

## Introduction

Lorsque l'on excite une nanoparticule d'or (NP) à une certaine longueur d'onde appelée : fréquence plasmon, une énergie thermique est engendrée du fait de l'absorption.

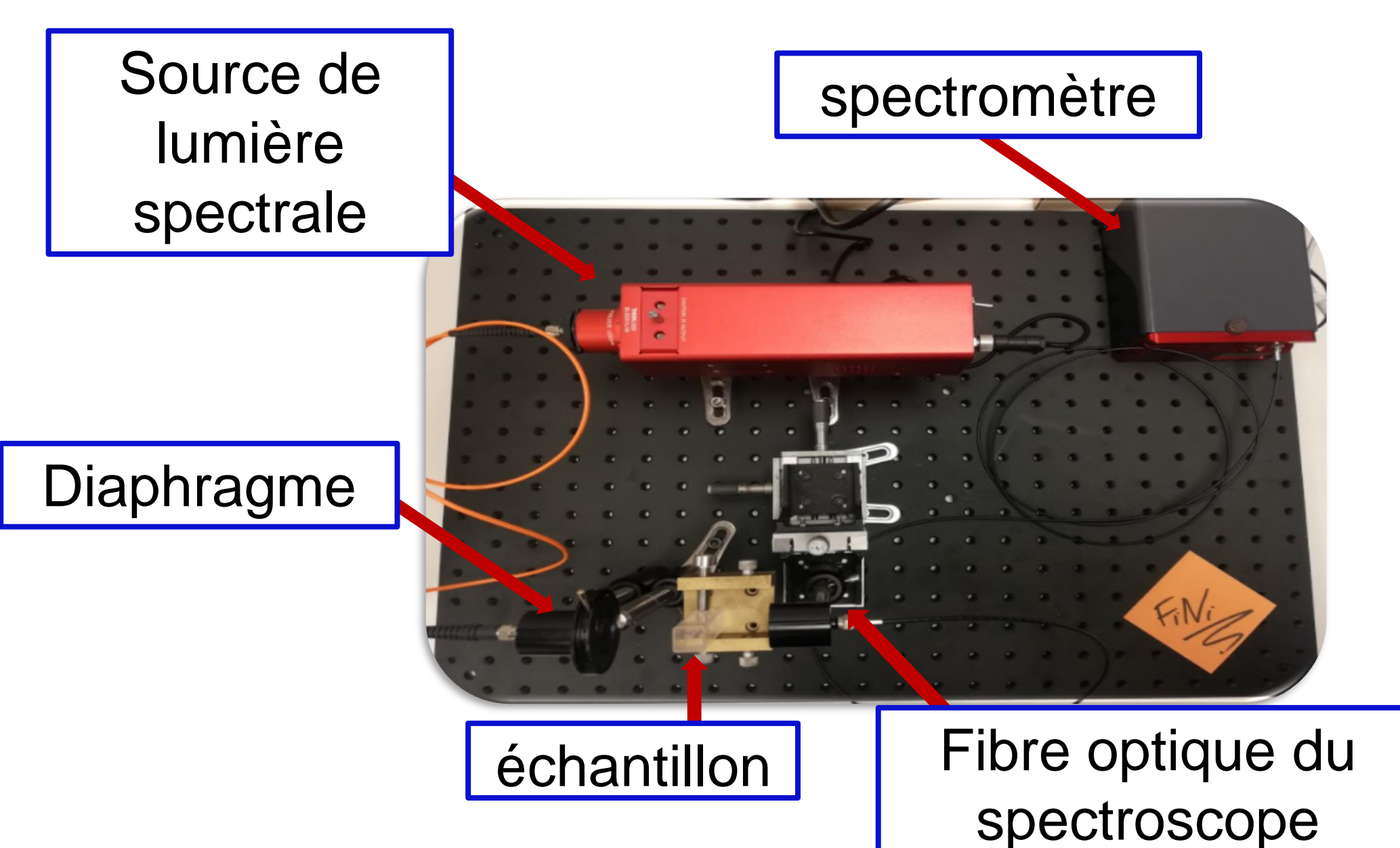
Ce phénomène a mené à des recherches pour appliquer cet échauffement dans le domaine de la santé, notamment dans « La Photothermie par nanoparticules d'or ».

### Objectifs:

- Réaliser un Kit TP pour des étudiants de master.
- Mettre en évidence la fréquence plasmon et le spectre d'absorbance des nanoparticules d'or.

