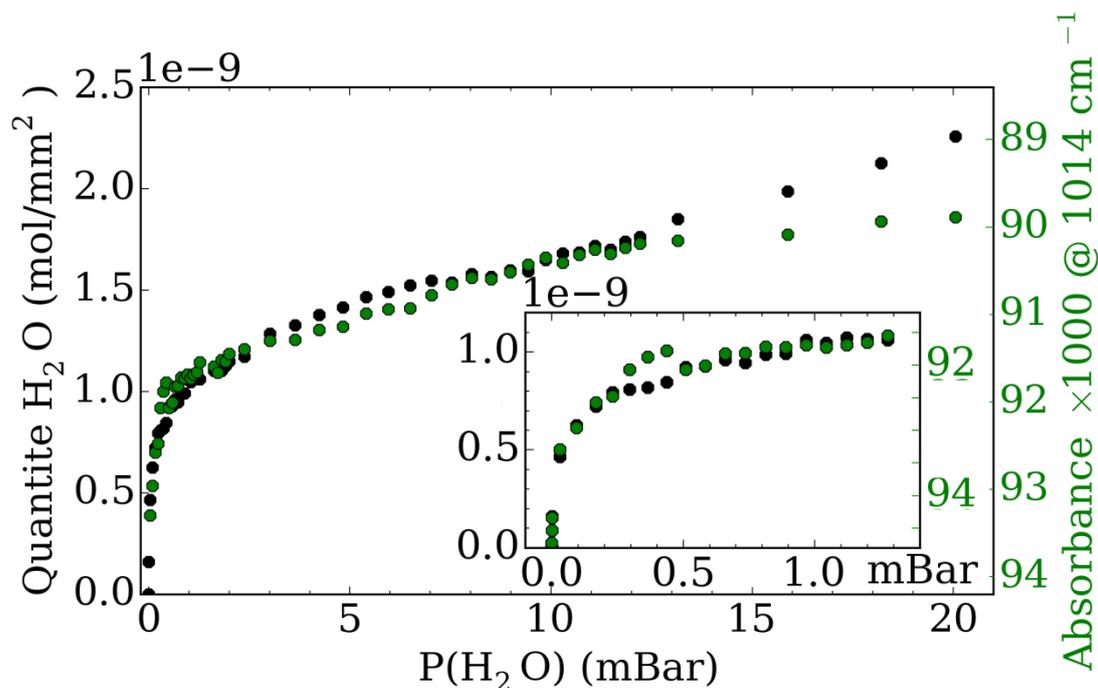


Figure 5.5: Evolution du nombre de molécules de H_2O/mm^2 (noir) et de l'absorbance à 1014 cm^{-1} (vert) en fonction de la pression en vapeur de H_2O dans la cellule.

5.2.2. Etude de l'influence de l'ajout de vapeurs d'eau dans les films Ag-EMT par spectroscopie transitoire

Dans cette section sont reportées les résultats de quelques séries de mesures représentatives du comportement de la réponse transitoire de Ag-EMT en fonction de la pression de vapeur d'eau, et d'autre paramètres tels que la longueur d'onde et l'énergie d'excitation. Chacune des séries de mesures a été réalisée en veillant à maintenir le recouvrement pompe-sonde, et la zone du film étudiée constants au cours de ladite série.

5.2.2.1. Excitation à 350 nm

Série 1:

La Figure 5.6 montre les spectres transitoires de Ag-EMT excités à 350 nm avec une intensité par impulsion de pompe de 1.5 mJ/cm^2 pour des pressions de vapeur d'eau dans la cellule de 0 mbar, 0.13 mbar, 0.67 mbar et 6.7 mbar enregistrés pour différents retards pompe-sonde. Les spectres présentent un artefact centré à 440 nm, sa présence permanente pour tous les délais pompe-sonde et toutes les pressions laissent penser à une lumière parasite lors de l'acquisition et sera donc ignoré. Avec l'augmentation de la

pression de vapeur d'eau, on observe une diminution de la contribution centrée 440 nm, un déplacement bathochrome de celle-ci et la croissance d'une contribution à 460 nm qui s'étend dans le rouge.

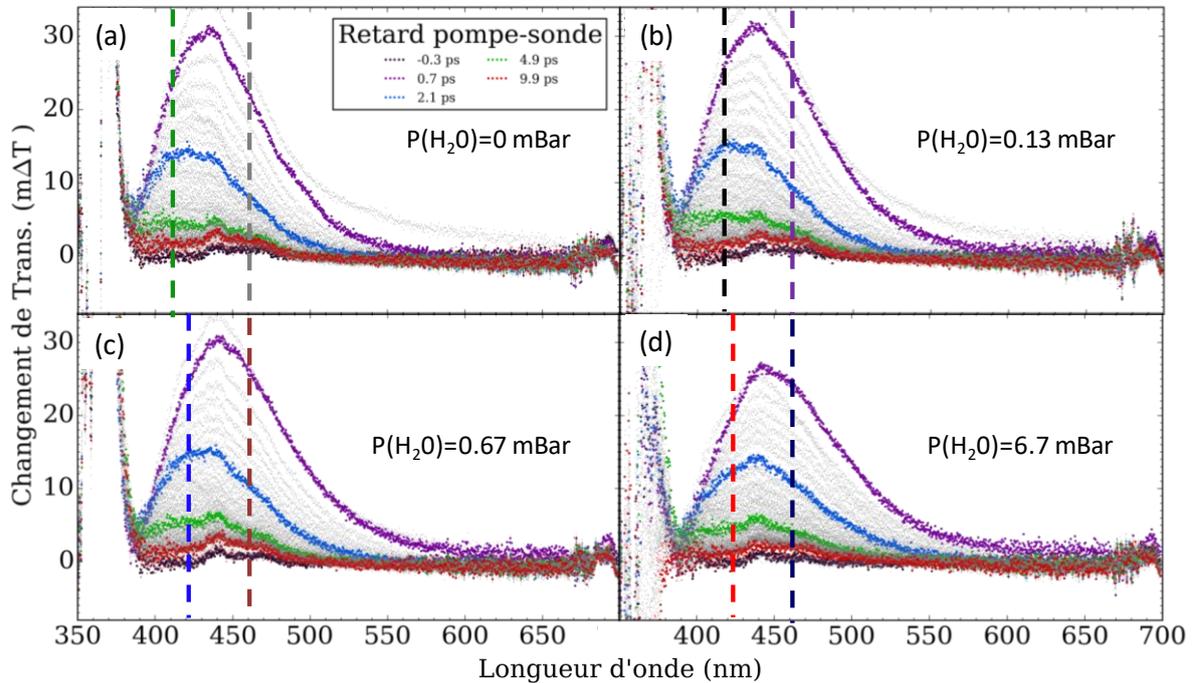


Figure 5.6: Spectres d'absorption transitoires du film Ag-EMT pour une excitation de pompe de 1.5 mJ/cm^2 centrée à 350 nm pour des retards pompes sondes allant de -0.3 à 9.9 ps et pour différentes pressions de H_2O : (a) $P(\text{H}_2\text{O})=0.00 \text{ mbar}$, (b) $P(\text{H}_2\text{O})=0.13 \text{ mbar}$, (c) $P(\text{H}_2\text{O})=0.67 \text{ mbar}$ et (d) $P(\text{H}_2\text{O})=6.7 \text{ mbar}$.

On a suivi la cinétique de la partie bleue au voisinage de la résonance du plasmon. Celle-ci se déplaçant, la longueur d'onde suivie est différente en fonction de la pression afin d'être dans une position similaire par rapport au maximum de la bande du plasmon. La cinétique de cette contribution a ainsi été suivie à 410 nm pour $P(\text{H}_2\text{O})=0 \text{ mbar}$, 415 nm pour $P(\text{H}_2\text{O})=0.13 \text{ mbar}$, 420 nm pour $P(\text{H}_2\text{O})=0.67 \text{ mbar}$ et 6.7 mbar . Elles ont été ajustées au moyen de fonctions mono-exponentielles (Figure 5.7 (a)). Pour les pressions de vapeur d'eau inférieures à 1 mbar on n'observe que peu de différences dans l'intensité de la contribution ou le temps caractéristique de l'ajustement ($\tau \approx 2.4 \text{ ps}$). Pour la pression de vapeur plus élevée, on observe une diminution de la contribution ainsi qu'un ralentissement de la cinétique ($\tau \approx 2.7 \text{ ps}$).

La cinétique de la contribution à 460 nm a aussi été suivie et ajustée de la même façon (Figure 5.7 (b)). La variation de l'intensité de cette dernière en fonction de la pression de vapeur d'adsorbat est similaire à celle à 420 nm avec une diminution marquée pour la pression la plus élevée. Les constantes de temps des ajustements sont plus rapides que

cette dernière et plus sensible à la variation de pression, même à basse pression, il y a un ralentissement avec l'augmentation de la quantité d'eau.

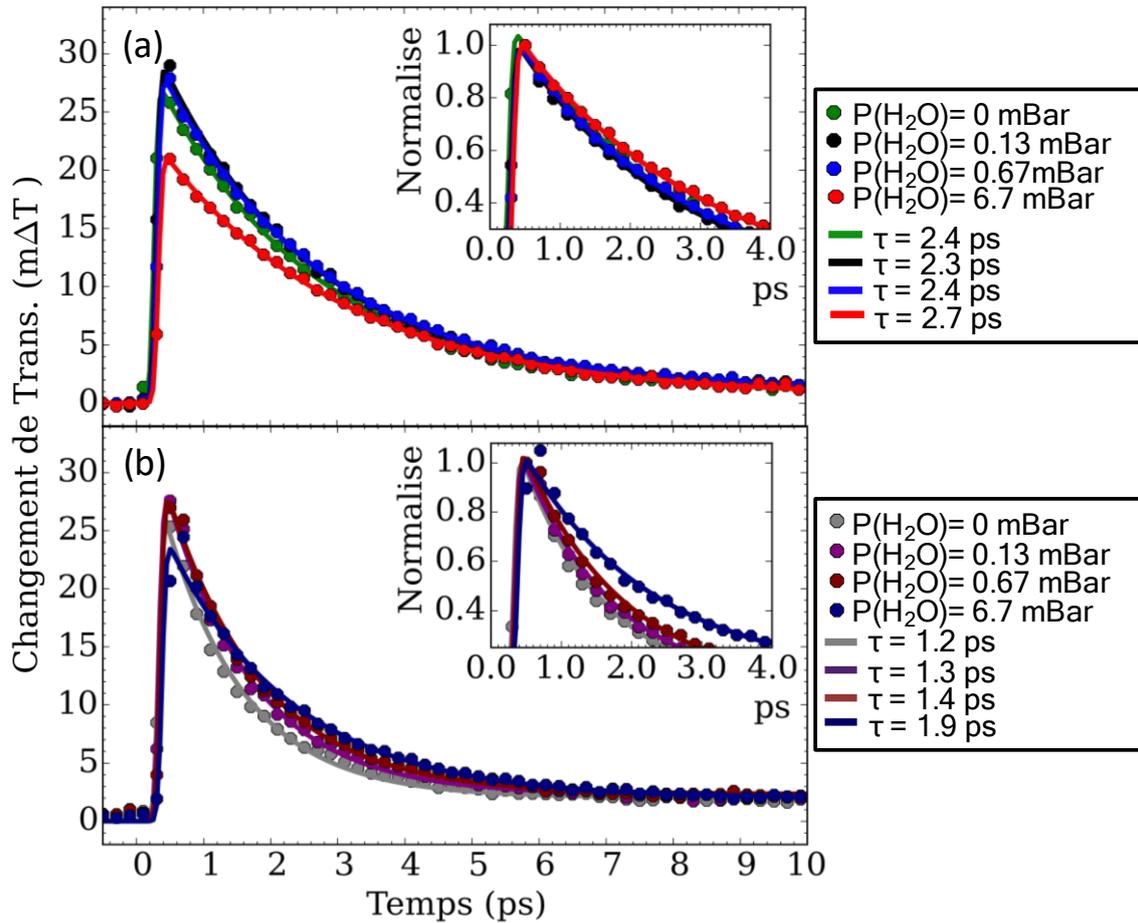


Figure 5.7: (a) Suivi des variations de transmission en fonction du temps des spectres de la Figure 5.6(a), (b), (c) et (d) à respectivement 410 nm (vert), 415 nm (noir) et 420 nm (bleu et rouge). Elles ont été ajustées par des déclin mono- exponentiels avec des temps de vie de : $\tau = 2.4$ ps (vert), $\tau = 2.3$ ps (noir), $\tau = 2.4$ ps (bleu) et $\tau = 2.7$ ps (rouge). Insertion : Déclins normalisés. (b) Suivi des variations de transmission en fonction du temps des spectres de la Figure 5.6 à 460 nm. Elles ont été ajustées par des déclin mono- exponentiels avec des temps de vie de : $\tau = 1.2$ ps (gris), $\tau = 1.3$ ps (violet), $\tau = 1.4$ ps (marron) et $\tau = 1.9$ ps (bleu marine). Insertion : Déclins normalisés.

Série 2 :

La Figure 5.8(a) montre les spectres transitoires de Ag-EMT excités à 350 nm avec une intensité par impulsion de pompe de 0.4 mJ/cm² pour des pressions de vapeur d'eau dans la cellule de 0 mbar (sous pompe pendant 30 minutes) 9 mbar et 13 mbar enregistrés pour différents retards pompe-sonde. Les spectres transitoires pour les trois pressions présentent des contributions similaires une large contribution positive composée de deux bandes d'adsorption, une centrée à 400 nm et une centrée à 440 nm.

Avec l'ajout de la vapeur d'eau, il y a une augmentation de la contribution à 400 nm, mais celle à 440 nm reste de même intensité maximale. Les Figure 5.8(b) et (c) représentent le suivi des variations de transmittance en fonction du délai pompe-sonde à 425 nm et 470 nm.

Elles ont été ajustées au moyen de fonctions mono ou bi-exponentielles. En comparant les cinétiques pour l'échantillon sous vide et en présence de vapeur d'eau, on observe un ralentissement des cinétiques (Tableau 5.3). Pour $P(\text{H}_2\text{O})=13$ mbar, il y a un ralentissement de tout les dynamiques de relaxation. Avec l'augmentation de la pression, la partie positive de la contribution à 600 nm ayant lieu dans les premières 200 fs diminue mais la contribution négative ensuite est la même.

Tableau 5.3: Temps de vie des déclin mono-exponentiels (case simple) et bi-exponentiels (case double) de la variation de transmittance des spectres transitoires de la Figure 5.8 (a) à 425 nm et 470 nm.