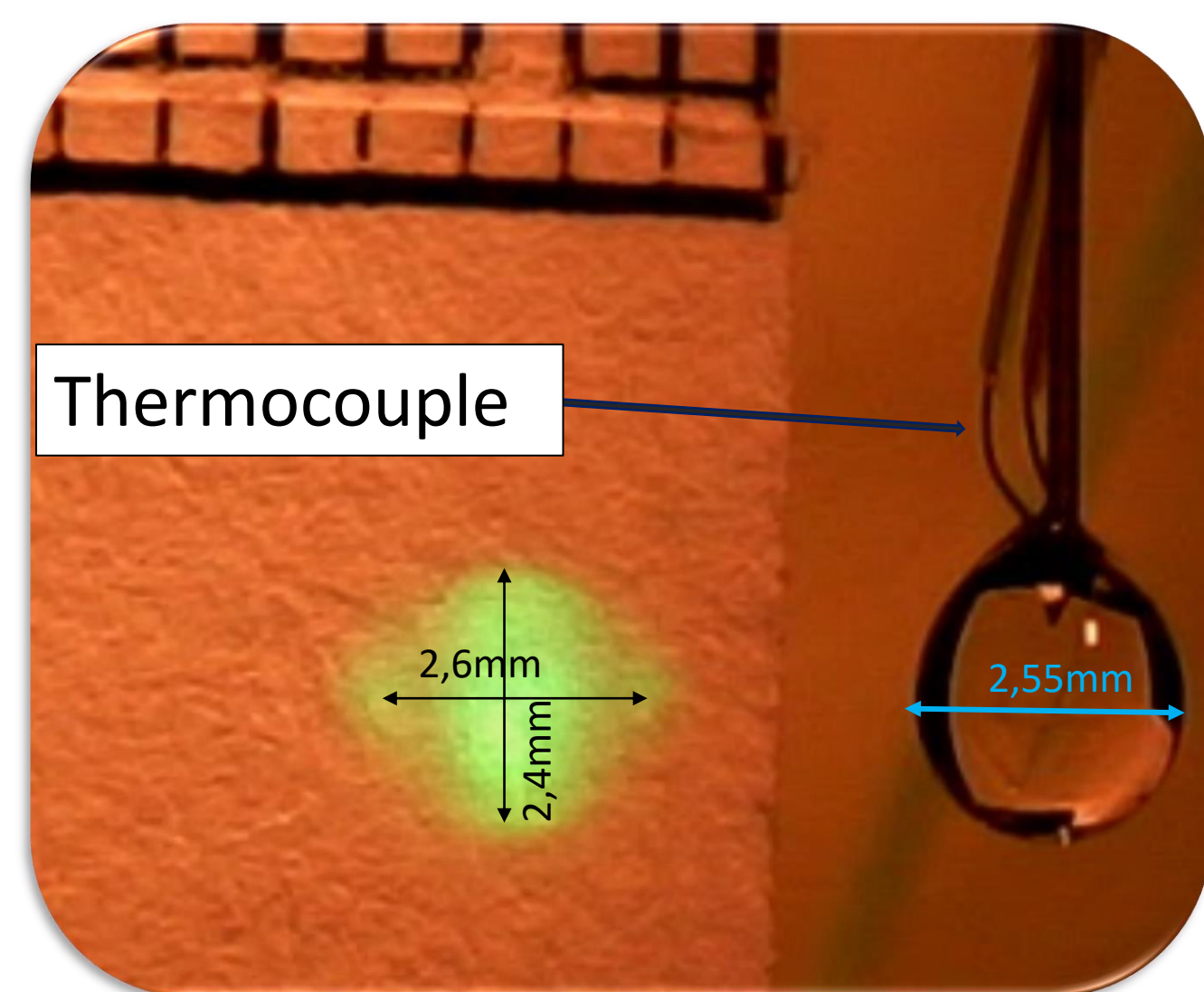
## Montage expérimental : Spectroscopie

- La source de lumière blanche est reliée à une fibre optique qui est alignée avec un diaphragme pour collimater le faisceau et le diriger sur l'échantillon des NP d'or.
- Un spectromètre faisant la liaison entre l'ordinateur et la lumière résultante de l'échantillon va donner le spectre d'absorbance des Nanoparticules d'or.