	P(H ₂ O)= 0 mbar		P(H ₂ O)= 9 mbar		P(H ₂ O)= 13 mbar	
τ (425 nm) (en ps)	0.6	2.0	1.6	1.6	1.7	1.7
τ (470 nm) (en ps)	1.3		1.5		1.8	

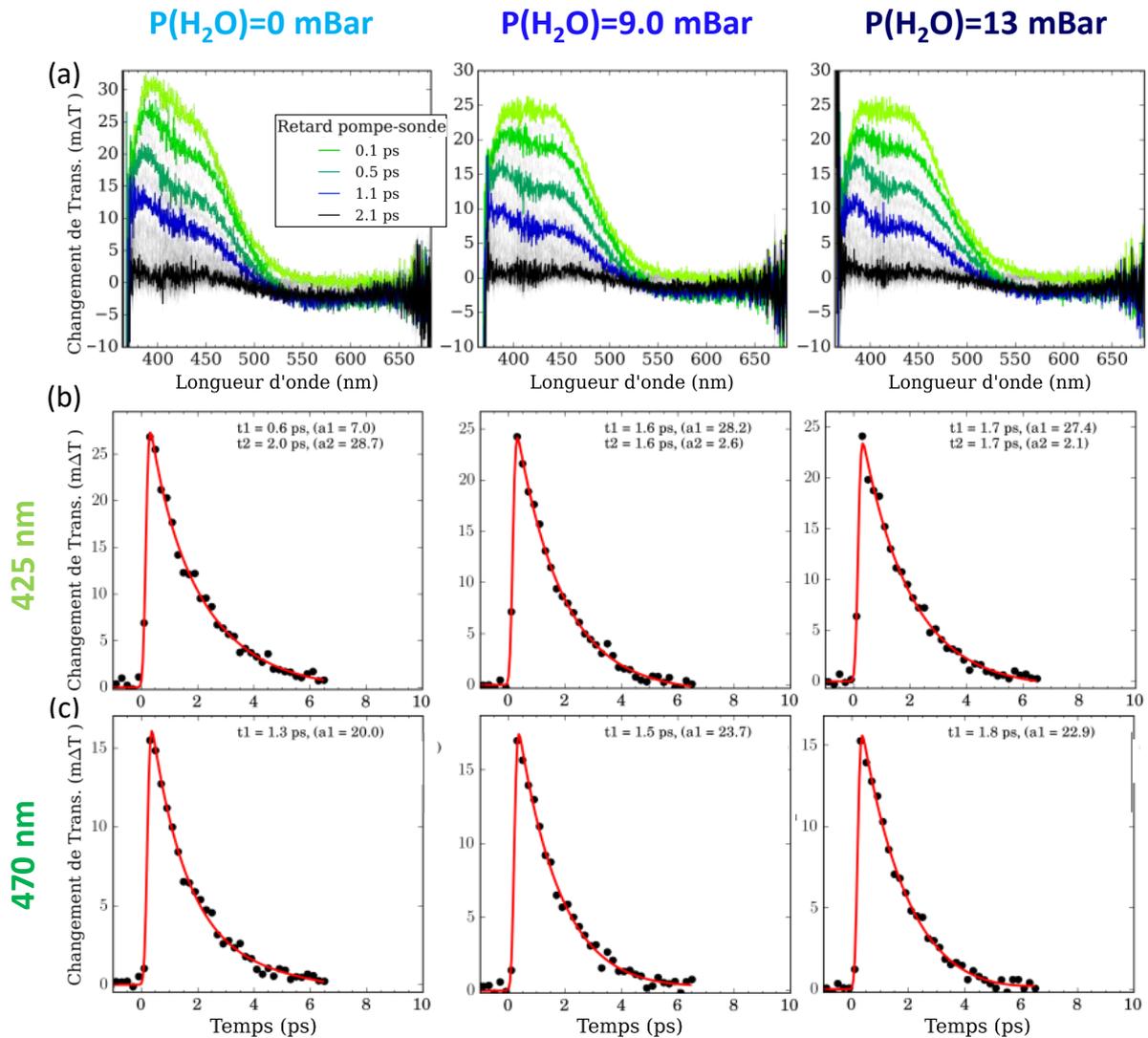


Figure 5.8: (a) Spectres d'absorption transitoires du film Ag-EMT pour une excitation de pompe de 0.4 mJ/cm^2 centrée à 350 nm pour des retards pompe-sonde allant de -0.1 à 2.1 ps et pour différentes pressions de H_2O : $P(\text{H}_2\text{O})= 0.0 \text{ mbar}$, $P(\text{H}_2\text{O})= 9.0 \text{ mbar}$ et $P(\text{H}_2\text{O})= 13 \text{ mbar}$. (b) et (c) Suivi des variations de transmission à 425 nm (b) et 470 nm (c). Elles ont été ajustées par des déclin mono et bi-exponentiels (lignes rouges).

Série 3 :

La Figure 5.9(a) montre les spectres transitoires de Ag-EMT excités à 350 nm avec une intensité par impulsion de pompe de 2.0 mJ/cm^2 pour des pressions de vapeur d'eau dans la cellule de 0 mbar et 9.3 mbar enregistrés pour différents retards pompe-sonde.

Les spectres transitoires présentent des contributions similaires : une large contribution positive composée de deux bandes d'adsorption, une centrée à 410 nm et une centrée à 460 nm , et une large contribution négative centrée à 580 nm dans le vide et 600 nm en présence d'eau. Avec l'ajout d'eau, il y a une augmentation de la contribution à 460 nm

par rapport à celle de 410 nm et un élargissement de la contribution positive vers le rouge. Les Figure 5.9 (b), (c) et (d) représentent le suivi des variations de transmittance en fonction du délai pompe-sonde à 425 nm, 470 nm et 570 nm, respectivement. Elles ont été ajustées au moyen de fonctions mono ou bi-exponentielles. On observe que l'ajout d'eau est accompagné d'un ralentissement des cinétiques de chaque contribution (Tableau 5.4).

Tableau 5.4: Temps de vie des déclin mono-exponentiels (case simple) et bi-exponentiels (case double) de la variation de transmittance des spectres transitoires de la Figure 5.9 (a) à 425 nm, 470 nm et 570 nm.

	P(H ₂ O)= 0 mbar		P(H ₂ O)= 9.3 mbar	
$\tau(425 \text{ nm})$ (en ps)	1.8		2.5	
$\tau(470 \text{ nm})$ (en ps)	1.3	1.3	1.6	1.6
$\tau(570 \text{ nm})$ (en ps)	0.2	2.3	0.1	3.1

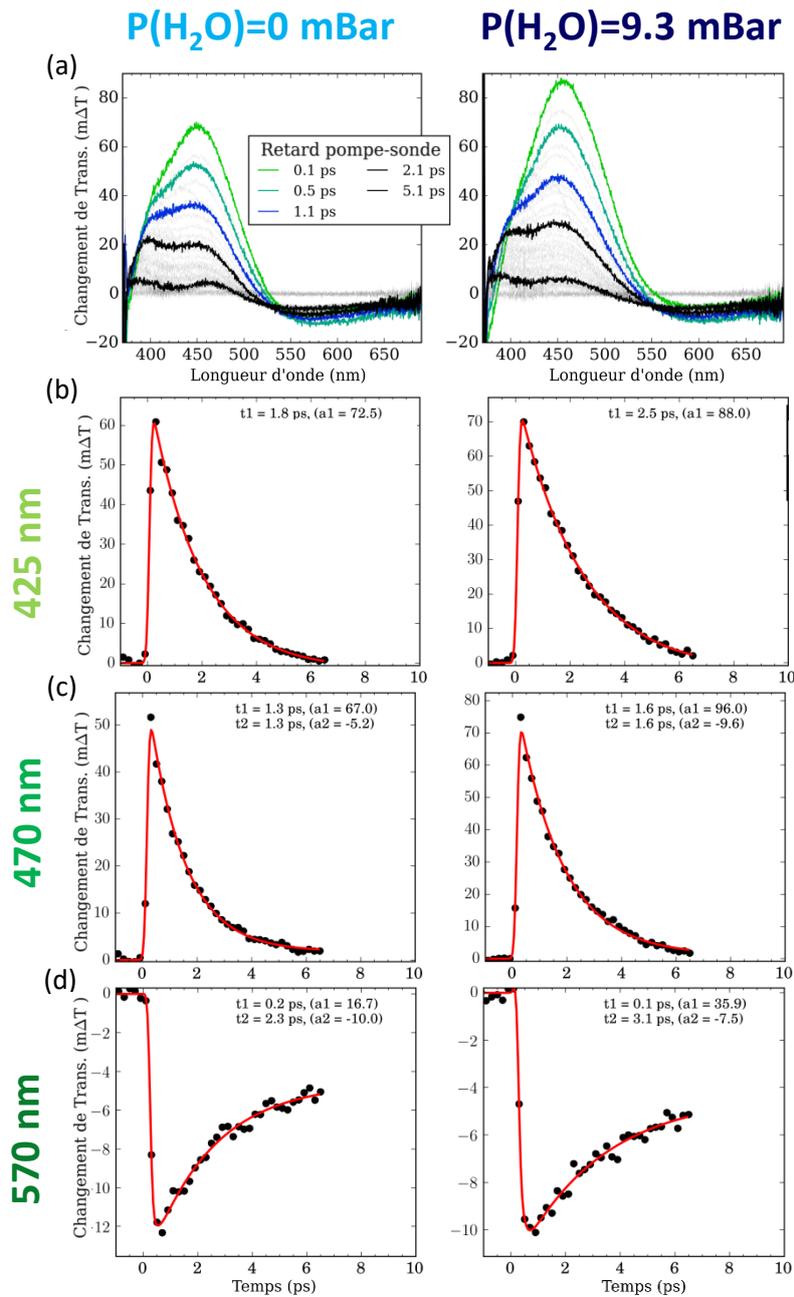


Figure 5.9: (a) Spectres d'absorption transitoires du film Ag-EMT pour une excitation de pompe de $2.0 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ centrée à 350 nm pour des retards pompe-sonde allant de -0.1 à 5.1 ps et pour différentes pressions de H_2O : $P(\text{H}_2\text{O})= 0.0 \text{ mbar}$ et $P(\text{H}_2\text{O})= 9.3 \text{ mbar}$. (b), (c) et (d) Suivi des variations de transmission à 425 nm (b), 470 nm (c) et 570 nm (d). Elles ont été ajustées par des déclin mono et bi- exponentiels (lignes rouges).

5.2.2.2. Excitation à 400 nm

Série 4 :

La Figure 5.10(a) montre les spectres transitoires de Ag-EMT excités à 400 nm avec une intensité par impulsion de pompe de 0.44 mJ/cm^2 pour des pressions de vapeur d'eau dans la cellule de 0 mbar, 0.5 mbar et 13 mbar enregistrés pour différents retards pompe-sonde. Les spectres transitoires pour les trois pressions présentent des contributions similaires : une contribution négative à 350 nm attribuée aux nouvelles transitions optiques interbandes et une large contribution positive composée de deux bandes d'adsorption, une centrée à 430 nm et une centrée à 460 nm. La deuxième s'étend dans le rouge jusque 625 nm. Une fois l'échantillon excité, la variation des bandes est maximale vers 0.4 ps, et ensuite les contributions positives diminuent, et la contribution négative croit, jusqu'à revenir à l'état initial. Avec l'ajout de 0.5 mbar de vapeur d'eau, il y a une diminution de l'intensité de toutes les contributions mais le rapport des deux contributions positives reste le même. Le passage à 13 mbar engendre une augmentation de la contribution à 430 nm, celle à 460 nm est moins visible mais encore présente, la contribution dans le rouge est aussi similaire à celle avec une pression de 0.5 mbar. Les Figure 5.10 (b), (c), (d) et (e) représentent le suivi des variations de transmittance en fonction du délai pompe-sonde à 360 nm, 430 nm, 470 nm et 600 nm, respectivement. Elles ont été ajustées au moyen de fonctions mono ou bi-exponentielles. En comparant les cinétiques pour l'échantillon sous vide et celui avec 0.5 mbar de vapeur d'eau, bien qu'il y est une variation dans l'intensité des contributions, les constantes de temps sont très similaire (Tableau 5.5). Pour $P(\text{H}_2\text{O})= 13 \text{ mbar}$, il y a un ralentissement de toutes les dynamiques de relaxation. Avec l'augmentation de la pression, la partie positive de la contribution à 600 nm ayant lieu dans les premières 200 fs diminue mais la contribution négative ensuite est la même.

Tableau 5.5 : Temps de vie des déclin mono exponentiels (case simple) et bi-exponentiels (case double) de la variation de transmission des spectres transitoires de la Figure 5.10(a) à 360 nm, 430 nm et 470 nm.

	P(H ₂ O)= 0 mbar		P(H ₂ O)= 0.5 mbar		P(H ₂ O)= 13 mbar	
τ (360 nm) (en ps)	1.3		1.3		1.3	3.2
τ (430 nm) (en ps)	1.0	3.7	1.1	3.8	2	
τ (470 nm) (en ps)	0.5	2.1	0.5	1.9	1.2	

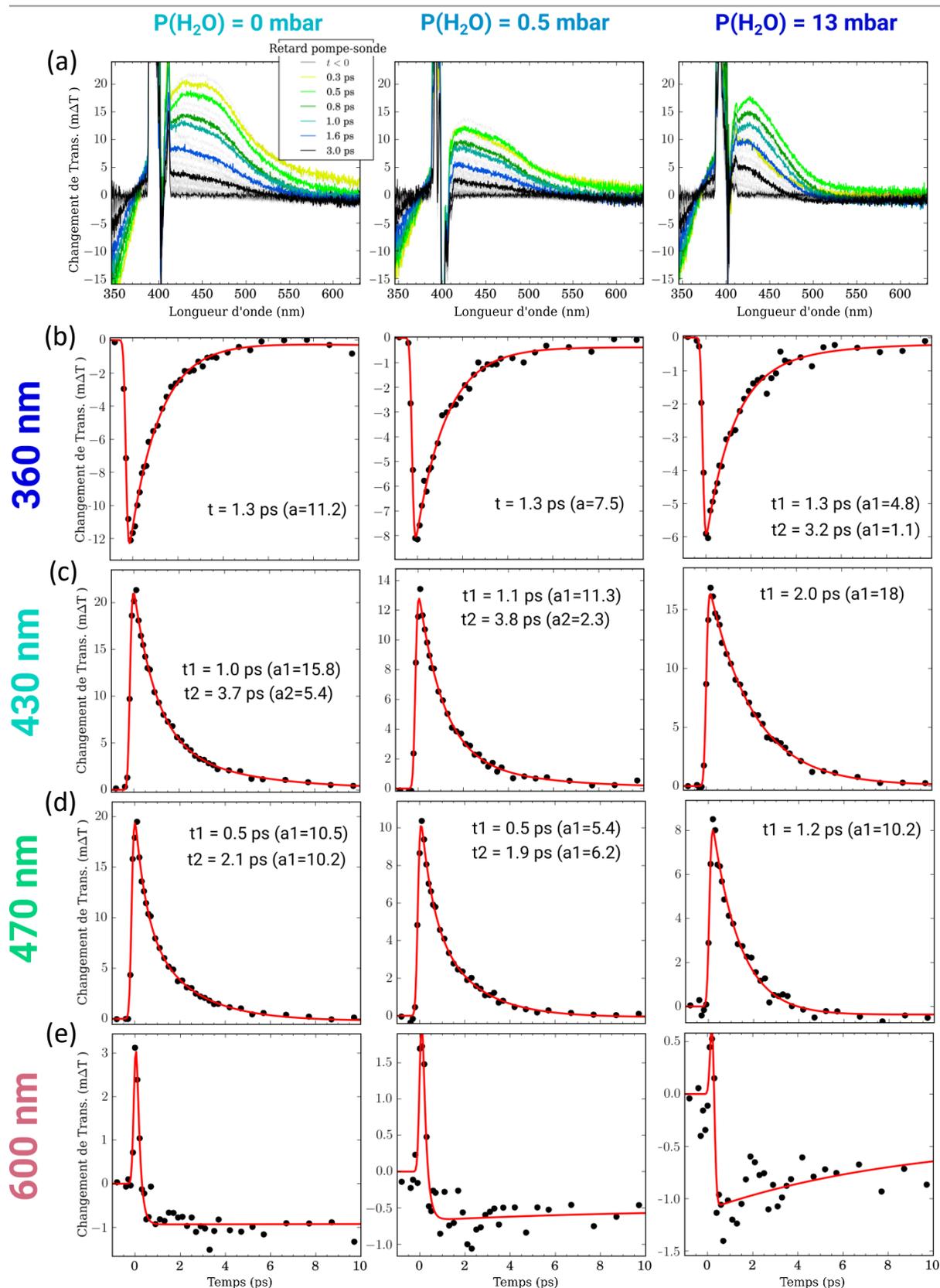


Figure 5.10: (a) Spectres d'absorption transitoires du film Ag-EMT pour une excitation de pompe de 0.44 mJ/cm^2 centrée à 400 nm pour des retards pompe-sonde allant de -0.5 à 3 ps et pour différentes pressions de H_2O : $P(\text{H}_2\text{O})=0.0 \text{ mbar}$, $P(\text{H}_2\text{O})=0.5 \text{ mbar}$ et $P(\text{H}_2\text{O})=13 \text{ mbar}$. (b), (c), (d) et (e) Suivi des variations de transmission à 360 nm (b), 430 nm (c), 470 nm (d) et 600 nm (e). Elles ont été ajustées par des déclin mono et bi-exponentiels (lignes rouges).

Série 5 :

La Figure 5.11(a) montre les spectres transitoires de Ag-EMT acquis en parallèle de ceux de la Figure 5.10, excités à 400 nm mais avec une intensité par impulsion de pompe de 2.2 mJ/cm^2 et pour des pressions de vapeur d'eau dans la cellule de 0.5 mbar et 13 mbar. Les spectres transitoires pour les deux pressions présentent les mêmes contributions que les précédentes. La contribution à 460 nm est plus intense que celle à 430 nm. Le passage à 13 mbar n'engendre pas de changement significatif dans l'aspect des bandes. Les Figure 5.11 (b), (c), (d) et (e) représentent le suivi des variations de transmittance en fonction du délai pompe-sonde à 360 nm, 430 nm, 470 nm et 600 nm, respectivement. Elles ont été ajustées au moyen de fonctions mono ou bi-exponentielles. En augmentant la pression de vapeur d'eau, il y a un ralentissement des cinétiques sauf celle à 470 nm comme le montre le Tableau 5.6. Les variations de transmittance à 600 nm sont similaires pour les 2 pressions.

Tableau 5.6 : Temps de vie des déclin mono exponentiels (case simple) et bi-exponentiels (case double) de la variation de transmittance des spectres transitoires de la Figure 5.11(a) à 360 nm, 430 nm et 470 nm.

	P(H ₂ O)= 0.5 mbar		P(H ₂ O)= 13 mbar	
τ (360 nm) (en ps)	2.0		2.3	
τ (430 nm) (en ps)	0.5	2.8	0.6	3.0
τ (470 nm) (en ps)	0.3	2.2	0.3	2.3

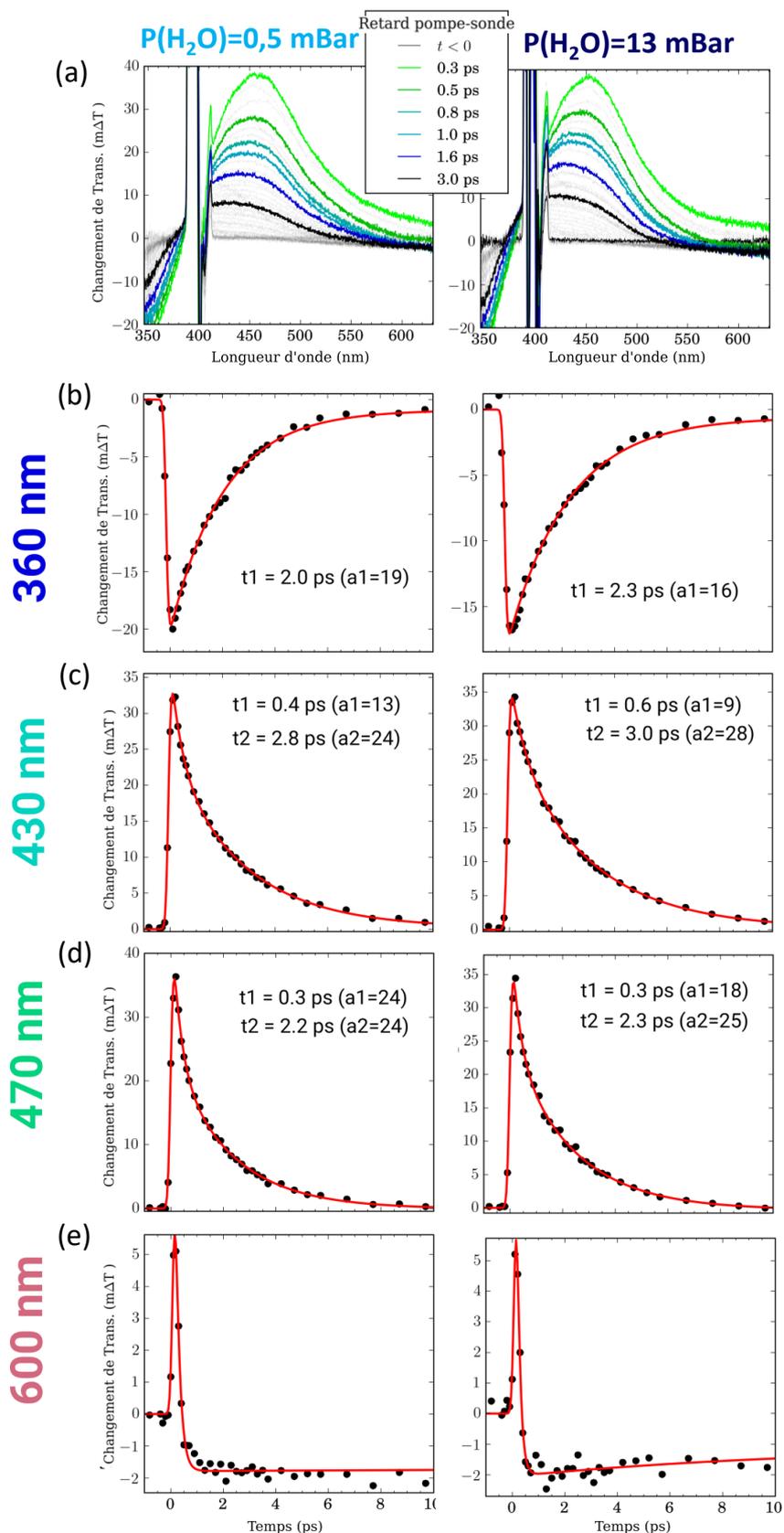


Figure 5.11: (a) Spectres d'absorption transitoires du film Ag-EMT pour une excitation de pompe de $2.0 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ centrée à 400 nm pour des retards pompe-sonde allant de -0.5 à 3 ps et pour différentes pressions de H_2O : $P(\text{H}_2\text{O})= 0.5 \text{ mbar}$ et $P(\text{H}_2\text{O})= 13 \text{ mbar}$. (b - e) Suivi des variations de transmission à 360 nm (b), 430 nm (c), 470 nm (d) et 600 nm (e). Elles ont été ajustées par des déclin mono et bi-exponentiels (lignes rouges).

Série 6 :

La Figure 5.12(a) montre les spectres transitoires de Ag-EMT excités à 400 nm avec une intensité par impulsion de pompe de 0.75 mJ/cm^2 pour des pressions de vapeur d'eau dans la cellule de 0 mbar, 0.5 mbar et 13.7 mbar enregistrés pour différents retards pompe-sonde. Les spectres transitoires pour les trois pressions présentent des contributions communes : une contribution négative à 350 nm attribué aux nouvelles transitions optiques interbandes et une large contribution positive composée de deux bandes d'adsorption, une centrée à 430 nm et une centrée à 460 nm. Les spectres transitoires en présence de 13.7 mbar de vapeurs d'eau possèdent une contribution positive en plus centrée vers 540 nm. Avec l'augmentation de la quantité d'eau il y a une diminution significative de la contribution de l'interbande. Pour une pression de 13.7 mbar, il y a une diminution de la contribution à 460 nm. Les Figure 5.12 (b), (c) et (d) représentent le suivi des variations de transmittance en fonction du délai pompe-sonde à 360 nm, 430 nm et 470 nm, respectivement. Avec l'augmentation de la pression, il y a un ralentissement de la cinétique de relaxation de la contribution de l'interbande. En passant de 0 mbar à 0.5 mbar de vapeur, il n'y a peu d'effet sur la cinétique à 430 nm ($\tau_1 = 0.8 \text{ ps}$ et $\tau_2 \approx 4.4 \text{ ps}$), en revanche, en passant à 13.7 mbar, il y a une forte accélération de cette dernière ($\tau_1 = 0.3 \text{ ps}$ et $\tau_2 = 2.2 \text{ ps}$).

On remarque aussi que sur $\lambda > 400 \text{ nm}$, le spectre devient intégralement négatif sur les temps long. Ce passage à une transmission négative peut être vu sur les cinétiques de la Figure 5.12 (d). Avec l'augmentation de la pression, il y a une accélération de celle à 470 nm avec une contribution négative apparaissant de plus en plus tôt, $t = 8.5 \text{ ps}$ pour $P(\text{H}_2\text{O}) = 0 \text{ mbar}$, $t = 6 \text{ ps}$ pour $P(\text{H}_2\text{O}) = 0.5 \text{ mbar}$ et $t = 3 \text{ ps}$ pour $P(\text{H}_2\text{O}) = 13.7 \text{ mbar}$. Celle-ci est encore présente après 10 ps mais il n'y a aucune modifications de longue durée de vie ($\tau > \text{ms}$) car le spectre transitoire pour un retard pompe-sonde négatif est parfaitement plat.

Tableau 5.7 : Temps de vie des déclin mono exponentiels (case simple) et bi-exponentiels (case double) de la variation de transmittance des spectres transitoires de la Figure 5.12(a) à 360 nm, 430 nm et 470 nm.

	P(H ₂ O)= 0 mbar		P(H ₂ O)= 0.5 mbar		P(H ₂ O)= 13.7 mbar	
τ (360 nm) (en ps)	0.1	1.7	1.9	26	2.3	
τ (430 nm) (en ps)	0.8	4.6	0.8	4.2	0.3	2.2

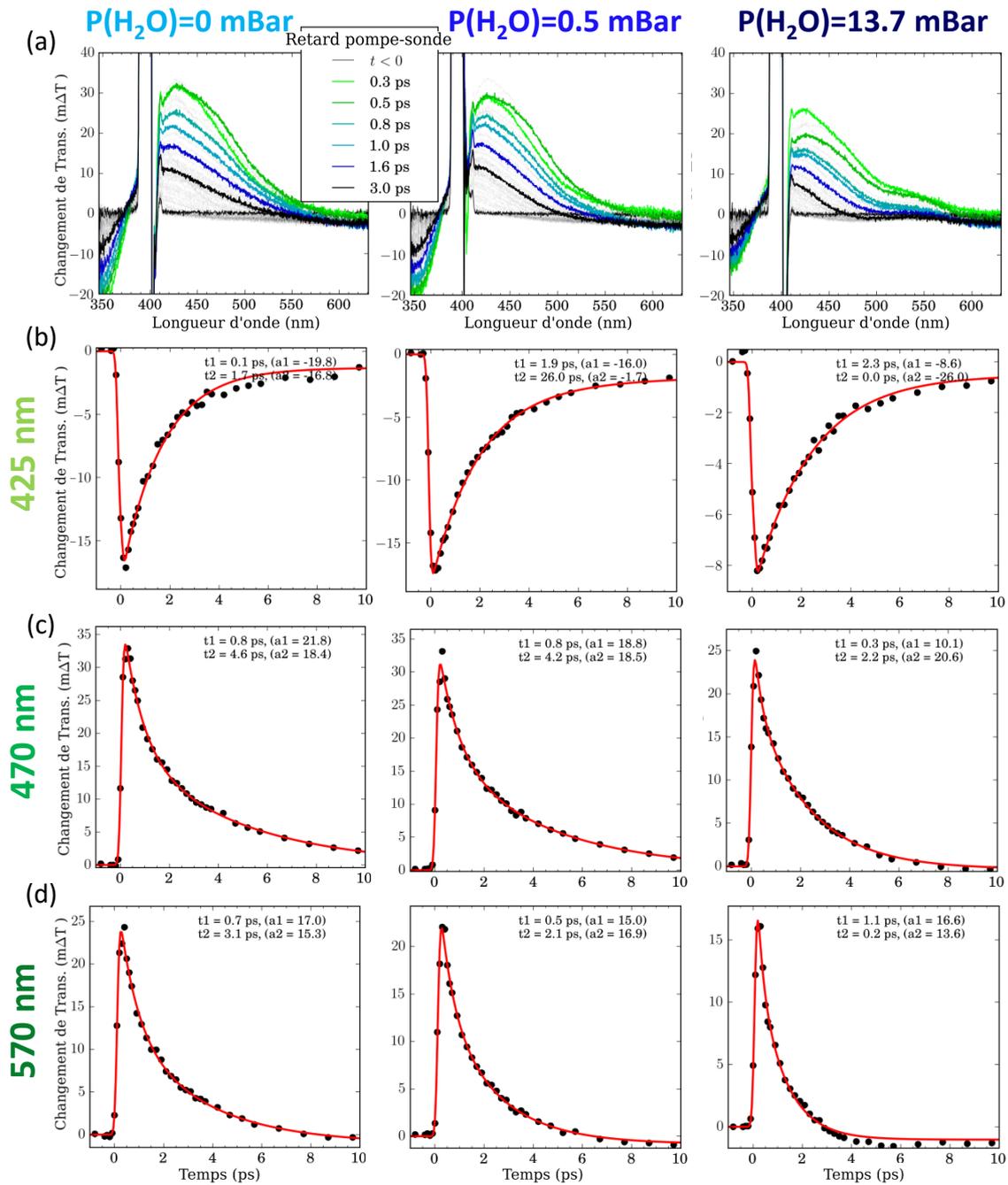


Figure 5.12: (a) Spectres d'absorption transitoires du film Ag-EMT pour une excitation de pompe de 0.44 mJ/cm^2 centrée à 400 nm pour des retards pompe-sonde allant de -0.5 à 3 ps et pour différentes pressions de H_2O : $P(\text{H}_2\text{O})=0.0 \text{ mbar}$, $P(\text{H}_2\text{O})=0.5 \text{ mbar}$ et $P(\text{H}_2\text{O})=13.7 \text{ mbar}$. (b), (c) et (d) Suivi des variations de transmission à 425 nm (b), 470 nm (c) et 570 nm (d). Elles ont été ajustées par des déclin mono et bi-exponentiels (lignes rouges).