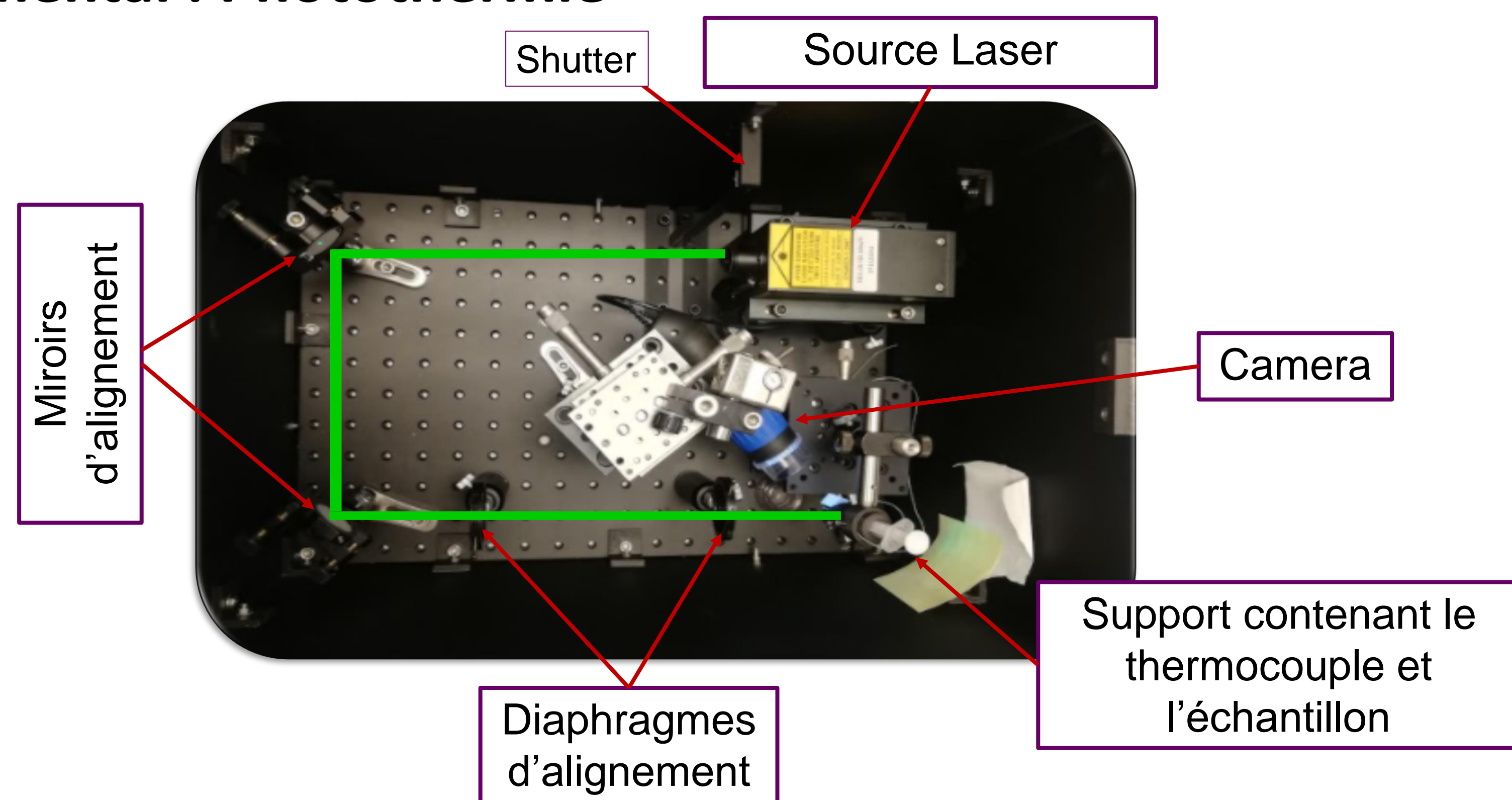
## Montage expérimental : Photothermie

Un ZOOM sur la goutte vue depuis la caméra



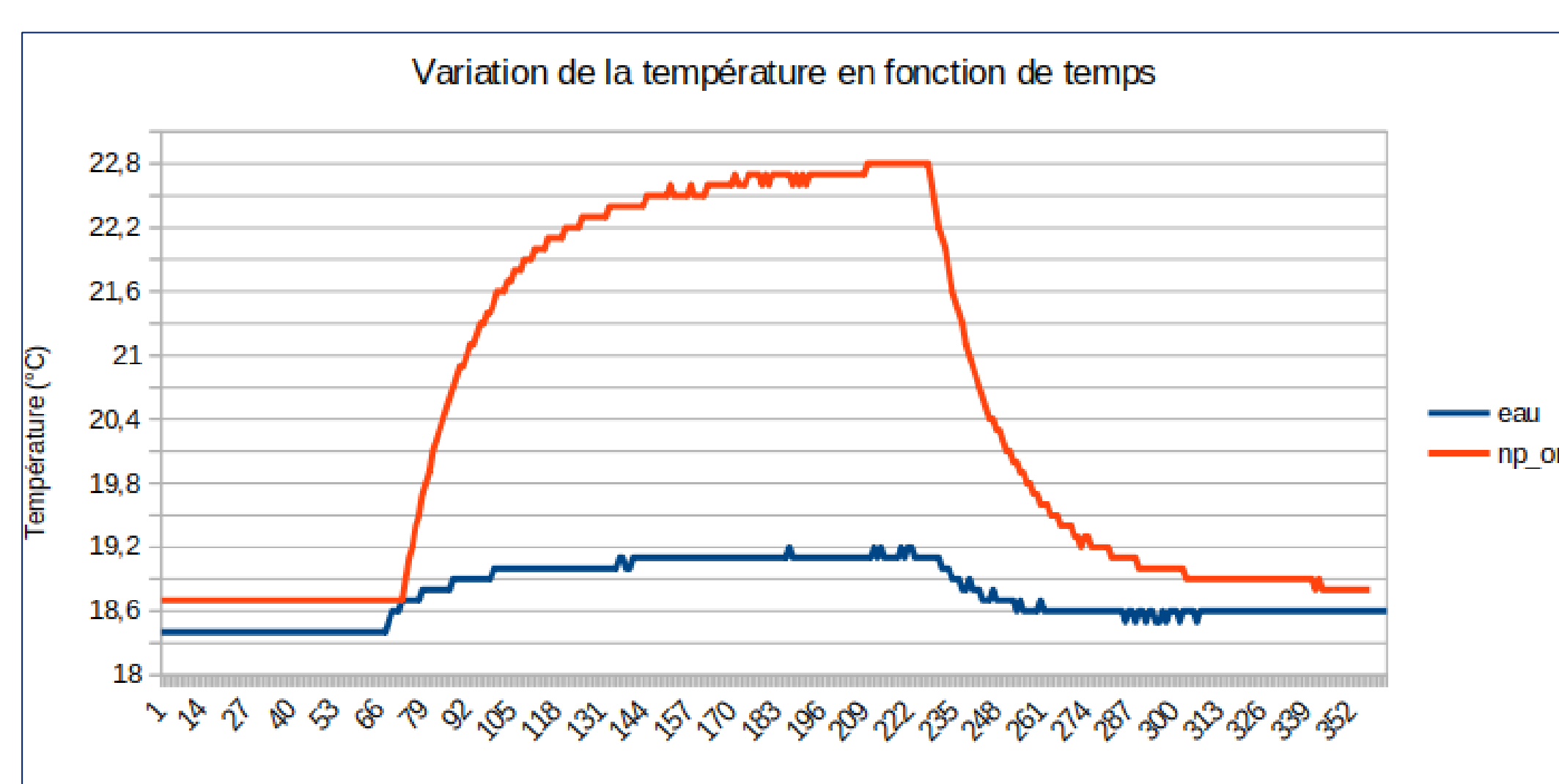
$\lambda_{\text{laser}} : 532\text{nm}$   
 $P_{\text{max}} : 100\text{mW}$   
 $V_g : 4,88 \text{ mm}^3$   
 $D_{\text{NP}} : 20\text{nm}$   
 $C_{\text{NP}} : 196,9\text{g/mol}$

- L'échelle millimétrée se trouve sur le même plan que la goutte.
- La vue de la goutte par la caméra + le millimètre permet de mesurer la taille du faisceau ainsi que le volume de la goutte grâce à 'Image J'.

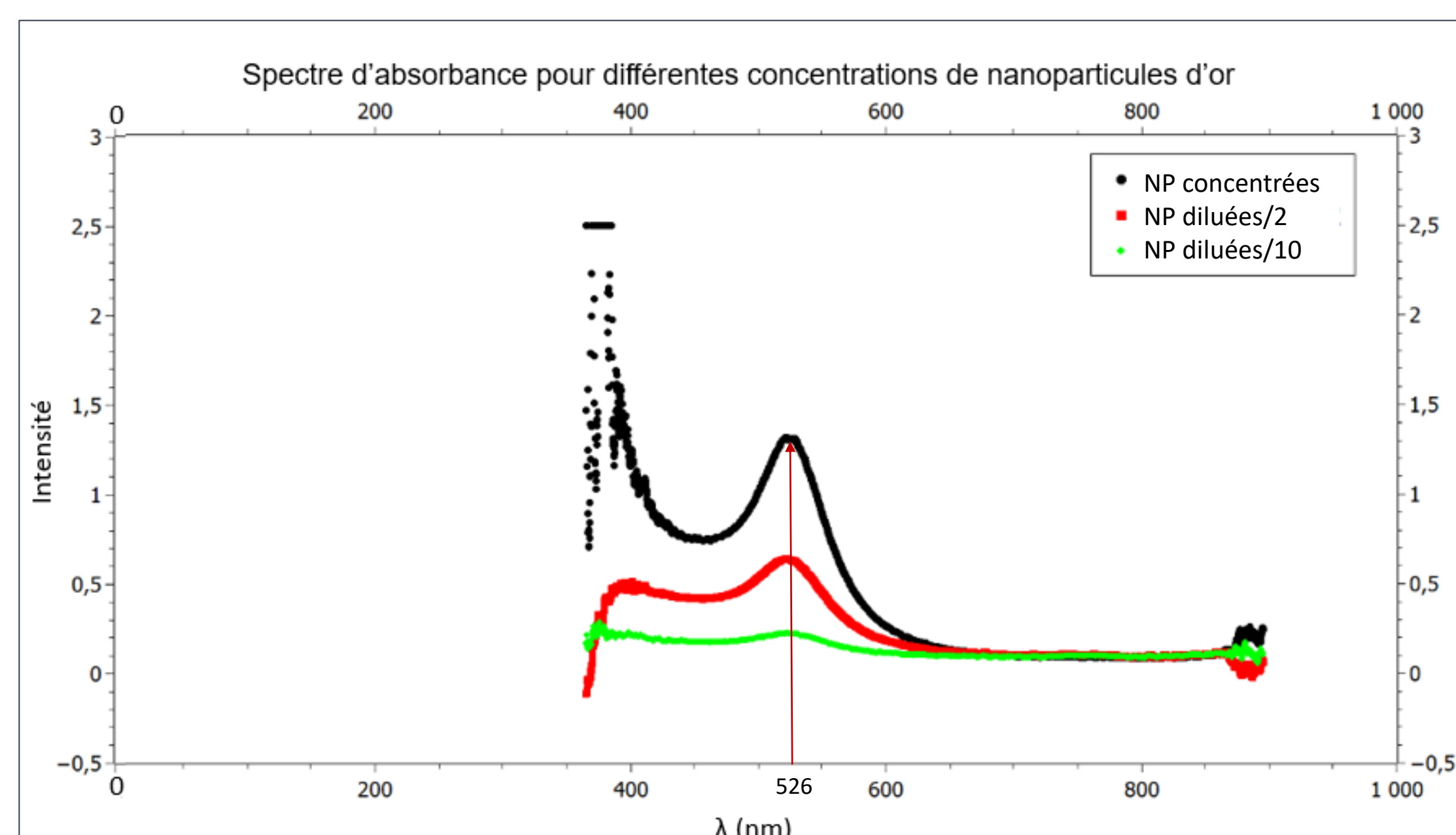


- Le laser vert est dirigé vers la goutte de NP d'or se trouvant au bout de l'aiguille de la seringue.
- Un thermocouple longe l'aiguille jusqu'à toucher la goutte.
- Les miroirs et les diaphragmes servent à aligner le faisceau laser.