Série 7 :

La Figure 5.13(a) montre les spectres transitoires de Ag-EMT excités à 400 nm avec une intensité par impulsion de pompe de 1.1 mJ/cm^2 et pour des pressions de vapeur d'eau dans la cellule de 0.5 mbar et 13.7 mbar enregistrés pour différents retards pompe-sonde. Les spectres transitoires pour les deux pressions présentent des contributions communes : une contribution négative à 350 nm attribué aux nouvelles transitions optiques interbandes et une large contribution positive composée de trois bandes d'adsorption, une centrée à 430 nm, une centrée à 460 nm et une vers 540 nm et une contribution négative vers 620 nm.

Avec l'augmentation de la pression, la contribution à 360 nm ne change pas, il y a une accélération du déclin de la bande à 430 nm ainsi que celle à 470 nm.

On remarque aussi que sur $\lambda > 400 \text{ nm}$, le spectre devient intégralement négatif sur les temps long mais il n'y a aucune modifications de longue durée de vie ($\tau > \text{ms}$). Ce passage à une transmission négative peut être vu sur les cinétiques des Figure 5.13 (c) et (d). Elle apparait plus rapidement avec l'augmentation de la quantité d'eau. Pour $P(\text{H}_2\text{O}) = 0.5 \text{ mbar}$, elle apparait à $t = 9.5 \text{ ps}$ à 430nm et $t = 4.5 \text{ ps}$ à 470 nm. Pour $P(\text{H}_2\text{O}) = 13.7 \text{ mbar}$, elle apparait à $t = 8 \text{ ps}$ à 430 nm et à $t = 3 \text{ ps}$ à 470 nm.

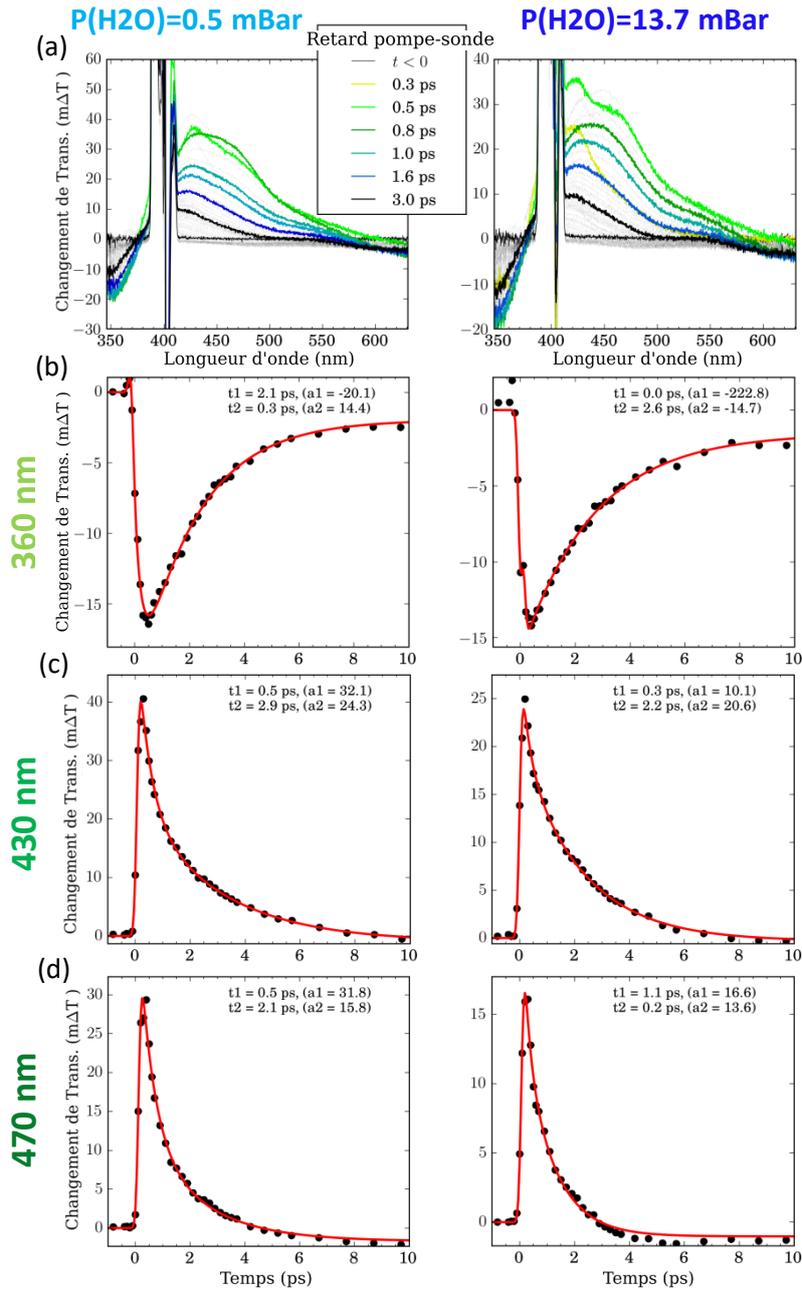


Figure 5.13: (a) Spectres d'absorption transitoires du film Ag-EMT pour une excitation de pompe de $1.1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ centrée à 400 nm pour des retards pompe-sonde allant de -0.5 à 3 ps et pour différentes pressions de H_2O : $P(\text{H}_2\text{O})= 0.5 \text{ mbar}$, et $P(\text{H}_2\text{O})= 13.7 \text{ mbar}$. (b), (c) et (d) Suivi des variations de transmission à 360 nm (b), 430 nm (c) et 470 nm (d). Elles ont été ajustées par des déclin mono et bi- exponentiels (lignes rouges).

Série 8 :

La Figure 5.14 montre les spectres transitoires de Ag-EMT excités à 400 nm avec une intensité par impulsion de pompe de 2.2 mJ/cm^2 et pour des pressions de vapeur d'eau dans la cellule de 0.5 mbar enregistrés pour différents retards pompe-sonde. Les spectres transitoires présentent une contribution négative à 350 nm, attribué aux nouvelles transitions optiques interbandes, et une large contribution positive composée de deux bandes d'adsorption, une centrée à 430 nm et une centrée à 460 nm et une contribution négative autour de 600nm. On remarque aussi la présence d'un point isobestique, à 590 nm, pour de nombreux délai pompe-sonde.

Comme précédemment, on remarque aussi que sur $\lambda > 400 \text{ nm}$, le spectre devient intégralement négatif sur les temps long, il y a ici une modification de longue durée de vie car le spectre transitoire pour un retard pompe-sonde négatif n'est pas plat. En se basant sur cette observation et le fait que l'échantillon est excité avec une énergie plus élevée que l'expérience de la Figure 5.13, on peut postuler que l'excitation induit un échauffement de l'échantillon.

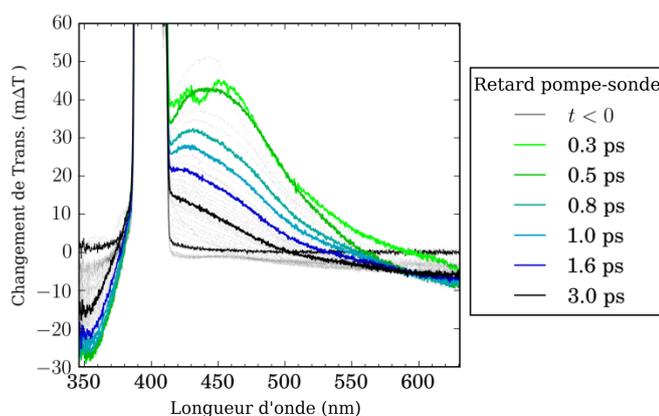


Figure 5.14: Spectres d'absorption transitoires du film Ag-EMT pour une excitation de pompe de 2.2 mJ/cm^2 centrée à 400 nm pour des retards pompes sondes allant de -0.5 à 3 ps et pour $P(\text{H}_2\text{O})=0.5 \text{ mbar}$.

5.2.2.3. Résumé

Les Tableau 5.8 et Tableau 5.9 résument les effets de l'adsorption de vapeur d'eau dans Ag-EMT sur les cinétiques de relaxation des différentes contributions après une excitation à 350 et 400 nm. Dans la majorité des cas, l'augmentation de la quantité d'eau engendre un ralentissement des cinétiques. Dans le cas des séries 6 et 7, en parallèle de l'accélération des cinétiques, il y a l'apparition, ou la présence, d'une nouvelle contribution à 550 nm. Et quand bien même les spectres transitoires de la série 3 ont un

aspect différent des autres, de par leur large contribution négative dans le rouge, l'effet de l'eau est le même.

Tableau 5.8: Résumé des effets de l'adsorption de vapeurs d'eau dans Ag-EMT sur les cinétiques de relaxation des contributions après une excitation de l'échantillon à 350 nm.

	410 - 420 nm	460 nm	
Série 1	Ralentissement	Ralentissement	
	425 nm	470 nm	570 nm
Série 2	Ralentissement	Ralentissement	
Série 3	Ralentissement	Ralentissement	Ralentissement

Tableau 5.9: Résumé des effets de l'adsorption de vapeurs d'eau dans Ag-EMT sur les cinétiques de relaxation des contributions après une excitation de l'échantillon à 400 nm.

	360 nm	430 nm	470 nm
Série 4	Ralentissement	Ralentissement	Ralentissement
Série 5	Ralentissement	Ralentissement	Stable
Série 6	Ralentissement	Accélération	Accélération
Série 7	Stable	Accélération	Accélération

5.3. Etude des films Ag-EMT en présence de vapeur de méthanol

5.3.1. Caractérisation de l'adsorption de méthanol dans des films Ag-EMT par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

5.3.1.1. Variation d'absorption infrarouge du film Ag-EMT en fonction de la pression de vapeur de méthanol

Contrairement à l'eau, l'adsorption de méthanol par les films Ag-EMT est plus lente et un temps d'équilibrage de 20 minutes a été nécessaire entre chaque point de mesure. Nous avons donc augmenté la pression pas à pas, une fois l'ajout d'adsorbat effectué, la cellule est isolée pendant 20 minutes afin de permettre l'équilibrage. L'adsorption a été suivie pour des pressions de méthanol dans la cellule allant de 0 à 16 mbar. La Figure 5.16 montre les spectres IRTF différentiels acquis avec pour référence le même film sous vide. La Figure 5.16 (a) couvre entre 900 et 4000 cm^{-1} pour les différentes pressions ainsi que le spectre du méthanol gazeux [103]. Avec l'augmentation de la pression de méthanol dans la cellule, il y a une augmentation des différentes bandes répertoriées dans le Tableau 5.10.

Tableau 5.10: Attributions des bandes IRTF du méthanol adsorbé.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1012-1033	Elongation de CO
1054	Déformation hors du plan des CH ₃
1346	Déformation de COH
1456	Déformation s HCH
~2850	Elongation des CH
2940	Elongation asymétrique des CH ₃
2971	Elongation asymétrique des CH ₃
3008	élongation asymétrique des CH
3240	Elongation νOH en interaction par liaison hydrogène
3679	νOH

La Figure 5.16 (b) couvre le domaine spectral entre 3100 et 3550 cm⁻¹, afin de suivre la bande centrée à 3240 cm⁻¹ spécifique à l'adsorption de méthanol car non présente pour le méthanol gazeux. Elle correspond à la bande de vibration d'élongation νOH_{méthanol} adsorbé comme illustré par exemple sur la Figure 5.15 [82, 104, 105].

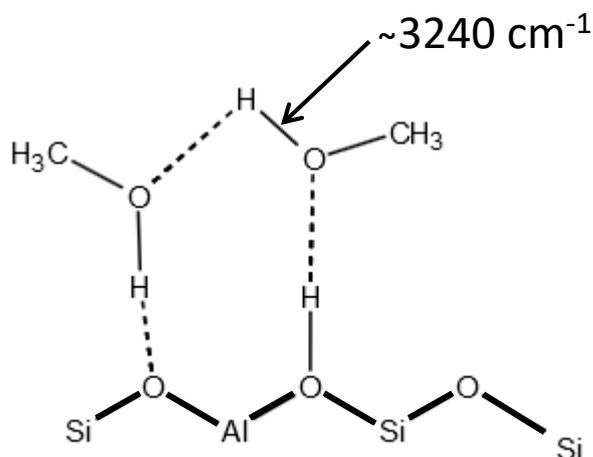


Figure 5.15: Représentation schématique de deux molécules de méthanol interagissant avec un site acide et basique de la zéolithe.

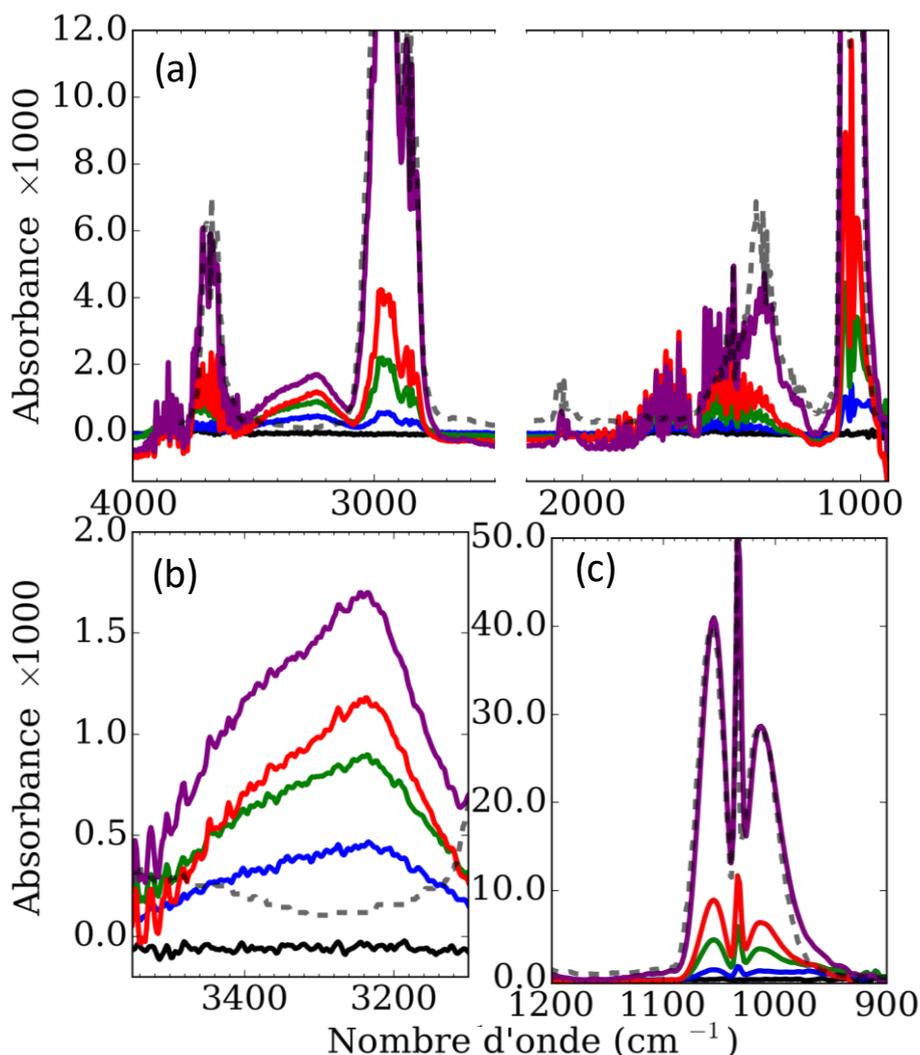


Figure 5.16: Spectres IRTF différentiels du film Ag-EMT, par rapport à un spectre de référence du même film sous vide, pour différentes pressions de vapeur de MeOH : $P(\text{MeOH}) = 0.00$ mbar (noir), $P(\text{MeOH}) = 0.15$ mbar (bleu), $P(\text{MeOH}) = 0.63$ mbar (vert), $P(\text{MeOH}) = 1.28$ mbar (rouge) et $P(\text{MeOH}) = 5.77$ mbar (violet) ainsi que le spectre du MeOH gazeux (courbe en pointillés gris), et ceci sur différents domaines spectraux situés entre (a) 900 et 4000 cm^{-1} avec la zone entre 2200 et 2500 cm^{-1} , correspondant à la bande du CO_2 , omise; (b) 3100 et 3550 cm^{-1} et (c) 900 et 1200 cm^{-1} .

La bande de vibration d'élongation ν_{OH} centrée à 3240 cm^{-1} a été choisie pour suivre l'évolution de l'adsorption du méthanol dans la zéolithe. Sur la Figure 5.17 sont tracés les spectres IRTF de cette bande pour plusieurs pressions et normalisés. La forme de la bande n'évolue pas avec l'augmentation de pression.

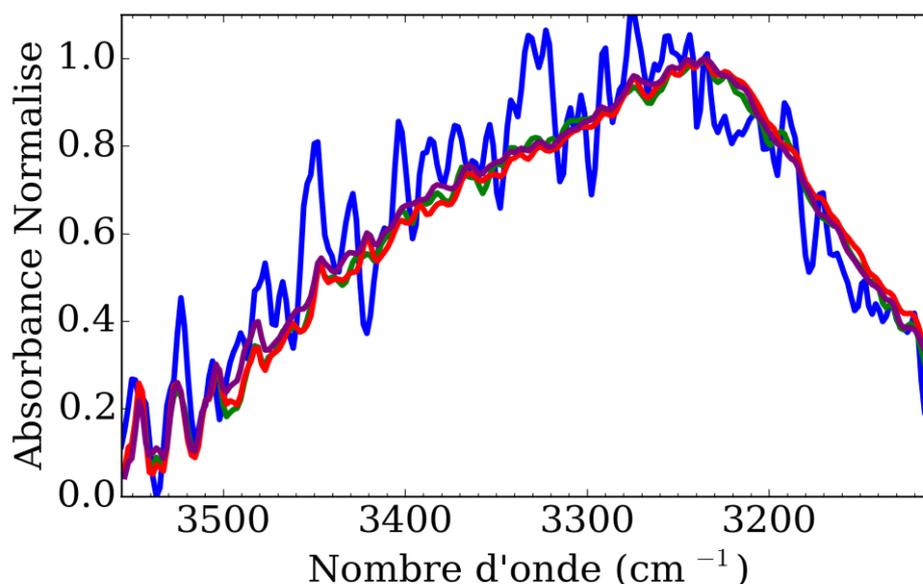


Figure 5.17: Spectres IRTF différentiels du film Ag-EMT, par rapport à un spectre de référence du film sous vide, pour différentes pressions de vapeur de MeOH: $P(\text{MeOH})=0.15$ mbar (bleu), $P(\text{MeOH})=0.63$ mbar (vert), $P(\text{MeOH})=1.28$ mbar (rouge) et $P(\text{MeOH})=5.77$ mbar (violet). Les spectres ont été normalisés pour avoir une absorbance allant de 0 et 1 avec un maximum à 3236 cm^{-1} .

Afin de tracer l'isotherme, l'aire de la bande entre 3128 et 3516 cm^{-1} a été suivie en fonction de la pression de méthanol dans la cellule. Sur la Figure 5.18 est tracée l'isotherme d'adsorption de méthanol dans le film en traçant l'aire de la bande en fonction de la pression. Le maximum est atteint pour une pression en méthanol de 7 mbar et n'évolue plus jusque la fin de l'expérience. 80 % de l'adsorption a lieu avant 1.6 mbar, il y a ensuite un ralentissement de la pente jusque 7 mbar. L'isotherme a la forme d'un isotherme de Laugmuir, on observe donc l'adsorption de la première monocouche de méthanol sur la zéolithe.

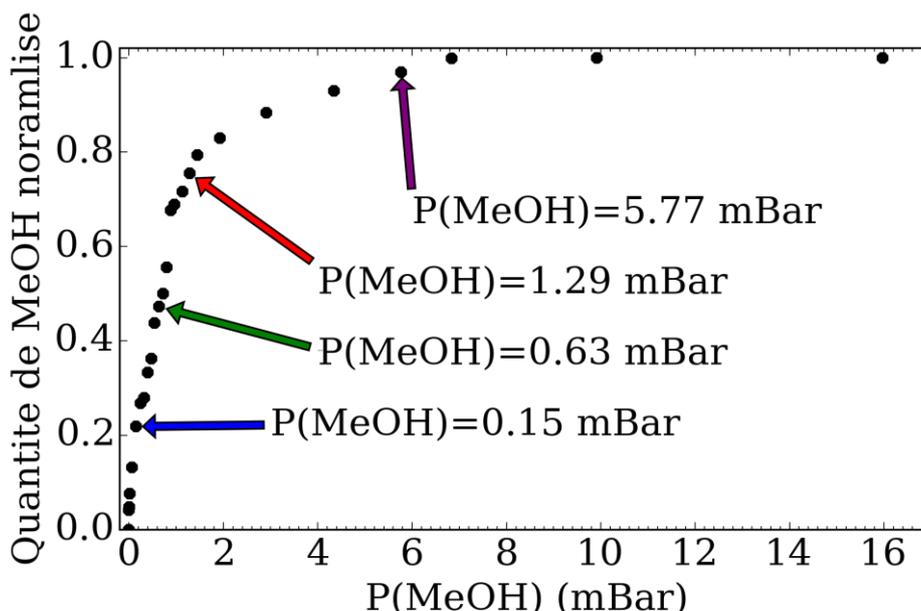


Figure 5.18: Isotherme d'adsorption de MeOH dans l'échantillon Ag-EMT en fonction de la pression de vapeur de MeOH dans la cellule optique. Il est obtenu en suivant l'aire des spectres entre 3128 et 3516 cm^{-1} .

5.3.1.2. Etude du retard de l'adsorption

Lors d'expériences transitoires avec un ajout de méthanol gazeux dans la cellule optique, nous nous sommes rendu compte que lors de 2 acquisitions successives, ayant eu lieu juste après un ajout de méthanol, ne donnaient pas un même résultat. Nous avons alors suivi par spectroscopie IRTF l'évolution de l'aire de la bande entre 3128 et 3516 cm^{-1} pour un ajout de méthanol résultant par une pression de 13.9 mbar dans la cellule. L'acquisition a lieu toute les 4 secondes avec 4 répétitions par acquisition. L'ajout du méthanol a lieu entre la 9 et 10^{ème} acquisition. Sur la Figure 5.19 a été tracée l'aire de la bande, en unité arbitraire, en fonction du temps (point noir) et la moyenne mobile pour une fenêtre de 7 mesures (bleu). Il y a une forte évolution de la bande dans les 30 secondes suivant l'ajout de l'adsorbat, cette évolution continue de façon plus lente jusqu'à environ 1500 secondes et ensuite l'aire de la bande se stabilise. Bien que pour cette étude le saut de pression soit élevé, il faut tenir compte du délai d'adsorption lors des expériences stationnaires ou transitoires incluant une adsorption de méthanol, après chaque ajout d'adsorbat il faut attendre environ 25 minutes que l'équilibre entre l'environnement et le film s'effectue.

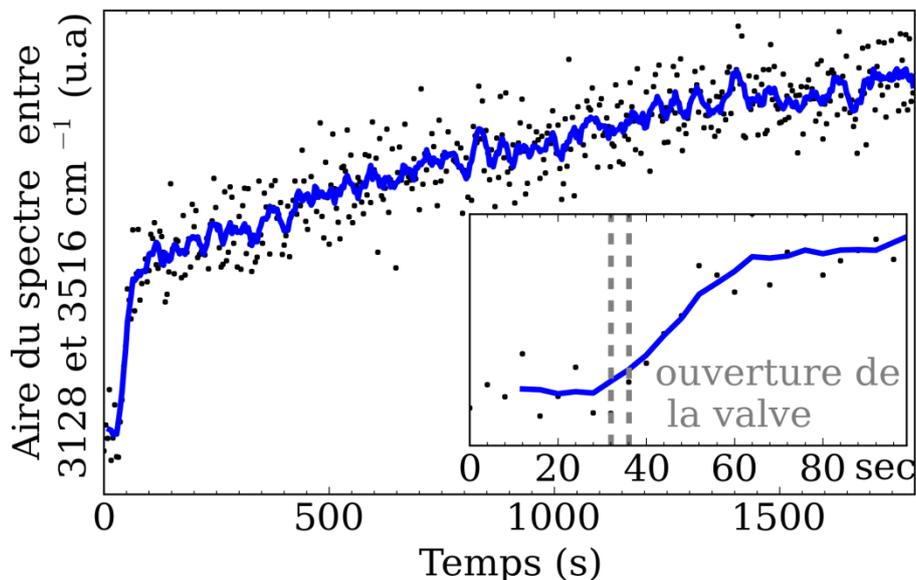


Figure 5.19: Suivi de l'aire du spectre IRTF entre 3128 et 3516 cm^{-1} en fonction du temps après un ajout spontané de méthanol (points noirs) et moyenne mobile sur 7 mesures (trait bleu).

5.3.2. Etude de l'influence de l'ajout de vapeurs de méthanol dans les films Ag-EMT par spectroscopie transitoire

Afin d'étudier l'effet du méthanol sur la photodynamique des nanoparticules d'argent, les expériences transitoires ont été effectuées de la même façon que pour l'eau, à l'exception que, entre l'ajout du méthanol gazeux dans la cellule et l'acquisition nous avons attendu 20 minutes afin que l'équilibrage entre l'environnement et le film ait lieu.

5.3.2.1. Excitation à 350 nm

La Figure 5.20 montre les spectres transitoires de Ag-EMT excités à 350 nm avec une intensité par impulsion de pompe de 1.5 mJ/cm^2 pour des pressions de vapeur de méthanol dans la cellule de 0 mbar, 0.13 mbar, 0.67 mbar, 6.7 mbar et 29.2 mbar enregistrés pour différents retards pompe-sonde. Avec l'augmentation de la pression d'adsorbat, on observe une augmentation de la contribution centrée 430 nm et l'augmentation d'une autre à 455 nm.

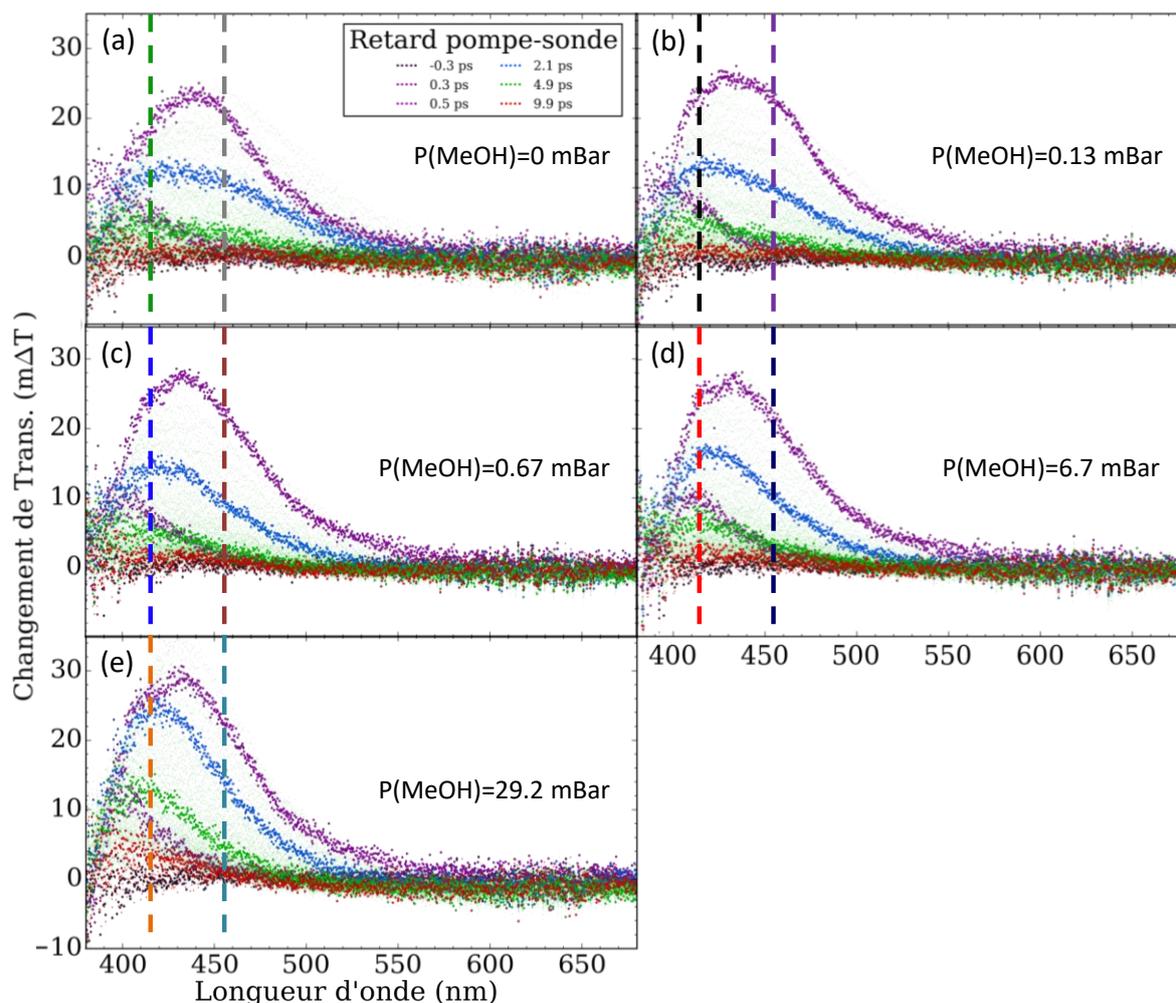


Figure 5.20: Spectres d'absorption transitoires du film Ag-EMT pour une excitation de pompe de 1.5 mJ/cm^2 centrée à 350 nm pour des retards pompe-sonde allant de -0.3 à 9.9 ps et pour différentes pressions de MeOH : (a) $P(\text{MeOH})= 0.00 \text{ mbar}$, (b) $P(\text{MeOH})= 0.13 \text{ mbar}$, (c) $P(\text{MeOH})= 0.67 \text{ mbar}$, (d) $P(\text{MeOH})= 6.7 \text{ mbar}$ et (e) $P(\text{MeOH})= 29.2 \text{ mbar}$.