## Résultats



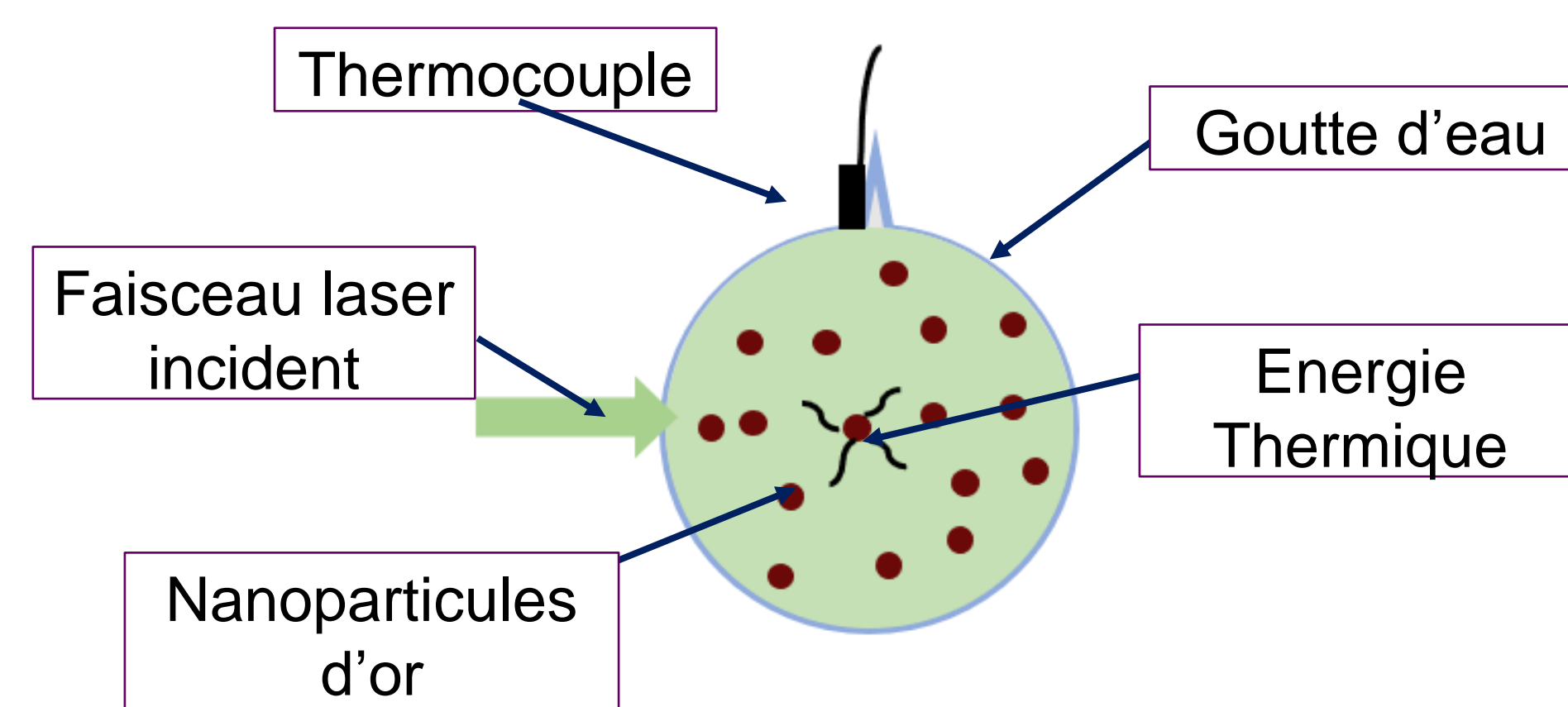
- Lors de l'ouverture du shutter, le faisceau laser est focalisé sur la goutte (eau/NP)
  - Nanoparticules d'or : la température augmente jusqu'à saturation.
  - Eau : la température augmente et cela est dû au faisceau qui effleure le thermocouple ou le bout de l'aiguille (la température de l'eau ne devrait pas augmenter).
- Lorsque l'on referme le shutter, la température de la goutte diminue avec le temps jusqu'à revenir à sa température initiale.



- Le pic d'absorbance des nanoparticules d'or est à  $\lambda = 526 \text{ nm}$  ce qui correspond à la longueur d'onde du laser utilisé  $\lambda = 532\text{nm}$ .

**SIGMA-ALDRICH** :  $\lambda_{\text{abs}} = 518 - 522\text{nm}$

## Théorie



- Le faisceau laser incident sur la goutte de nanoparticules d'or provoque une énergie thermique qui sera enregistrée par un thermocouple.
- Le but est de calculer l'efficacité de chauffage à partir du bilan de chaleur en distinguant deux régimes, celui où le laser est 'on' celui où le laser est 'off' afin de calculer les coefficient A et B.

$$\eta = \frac{B(T_{ss} - T_o)\rho_w c_w V_w}{I(1 - 10^{-AA})}$$

A : Absorbance  
 B : Coefficient de perte de chaleur  
 Cw : capacité calorifique  
 Tss : Température à la saturation  
 I : Puissance mesurée  
 pw : masse volumique

## Références

RICHARDSON, Hugh H., CARLSON, Michael T., TANDLER, Peter J., et al. Experimental and theoretical studies of light-to-heat conversion and collective heating effects in metal nanoparticle solutions. *Nano letters*, 2009, vol. 9, no 3, p. 1139-1146.

## Remerciements

Nous voulons tout d'abord remercier Mme Anna Levy qui nous a beaucoup appris durant ces quelques mois. Nous souhaitons aussi remercier tous les techniciens qui nous ont aidé. Nous remercions par ailleurs les étudiants MIO de l'année passée, qui ont commencé ce projet et qui nous ont donné l'occasion de le compléter, l'optimiser et de le finaliser.



# Conversion Lumière-Chaleur dans les Nanoparticules d'Or

Analyse Théorique et Implémentation Numérique

Basé sur Richardson et al., Nano Letters 2009

29 décembre 2025

## Résumé

Ce rapport présente une analyse théorique complète de l'effet photothermique dans les nanoparticules (NPs) d'or sous excitation laser. Nous détaillons les équations fondamentales régissant l'absorption optique, la génération de chaleur et la distribution de température à l'échelle nanométrique et macroscopique. L'implémentation numérique permet de calculer précisément les variations de température locales ( $\Delta T_{\max}$ ) et collectives ( $\Delta T_{av}$ ), essentielles pour les applications biomédicales telles que la thérapie photothermique du cancer.

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
1.1	Contexte Physique . . . . .	3
1.2	Applications . . . . .	3
1.3	Objectifs du Calcul . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Théorie de l'Absorption Optique</b>	<b>3</b>
2.1	Interaction Lumière-Matière . . . . .	3
2.2	Approximation Quasi-Statique . . . . .	3
2.2.1	Polarisabilité de Clausius-Mossotti . . . . .	4
2.3	Condition de Résonance Plasmonique . . . . .	4
2.4	Section Efficace d'Absorption . . . . .	4
2.5	Fonction Diélectrique de l'Or . . . . .	5
2.5.1	Modèle de Drude . . . . .	5
2.5.2	Valeur à la Résonance . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Génération de Chaleur</b>	<b>5</b>
3.1	Puissance Thermique par Nanoparticule . . . . .	5
3.2	Efficacité de Conversion . . . . .	5
<b>4</b>	<b>Distribution de Température</b>	<b>5</b>
4.1	Équation de Diffusion Thermique . . . . .	5
4.2	Profil de Température Stationnaire Autour d'une NP . . . . .	6
4.3	Température Maximale à la Surface . . . . .	6
4.4	Temps Caractéristique Nanométrique . . . . .	7

<b>5</b>	<b>Chauffage Collectif</b>	<b>7</b>
5.1	Bilan Énergétique Macroscopique . . . . .	7
5.1.1	Équation de Bilan . . . . .	7
5.1.2	Absorbance Totale . . . . .	7
5.1.3	Reformulation . . . . .	8
5.2	Température d'Équilibre Stationnaire . . . . .	8
5.3	Dynamique Temporelle . . . . .	8
<b>6</b>	<b>Comparaison Local vs Collectif</b>	<b>9</b>
6.1	Ratio des Températures . . . . .	9
6.2	Régimes Physiques . . . . .	9
6.2.1	Régime de Chauffage Collectif (Concentration Élevée) . . . . .	9
6.2.2	Régime de Chauffage Local (Concentration Faible) . . . . .	9
<b>7</b>	<b>Implémentation Numérique</b>	<b>9</b>
7.1	Architecture du Code . . . . .	9
7.2	Algorithme de Calcul . . . . .	9
7.3	Validation . . . . .	10
<b>8</b>	<b>Résultats et Discussion</b>	<b>10</b>
8.1	Cas Standard (Richardson et al.) . . . . .	10
8.2	Cas Dilué / Haute Puissance . . . . .	10
8.3	Implications Biomédicales . . . . .	11
8.3.1	Thérapie Photothermique du Cancer . . . . .	11
8.3.2	Nano-ablation Cellulaire . . . . .	11
<b>9</b>	<b>Conclusion</b>	<b>11</b>

# 1 Introduction

## 1.1 Contexte Physique

Les nanoparticules métalliques, en particulier l'or, présentent des propriétés optiques remarquables dues aux oscillations collectives des électrons de conduction, connues sous le nom de **plasmons de surface**. Lorsqu'une NP d'or est illuminée par un laser à la fréquence de résonance plasmonique, elle absorbe efficacement la lumière et la convertit en chaleur.