Nous avons d'abord suivi la cinétique de la partie bleu au voisinage de la résonance du plasmon à 415 nm , elle a été ajustée au moyen de fonctions mono-exponentielles et une bi-exponentielle pour $P(\text{MeOH})= 29.2 \text{ mbar}$ (Figure 5.21 (a)). Avec l'augmentation de la pression de vapeur de méthanol, on observe une augmentation de l'intensité de la contribution. Pour les pressions d'adsorbat $P(\text{MeOH})= 0 ; 0.13 ; 0.67$ et 6.7 mbar , les cinétiques peuvent être ajustées par des fonctions mono-exponentielles avec des temps caractéristiques proches ($\tau \approx 2.9 \text{ ps}$). Pour $P(\text{MeOH})= 29.2 \text{ mbar}$, on remarque un retard de la dynamique avant la thermalisation interne qui est en accord avec les résultats de Bauer C. et al. [35], et déjà avancé pour le ralentissement de la relaxation lors de la présence d'eau.

Cette cinétique ne peut pas être ajustée par une fonction mono-exponentielle, mais bi-exponentielle et est significativement plus lente que pour les autres.

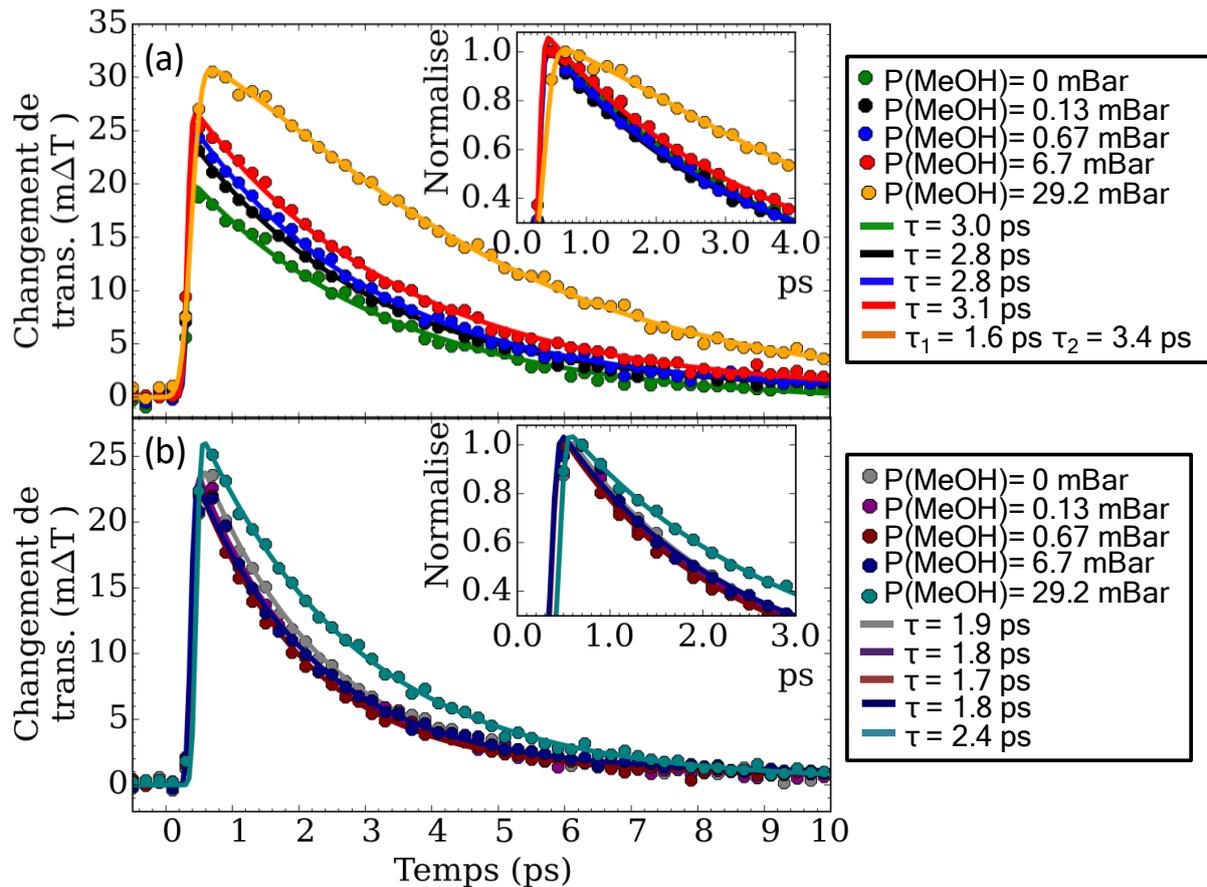


Figure 5.21 : (a) Suivi des variations de transmission en fonction du temps des spectres de la Figure 5.20 à 415 nm. Elles ont été ajustées par des déclin mono-exponentiels avec des temps de vie de : $\tau = 3.0$ ps (vert), $\tau = 2.8$ ps (noir), $\tau = 2.8$ ps (bleu), $\tau = 3.1$ ps (rouge) et un déclin bi-exponentiel (orange). Insertion : Déclins normalisés. (b) Suivi des variations de transmission en fonction du temps des spectres de la Figure 5.20 à 460 nm. Elles ont été ajustées par des courbes mono-exponentielles avec des temps de vie de : $\tau = 1.9$ ps (gris), $\tau = 1.8$ ps (violet), $\tau = 1.7$ ps (marron), $\tau = 1.8$ ps (bleu marine) et $\tau = 2.4$ ps (bleu canard). Insertion : Déclins normalisés.

La cinétique de la contribution à 455 nm a aussi été suivie et ajustée de la même façon (Figure 5.21 (b)). La variation de l'intensité de cette dernière en fonction de la pression de vapeur d'adsorbant est moindre que celle à 415 nm, mais encore une fois, il y a une augmentation marquée pour la pression la plus élevée. Les constantes de temps des ajustements mono-exponentiels sont peu sensibles à la variation de pression à l'exception de la dernière, où un ralentissement a lieu.

Les variations obtenues avec l'ajout du méthanol sont plus importantes que celles obtenues par l'ajout de l'eau, mais peuvent être justifiées par le même raisonnement,

une diminution de la thermalisation interne par l'adsorbat dû à *l'ultrafast chemical interface scattering* affectant les forces de couplage électron-phonon.

5.3.2.2. Excitation à 400 nm

La Figure 5.22 montre les spectres transitoires de Ag-EMT excité à 400 nm avec une intensité par impulsion de pompe de 0.7 mJ/cm^2 pour des pressions de vapeur de méthanol dans la cellule de 0 mbar, 0.5 mbar et 24 mbar enregistrés pour différents retards pompe-sonde. On observe une contribution négative à 340 nm attribuée aux nouvelles transitions optiques interbandes et une large contribution positive autour de 430 nm avec un épaulement à 460 nm. Avec l'ajout de méthanol dans la cellule on observe une augmentation des contributions. Avec l'augmentation de la quantité de méthanol, elles restent constantes ensuite.

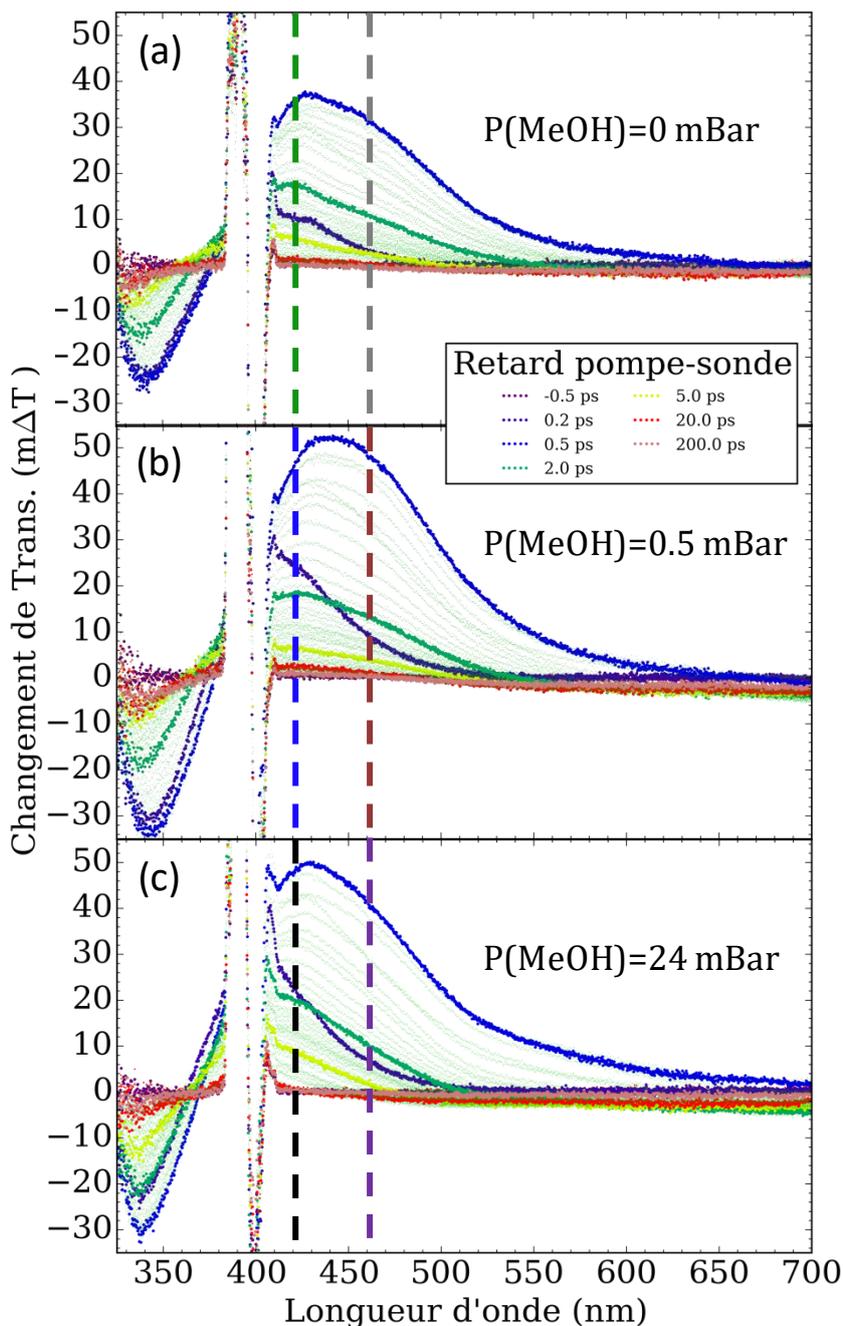


Figure 5.22: Spectres d'absorption transitoires du film Ag-EMT pour une excitation de pompe de 0.72 mJ/cm^2 centrée à 400 nm pour des retards pompe-sonde allant de -0.5 à 200 ps et pour différentes pressions de MeOH : (a) $P(\text{MeOH})= 0.0 \text{ mbar}$, (b) $P(\text{MeOH})= 0.5 \text{ mbar}$ et (c) $P(\text{MeOH})= 24 \text{ mbar}$.

Nous avons d'abord suivi les cinétiques de la partie des réponses transitoire à 420 nm et les avons ajustées au moyen de fonctions bi-exponentielles (Figure 5.23(a)). En ajoutant 0.5 mbar de méthanol dans la cellule, la première composante de la cinétique est constante ($\tau_1= 0.9 \text{ ps}$) et il y a une augmentation de la deuxième ($\tau_2= 2.8 \text{ ps} \rightarrow \tau_2= 3.8 \text{ ps}$), il y a donc un ralentissement de la dynamique de relaxation. En passant de 0.5 mbar à 24 mbar de méthanol dans la cellule, on observe une accélération

de la cinétique ($\tau_1 = 0.9 \text{ ps} \rightarrow \tau_1 = 0.4 \text{ ps}$) et une légère accélération de la deuxième ($\tau_2 = 0.9 \text{ ps} \rightarrow \tau_2 = 0.4 \text{ ps}$).

Les cinétiques à 460 nm ont ensuite été tracées et ajustées par des fonctions bi-exponentielles (Figure 5.23 (b)). En ajoutant 0.5 mbar de méthanol dans la cellule, la première composante de la cinétique diminue ($\tau_1 = 2.0 \text{ ps} \rightarrow \tau_1 = 0.4 \text{ ps}$) et il y a une augmentation de la deuxième ($\tau_2 = 0.4 \text{ ps} \rightarrow \tau_2 = 2.3 \text{ ps}$). En passant de 0.5 mbar à 24 mbar de méthanol dans la cellule, on observe un ralentissement de la cinétique ($\tau_1 = 0.4 \text{ ps} \rightarrow \tau_1 = 1.8 \text{ ps}$) et une accélération de la deuxième ($\tau_2 = 1.8 \text{ ps} \rightarrow \tau_2 = 0.1 \text{ ps}$).

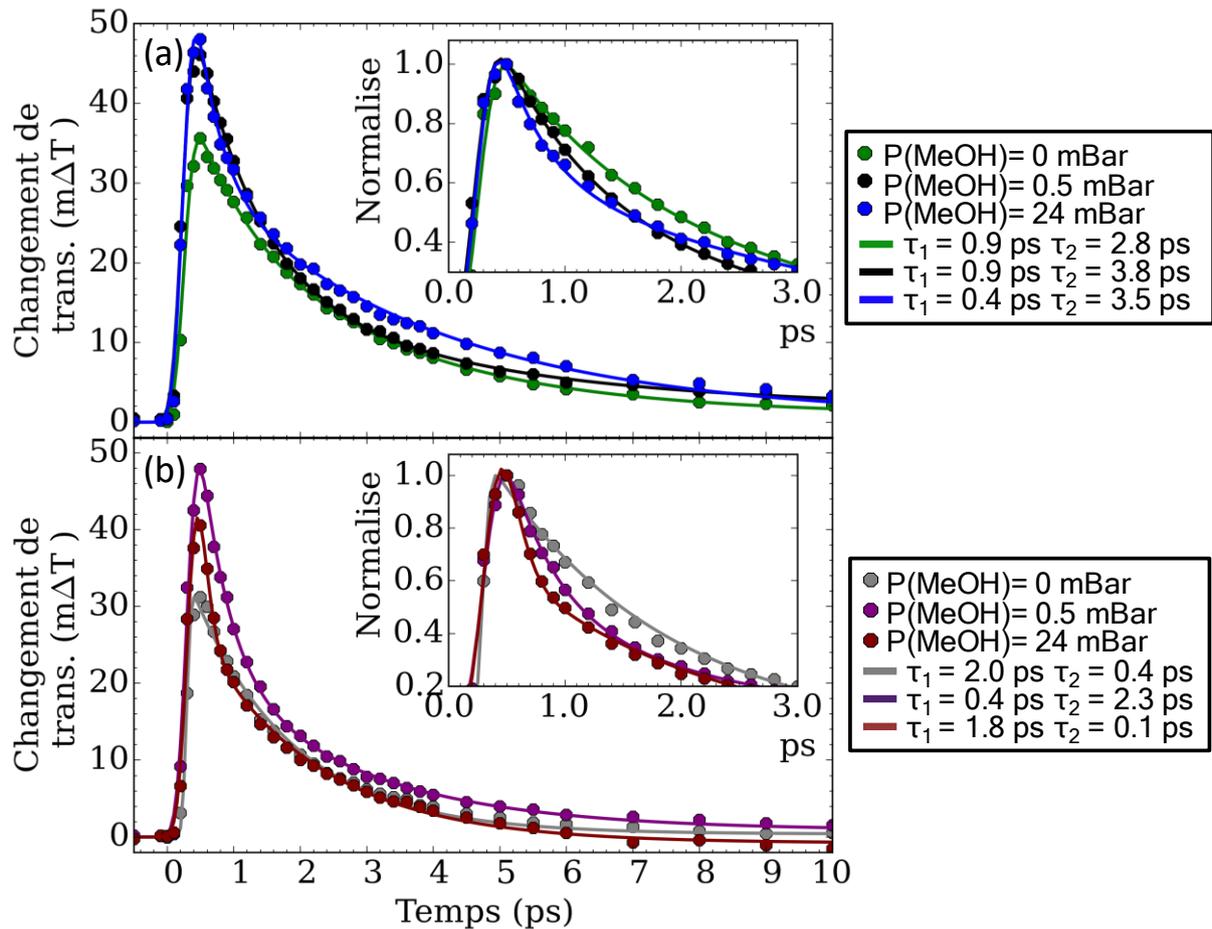


Figure 5.23: (a) Suivi des variations de transmission en fonction du temps des spectres de la Figure 5.22 à 420 nm. Elles ont été ajustées par des déclin bi-exponentiels. Insertion : Déclin normalisés. (b) Suivi des variations de transmission en fonction du temps des spectres de la Figure 5.22 à 460 nm. Elles ont été ajustées par des courbes bi-exponentielles. Insertion : Déclin normalisés.

L'étude des variations des dynamiques de relaxation de Ag-EMT excité à 400 nm est plus complexe que celle de Ag-EMT excité à 350 nm, néanmoins elle montre aussi que l'ajout de méthanol dans la zéolithe entraîne des modification des mécanismes de relaxation.

On note surtout à 400 nm une forte augmentation de l'intensité des signaux transitoires pour des énergies équivalentes.

5.4. Conclusion

D'un point de vue expérimental, ce chapitre constitue l'achèvement des développements entrepris au début de cette thèse. Les signaux enregistrés démontrent la possibilité d'étudier la réponse plasmonique de nanoparticules stabilisées dans des solides microporeux, ici les zéolithes, en fonction de la quantité d'adsorbat.

Les expériences montrent que la dynamique électron-phonon et les autres processus mis en jeu lors de la photoexcitation des nanoparticules d'argent sont influencés par la présence d'un adsorbat. Dans le cas de l'eau, cette influence a principalement lieu à haute pression, c'est-à-dire lors d'un fort recouvrement, et se manifeste par un ralentissement des dynamiques de relaxation. Dans le cas du méthanol, cette influence a lieu dès les basses pressions et son influence est plus complexe.

On peut formuler deux hypothèses pour expliquer qualitativement les effets observés. Les ralentissements observés lors de l'adsorption de l'eau ont déjà été observés dans des nanoparticules d'or enrobées par une coque de sulfate par Bauer C. et al. [35, 38]. Il est attribué au ralentissement de la thermalisation interne à cause de l'apparition d'un mécanisme additionnel de dissipation de l'énergie vers l'adsorbat appelé *Ultrafast chemical interface scattering* qui est schématisé dans la Figure 5.24. Le processus de thermalisation interne est alors dû à une combinaison de la dissipation électron-électron et d'interaction électron-orbitale moléculaire de l'adsorbat [35, 38]. Le même effet est observé dans l'expérience de l'étude de l'effet du méthanol sur Ag-EMT avec une excitation à 350 nm avec un retard de la thermalisation interne. Dans cette première hypothèse, l'adsorbat influe directement à partir de la thermalisation des électrons chauds, et retarde le couplage électron-phonons.

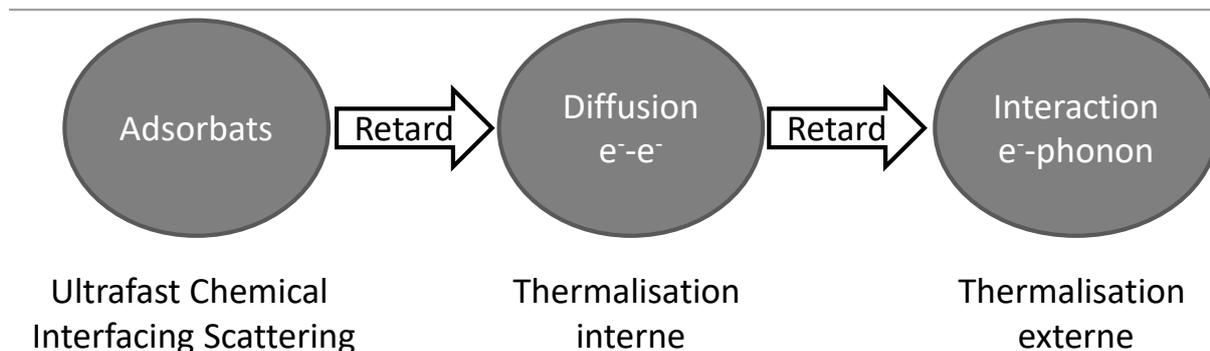


Figure 5.24: Schéma simplifié illustrant les dynamiques entre l'adsorbat, les phonons et les électrons du système adsorbat-nanoparticules métalliques. Il y a une diminution de la thermalisation interne par l'adsorbat dû à l'ultrafast chemical interface scattering affectant les forces de couplage électron-phonon.

Cependant, les mesures de l'adsorption ont aussi montré que l'adsorbat perturbe la charpente zéolithique. Et par ailleurs, nous avons conclu au Chapitre 4, que Ag-EMT avait un comportement plasmonique qualifié de non-métallique, c'est-à-dire avec des électrons fortement délocalisés vers la matrice zéolithique. Il est alors aussi probable que l'adsorption des gaz sur la zéolithe entraîne une modification des charges de surface, par déplacement des cations, par exemple, qui à son tour influe sur le couplage nanoparticule-zéolithe décrit dans le Chapitre 4. Cette hypothèse explique qualitativement que l'intensité du signal observé pour Ag-EMT en présence de méthanol augmente. Dans ce cas, les électrons seraient relocalisés vers la nanoparticule métallique lors de l'ajout d'un adsorbat.

Conclusions

Des films minces de zéolithes de type LTL et EMT fonctionnalisées par des nanoparticules d'argent ont été assemblés à partir de suspensions colloïdales. Ces dépôts ont ensuite été caractérisés par spectroscopie IRTF afin de définir des paramètres tels que leur densité surfacique et leur capacité d'adsorption d'eau et de méthanol. La spectroscopie d'absorption pompe-sonde sur couche mince a ensuite été utilisée pour étudier la photodynamique ultrarapide des nanoparticules d'argent en fonction de différents environnements, longueurs d'onde et énergies d'excitation.

L'étude de la réponse transitoire du film Ag-LTL sous vide a montré que, pour une excitation de faible intensité, les nanoparticules d'argent se comportent principalement comme des nanoparticules isolées (comportement métallique), la photodynamique des électrons suit le modèle TTM et la relaxation électron-phonon est le mode principal de transfert de l'énergie absorbée. En augmentant l'intensité de l'impulsion de pompe, un processus engendrant une modification de la réponse optique des nanoparticules d'argent a été mis en évidence. Il entraîne des déplacements de bandes, l'apparition de nouvelles contributions et une accélération des dynamiques de relaxation qui ne suivent alors plus le modèle TTM. Il a été attribué à une photoévolution de l'échantillon, qui a été interprété comme un processus de croissance des nanoparticules qualitativement analogue au frittage.

L'étude transitoire du film Ag-EMT sous vide a montré que, dans ce matériau, les nanoparticules d'argent n'ont pas la signature spectroscopique typique des électrons libres dans la bande de conduction (comportement métallique). Cette altération de la réponse est attribuée à une délocalisation des électrons de la nanoparticule métallique vers les niveaux d'énergie de la charpente zéolithique.

L'influence de l'ajout d'un adsorbat sur la réponse transitoire des nanoparticules d'argent dans les zéolithes EMT et LTL a été étudié. Les expériences ont montré que les processus mis en jeu lors de la photoexcitation des nanoparticules et leur relaxation sont influencés par la présence d'eau ou de méthanol. L'influence de l'eau est visible plutôt à haute pression et se manifeste par un ralentissement de la relaxation. L'influence du méthanol est visible dès les basses pressions. Avec une excitation à

350 nm, un ralentissement de la thermalisation interne et de la relaxation électron-phonon est aussi observé avec l'augmentation de la quantité d'adsorbat. En excitant à 400 nm, le méthanol engendre aussi une variation des dynamiques de relaxation. Son effet varie en fonction de la gamme temporelle étudiée, entre 0 et 1.5 ps l'ajout de méthanol entraîne une accélération de la relaxation, entre 1.5 et 10 ps l'effet est plus difficile à dégager. Ces modifications des cinétiques avec l'ajout d'adsorbat sont attribuées à la modulation de l'interaction entre les nanoparticules et l'adsorbat

En conclusion, dans ce travail, pour la première fois, des films minces de zéolithe ont été utilisés pour réaliser des expériences de spectroscopie par absorption transitoire femtoseconde dans ces matériaux poreux. Cette nouvelle approche est très prometteuse. Dans le contexte de leurs applications potentielles en plasmonique chimique, la photodynamique de nanoparticules d'argent supportées dans des nanozéolithes a été caractérisée. La conclusion majeure de ce travail est le rôle présumé déterminant des interactions entre les nanoparticules et le substrat (la zéolithe) qui doivent être nécessairement pris en compte pour le design et l'application de ces nouveaux matériaux.

Références bibliographiques :

1. Henglein, A., *SMALL-PARTICLE RESEARCH - PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF EXTREMELY SMALL COLLOIDAL METAL AND SEMICONDUCTOR PARTICLES*. Chemical Reviews, 1989. **89**(8): p. 1861-1873.
2. Link, S. and M.A. El-Sayed, *Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals*. International Reviews in Physical Chemistry, 2000. **19**(3): p. 409-453.
3. Mie, G., *Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions*. Annalen Der Physik, 1908. **25**(3): p. 377-445.
4. Kreibig, U. and M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*. Springer series in materials science. 1995, Berlin ; New York: Springer. xx, 532 p.
5. Hartland, G.V., *Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures*. Chemical Reviews, 2011. **111**(6): p. 3858-3887.
6. Mulvaney, P., *Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles*. Langmuir, 1996. **12**(3): p. 788-800.
7. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Solid state physics*. 1976, New York: Holt, Rinehart and Winston.
8. Johnson, P.B. and R.W. Christy, *OPTICAL CONSTANTS OF NOBLE METALS*. Physical Review B, 1972. **6**(12): p. 4370-4379.
9. Voisin, C., et al., *Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles*. Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(12): p. 2264-2280.
10. Genzel, L., T.P. Martin, and U. Kreibig, *DIELECTRIC FUNCTION AND PLASMA RESONANCES OF SMALL METAL PARTICLES*. Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter, 1975. **21**(4): p. 339-346.
11. Kreibig, U. and Vonfrags.C, *LIMITATION OF ELECTRON MEAN FREE PATH IN SMALL SILVER PARTICLES*. Zeitschrift Fur Physik, 1969. **224**(4): p. 307-&.
12. Landauer, R., *Electrical conductivity in inhomogeneous media*. AIP Conference Proceedings, 1978. **40**(1): p. 2-45.
13. Noguez, C., *Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(10): p. 3806-3819.
14. Liz-Marzan, L.M., *Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles*. Langmuir, 2006. **22**(1): p. 32-41.
15. Lincic, S., P. Christopher, and D.B. Ingram, *Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy*. Nature Materials, 2011. **10**(12): p. 911-921.
16. Wiley, B., et al., *Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of silver*. Chemistry-a European Journal, 2005. **11**(2): p. 454-463.
17. Del Fatti, N. and F. Vallee, *Ultrafast optical nonlinear properties of metal nanoparticles*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2001. **73**(4): p. 383-390.
18. Sun, C.K., et al., *FEMTOSECOND INVESTIGATION OF ELECTRON THERMALIZATION IN GOLD*. Physical Review B, 1993. **48**(16): p. 12365-12368.
19. Sun, C.K., et al., *FEMTOSECOND-TUNABLE MEASUREMENT OF ELECTRON THERMALIZATION IN GOLD*. Physical Review B, 1994. **50**(20): p. 15337-15348.
20. Miller, R.J.D., *Surface Electron Transfer Processes*. 1995: Wiley-Vch.
21. Voisin, C., et al., *Size-dependent electron-electron interactions in metal nanoparticles*. Physical Review Letters, 2000. **85**(10): p. 2200-2203.
22. Bigot, J.Y., et al., *Electron dynamics in metallic nanoparticles*. Chemical Physics, 2000. **251**(1-3): p. 181-203.
23. Del Fatti, N., et al., *Nonequilibrium electron dynamics in noble metals*. Physical Review B, 2000. **61**(24): p. 16956-16966.

24. Link, S., et al., *Electron dynamics in gold and gold-silver alloy nanoparticles: The influence of a nonequilibrium electron distribution and the size dependence of the electron-phonon relaxation*. Journal of Chemical Physics, 1999. **111**(3): p. 1255-1264.
25. Voisin, C., et al., *Ultrafast electron-electron scattering and energy exchanges in noble-metal nanoparticles*. Physical Review B, 2004. **69**(19).
26. Hodak, J., I. Martini, and G.V. Hartland, *Ultrafast study of electron-phonon coupling in colloidal gold particles*. Chemical Physics Letters, 1998. **284**(1-2): p. 135-141.
27. Hodak, J.H., I. Martini, and G.V. Hartland, *Spectroscopy and dynamics of nanometer-sized noble metal particles*. Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(36): p. 6958-6967.
28. Hodak, J.H., A. Henglein, and G.V. Hartland, *Photophysics of nanometer sized metal particles: Electron-phonon coupling and coherent excitation of breathing vibrational modes*. Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(43): p. 9954-9965.
29. Hodak, J.H., A. Henglein, and G.V. Hartland, *Electron-phonon coupling dynamics in very small (between 2 and 8 nm diameter) Au nanoparticles*. Journal of Chemical Physics, 2000. **112**(13): p. 5942-5947.
30. Link, S. and M.A. El-Sayed, *Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods*. Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(40): p. 8410-8426.
31. Anisimov, S.I., Kapeliov, B.I., and T.L. Perelman, *ELECTRON-EMISSION FROM SURFACE OF METALS INDUCED BY ULTRASHORT LASER PULSES*. Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki, 1974. **66**(2): p. 776-781.
32. Chen, J.K., D.Y. Tzou, and J.E. Beraun, *A semiclassical two-temperature model for ultrafast laser heating*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2006. **49**(1-2): p. 307-316.
33. Halte, V., et al., *Size dependence of the energy relaxation in silver nanoparticles embedded in dielectric matrices*. Applied Physics Letters, 1999. **75**(24): p. 3799-3801.
34. Link, S., et al., *Hot electron relaxation dynamics of gold nanoparticles embedded in MgSO₄ powder compared to solution: The effect of the surrounding medium*. Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(5): p. 945-955.
35. Bauer, C., J.P. Abid, and H.H. Girault, *Role of adsorbates on dynamics of hot-electron (type I and II) thermalization within gold nanoparticles*. Comptes Rendus Chimie, 2006. **9**(2): p. 261-267.
36. Bauer, C., J.P. Abid, and H.H. Girault, *Hot adsorbate-induced retardation of the internal thermalization of nonequilibrium electrons in adsorbate-covered metal nanoparticles*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(10): p. 4519-4523.
37. Bauer, C., J.P. Abid, and H.H. Girault, *Size dependence investigations of hot electron cooling dynamics in metal/adsorbates nanoparticles*. Chemical Physics, 2005. **319**(1-3): p. 409-421.
38. Bauer, C., et al., *Ultrafast chemical interface scattering as an additional decay channel for nascent nonthermal electrons in small metal nanoparticles*. Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(19): p. 9302-9315.
39. International Zeolite Association, <http://www.iza-structure.org/databases/>.
40. Mintova, S., J.P. Gilson, and V. Valtchev, *Advances in nanosized zeolites*. Nanoscale, 2013. **5**(15): p. 6693-6703.
41. McLeary, E.E., J.C. Jansen, and F. Kapteijn, *Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **90**(1-3): p. 198-220.
42. Davis, M.E., *Zeolite-based catalysts for chemicals synthesis*. Microporous and Mesoporous Materials, 1998. **21**(4-6): p. 173-182.
43. Bowen, T.C., R.D. Noble, and J.L. Falconer, *Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes*. Journal of Membrane Science, 2004. **245**(1-2): p. 1-33.
44. Smitha, B., et al., *Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - a review*. Journal of Membrane Science, 2004. **241**(1): p. 1-21.
45. Morris, R.E. and P.S. Wheatley, *Gas storage in nanoporous materials*. Angewandte Chemie-International Edition, 2008. **47**(27): p. 4966-4981.

46. Ghobarkar, H., O. Schaf, and U. Guth, *Zeolites - from kitchen to space*. Progress in Solid State Chemistry, 1999. **27**(2-4): p. 29-73.
47. Erdem, E., N. Karapinar, and R. Donat, *The removal of heavy metal cations by natural zeolites*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **280**(2): p. 309-314.
48. Hartmann, M., *Hierarchical zeolites: A proven strategy to combine shape selectivity with efficient mass transport*. Angewandte Chemie-International Edition, 2004. **43**(44): p. 5880-5882.
49. Tosheva, L. and V.P. Valtchev, *Nanozeolites: Synthesis, crystallization mechanism, and applications*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(10): p. 2494-2513.
50. Ng, E.P., et al., *Capturing Ultrasmall EMT Zeolite from Template-Free Systems*. Science, 2012. **335**(6064): p. 70-73.
51. Awala, H., et al., *Template-free nanosized faujasite-type zeolites*. Nature Materials, 2015. **14**(4): p. 447-451.
52. Mintova, S. and T. Bein, *Microporous films prepared by spin-coating stable colloidal suspensions of zeolites*. Advanced Materials, 2001. **13**(24): p. 1880-+.
53. Boudreau, L.C. and M. Tsapatsis, *A highly oriented thin film of zeolite A*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(8): p. 1705-&.
54. Bein, T., *Synthesis and applications of molecular sieve layers and membranes*. Chemistry of Materials, 1996. **8**(8): p. 1636-1653.
55. Xu, X.W., J. Wang, and Y.C. Long, *Zeolite-based materials for gas sensors*. Sensors, 2006. **6**(12): p. 1751-1764.
56. Thomas, S., et al., *In Situ Infrared Molecular Detection Using Palladium-Containing Zeolite Films*. Langmuir, 2011. **27**(23): p. 14689-14695.
57. Mintova, S. and T. Bein, *Nanosized zeolite films for vapor-sensing applications*. Microporous and Mesoporous Materials, 2001. **50**(2-3): p. 159-166.
58. Zhou, X.Q., et al., *Nanozeolite-assembled interface towards sensitive biosensing*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(7): p. 1525-1529.
59. Lew, C.M., R. Cai, and Y.S. Yan, *Zeolite Thin Films: From Computer Chips to Space Stations*. Accounts of Chemical Research, 2010. **43**(2): p. 210-219.
60. Davis, M.E., *Ordered porous materials for emerging applications*. Nature, 2002. **417**(6891): p. 813-821.
61. Wang, Z.B., et al., *Pure-silica zeolite low-k dielectric thin films*. Advanced Materials, 2001. **13**(10): p. 746-749.
62. Lai, Z.P., et al., *Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation*. Science, 2003. **300**(5618): p. 456-460.
63. Caro, J. and M. Noack, *Zeolite membranes - Recent developments and progress*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **115**(3): p. 215-233.
64. Barrett, M.G. and D.E.W. Vaughan, *Synthesis of cesium-containing zeolite, CSZ-1*. 1981, Google Patents.
65. Dougnier, F., et al., *SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND CATALYTIC PROPERTIES OF SILICA-RICH FAUJASITE-TYPE ZEOLITE (FAU) AND ITS HEXAGONAL ANALOG (EMT) PREPARED BY USING CROWN-ETHERS AS TEMPLATES*. Zeolites, 1992. **12**(2): p. 160-166.
66. Martens, J.A. and P.A. Jacobs, *EVIDENCE FOR HYPOCAGE CATALYSIS IN FAU/EMT ZEOLITES DERIVED FROM ISOMERIZATION AND HYDROCRACKING OF HEPTADECANE*. Journal of Molecular Catalysis, 1993. **78**(3): p. L47-L52.
67. Stocker, M., H. Mostad, and T. Rorvik, *ISOBUTANE 2-BUTENE ALKYLATION ON FAUJASITE-TYPE ZEOLITES (H-EMT AND H-FAU)*. Catalysis Letters, 1994. **28**(2-4): p. 203-209.
68. Ng, E.P., et al., *Nucleation and Crystal Growth Features of EMT-Type Zeolite Synthesized from an Organic-Template-Free System*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(24): p. 4758-4765.
69. Iwasaki, M., K. Yamazaki, and H. Shinjoh, *NO_x reduction performance of fresh and aged Fe-zeolites prepared by CVD: Effects of zeolite structure and Si/Al-2 ratio*. Applied Catalysis B-Environmental, 2011. **102**(1-2): p. 302-309.

70. Hausladen, M.C., et al., *Zeolite-catalyzed chlorination of toluene by sulfuryl chloride: activity, selectivity and deactivation of NaK-L zeolite*. Applied Catalysis a-General, 2001. **219**(1-2): p. 1-12.
71. Calzaferri, G., H.R. Li, and D. Bruhwiler, *Dye-modified nanochannel materials for photoelectronic and optical devices*. Chemistry-a European Journal, 2008. **14**(25): p. 7442-7449.
72. Calzaferri, G. and K. Lutkouskaya, *Mimicking the antenna system of green plants*. Photochemical & Photobiological Sciences, 2008. **7**(8): p. 879-910.
73. Azizi, S.N., S. Ghasemi, and N.S. Gilani, *Ag-supported nanozeolite L-modified electrode: a new high performance nonenzymatic hydrogen peroxide sensor*. Monatshefte Fur Chemie, 2016. **147**(9): p. 1467-1474.
74. Kavian, S., S.N. Azizi, and S. Ghasemi, *Electrocatalytic detection of hydrazine on synthesized nanozeolite-supported Ag nanoparticle-modified carbon paste electrode at a negative potential in an alkaline medium*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **218**: p. 663-669.
75. Kaur, B., et al., *Biom mineralization of hydroxyapatite in silver ion-exchanged nanocrystalline ZSM-5 zeolite using simulated body fluid*. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2015. **135**: p. 201-208.
76. Dong, B., et al., *Silver confined within zeolite EMT nanoparticles: preparation and antibacterial properties*. Nanoscale, 2014. **6**(18): p. 10859-10864.
77. Carolina, C., et al., *Antifungal activity of silver ions exchanged in mordenite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2014. **188**: p. 118-125.
78. Flachenecker, G. and A. Materny, *The elementary steps of the photodissociation and recombination reactions of iodine molecules enclosed in cages and channels of zeolite crystals: A femtosecond time-resolved study of the geometry effect*. Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(12): p. 5674-5690.
79. Flachenecker, G., et al., *Photodissociation and recombination dynamics of I₂ in DDR (decadodecasil 3R): Dependence on the geometry of the host matrix monitored by femtosecond time-resolved pump probe experiments*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003. **5**(5): p. 865-876.
80. Gil, M., et al., *Confined Fast and Ultrafast Dynamics of a Photochromic Proton-Transfer Dye within a Zeolite Nanocage*. Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(21): p. 9554-9562.
81. Alarcos, N., B. Cohen, and A. Douhal, *Photodynamics of a Proton-Transfer Dye in Solutions and Confined Within NaX and NaY Zeolites*. Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(33): p. 19431-19443.
82. Bonn, M., et al., *Picosecond infrared activation of methanol in acid zeolites*. Chemical Physics Letters, 1997. **278**(4-6): p. 213-219.
83. Mintova, S., et al., *Photochemistry of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole encapsulated in nanosized zeolites*. Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(48): p. 10640-10648.
84. Mintova, S., et al., *In situ incorporation of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole within FAU colloidal crystals*. Angewandte Chemie-International Edition, 2003. **42**(14): p. 1611-1614.
85. Luchez, F., et al., *Photoreduction of Ag⁺ by diethylaniline in colloidal zeolite nanocrystals*. Microporous and Mesoporous Materials, 2014. **194**: p. 183-189.
86. Souici, A., et al., *Capturing the Formation of Sub-nanometer Sized CdS Clusters in LTL Zeolite*. Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(12): p. 6324-6334.
87. Kharchenko, A., *Copper-containing zeolite nanocrystals: synthesis, nature of copper species and applications*. Thèse, 2016.
88. Buntinx, G., R. Naskrecki, and O. Poizat, *Subpicosecond transient absorption analysis of the photophysics of 2,2'-bipyridine and 4,4'-bipyridine in solution*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(50): p. 19380-19388.
89. Henglein, A., *PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SMALL METAL PARTICLES IN SOLUTION - MICROELECTRODE REACTIONS, CHEMISORPTION, COMPOSITE METAL PARTICLES, AND THE ATOM-TO-METAL TRANSITION*. Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(21): p. 5457-5471.
90. Martinez-Castanon, G.A., et al., *Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes*. Journal of Nanoparticle Research, 2008. **10**(8): p. 1343-1348.

91. Liu, L.C., et al., *Size and Morphology Adjustment of PVP-Stabilized Silver and Gold Nanocrystals Synthesized by Hydrodynamic Assisted Self-Assembly*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(20): p. 8595-8600.
92. Creighton, J.A. and D.G. Eadon, *ULTRAVIOLET VISIBLE ABSORPTION-SPECTRA OF THE COLLOIDAL METALLIC ELEMENTS*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1991. **87**(24): p. 3881-3891.
93. Yeshchenko, O.A., et al., *Size and Temperature Effects on the Surface Plasmon Resonance in Silver Nanoparticles*. Plasmonics, 2012. **7**(4): p. 685-694.
94. Yeshchenko, O.A., et al., *Temperature dependence of the surface plasmon resonance in gold nanoparticles*. Surface Science, 2013. **608**: p. 275-281.
95. Qiu, T.Q. and C.L. Tien, *FEMTOSECOND LASER-HEATING OF MULTILAYER METALS .1. ANALYSIS*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1994. **37**(17): p. 2789-2797.
96. Dong, B., et al., *Luminescent silver clusters stabilized in EMT zeolite suspensions* Manuscript in preparation.
97. Hovel, H., et al., *WIDTH OF CLUSTER PLASMON RESONANCES - BULK DIELECTRIC FUNCTIONS AND CHEMICAL INTERFACE DAMPING*. Physical Review B, 1993. **48**(24): p. 18178-18188.
98. Linnert, T., P. Mulvaney, and A. Henglein, *SURFACE-CHEMISTRY OF COLLOIDAL SILVER - SURFACE-PLASMON DAMPING BY CHEMISORBED I-, SH-, AND C6H5S*. Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(3): p. 679-682.
99. Khon, E., et al., *Suppression of the Plasmon Resonance in Au/CdS Colloidal Nanocomposites*. Nano Letters, 2011. **11**(4): p. 1792-1799.
100. Chiodo, S.G. and T. Mineva, *Stability and Structures of Silver Subnanometer Clusters in EMT Zeolite with Maximum Aluminum Content*. Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(8): p. 4471-4480.
101. Jentys, A., et al., *ADSORPTION OF WATER ON ZSM5 ZEOLITES*. Journal of Physical Chemistry, 1989. **93**(12): p. 4837-4843.
102. Hale, G.M. and M.R. Querry, *OPTICAL-CONSTANTS OF WATER IN 200-NM TO 200-MUM WAVELENGTH REGION*. Applied Optics, 1973. **12**(3): p. 555-563.
103. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, ed. P.J. Linstrom and W.G. Mallard. 2005: National Institute of Standards and Technology.
104. Zecchina, A., et al., *IR spectroscopy of neutral and ionic hydrogen-bonded complexes formed upon interaction of CH3OH, C2H5OH, (CH3)2O, (C2H5)2O and C4H8O with H-Y, H-ZSM-5 and H-mordenite: Comparison with analogous adducts formed on the H-Nafion superacidic membrane*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1996. **92**(23): p. 4863-4875.
105. Mirth, G., et al., *ADSORPTION COMPLEXES OF METHANOL ON ZEOLITE ZSM-5*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1990. **86**(17): p. 3039-3044.

Etude par spectroscopie d'absorption transitoire sous atmosphère contrôlée de la photodynamique de nanoparticules d'argent stabilisées dans des nanozéolithes LTL et EMT déposées en couches minces

Résumé

Les nanozéolithes assemblées sous forme de films ou couches minces et fonctionnalisées par des nanoparticules (NPs) métalliques sont attractives pour le développement de matériaux photoactifs pour la conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique via des processus de plasmonique chimique. Afin de soutenir le développement de ces nouveaux matériaux, l'étude des mécanismes gouvernant les photo-transferts ultrarapides de l'énergie à partir des électrons du métal excité est nécessaire. La spectroscopie d'absorption transitoire est une méthode bien adaptée, bien que peu utilisée, pour l'étude des solides poreux.

Ce travail présente l'étude de la réponse transitoire de NPs d'argent stabilisées dans des nanozéolithes EMT et LTL préparées en suspension colloïdale puis déposées sous la forme de couches minces transparentes. Les spectres d'absorption transitoires de Ag-EMT et Ag-LTL ont été enregistrés après excitation de l'échantillons par des impulsions de 100 fs à 400 nm et 350 nm, sous vide. Les résultats montrent pour Ag-LTL que l'excitation induit la formation d'électrons chauds dans la bande de conduction qui relaxe par couplage électron-phonon. Ce comportement est typique d'une NP métallique excitée. Pour Ag-EMT, le comportement observé implique la forte délocalisation des électrons excités hors du métal vers les états électroniques de la charpente zéolithe. Les mesures pompe-sonde réalisées en présence d'eau ou de méthanol en quantité contrôlée dans la zéolithe, déterminée et calibrée à partir de mesures par spectroscopie IRTF, montrent que ces molécules interagissent différemment avec les NPs excitées et modifient les interactions entre le métal et la zéolithe.

Mots clés : Plasmonique chimique ; Zéolithe ; Nanoparticules métalliques ; Spectroscopie pompe-sonde d'absorption transitoire ; Adsorption ; Couche mince ; Dynamique et réactivité des électrons