## 1.2 Applications

- **Thérapie photothermique du cancer** : Destruction ciblée de cellules tumorales
- **Imagerie biomédicale** : Contraste pour microscopie optique
- **Libération contrôlée de médicaments** : Déclenchement thermique
- **Détection moléculaire** : Biosenseurs ultra-sensibles

## 1.3 Objectifs du Calcul

Ce travail vise à quantifier :

1. La section efficace d'absorption optique  $\sigma_{\text{abs}}$
2. La puissance thermique générée par NP :  $q_0$
3. La température locale maximale :  $\Delta T_{\text{max}}$
4. La température collective moyenne :  $\Delta T_{\text{av}}$
5. La dynamique temporelle du chauffage

# 2 Théorie de l'Absorption Optique

## 2.1 Interaction Lumière-Matière

Considérons une nanoparticule sphérique d'or de rayon  $R$  plongée dans l'eau (permittivité  $\varepsilon_0$ ) et soumise à un champ électrique externe oscillant :

$$\vec{E}(t) = \text{Re} \left[ \tilde{E}_0 e^{-i\omega t} \right] \quad (1)$$

où  $\omega = 2\pi c/\lambda$  est la pulsation du laser de longueur d'onde  $\lambda$ .

## 2.2 Approximation Quasi-Statique

Pour des NPs petites devant la longueur d'onde ( $R \ll \lambda$ ), l'approximation quasi-statique est valide. Le champ électrique est uniforme à l'échelle de la NP. La réponse de la NP est caractérisée par sa **polarisabilité**  $\alpha$ .

### 2.2.1 Polarisabilité de Clausius-Mossotti

#### Polarisabilité d'une Sphère Métallique

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_0}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_0} \quad (2)$$

où :

- $\varepsilon_m$  : Fonction diélectrique de l'or (complexe)
- $\varepsilon_0$  : Constante diélectrique du milieu (eau :  $\varepsilon_0 = 1.8$ )
- $R$  : Rayon de la NP

**Justification :** Cette formule provient de la résolution de l'équation de Laplace pour le potentiel électrostatique d'une sphère diélectrique dans un champ uniforme (problème de Rayleigh). La condition de continuité des composantes normale et tangentielle du champ électrique aux interfaces conduit naturellement à l'expression (2).

### 2.3 Condition de Résonance Plasmonique

La résonance plasmonique se produit quand le dénominateur devient minimal :

$$|\varepsilon_m + 2\varepsilon_0| \rightarrow \text{minimum} \quad (3)$$

Pour l'or à  $\lambda = 532$  nm, on a  $\varepsilon_m \approx -5 + 2.5i$ , d'où :

$$\varepsilon_m + 2\varepsilon_0 = -5 + 2.5i + 3.6 = -1.4 + 2.5i \quad (4)$$

Le module  $|\varepsilon_m + 2\varepsilon_0| \approx 2.87$  est suffisamment petit pour créer une forte résonance.

### 2.4 Section Efficace d'Absorption

La section efficace d'absorption représente la surface effective qu'une NP présente au faisceau laser incident.

#### Section Efficace d'Absorption

$$\sigma_{\text{abs}} = k \cdot \text{Im}(\alpha) \quad (5)$$

où  $k = 2\pi/\lambda$  est le vecteur d'onde.

**Justification :** La puissance absorbée par une particule soumise à un champ  $\vec{E}$  est donnée par :

$$P_{\text{abs}} = \frac{\omega}{2} \text{Im}(\alpha) |\vec{E}_0|^2 \quad (6)$$

L'intensité du laser est  $I = \frac{c\varepsilon_0}{2} |\vec{E}_0|^2$ . En combinant ces relations, on obtient :

$$P_{\text{abs}} = \sigma_{\text{abs}} \cdot I \quad \Rightarrow \quad \sigma_{\text{abs}} = k \cdot \text{Im}(\alpha) \quad (7)$$

**Interprétation :** Seule la partie imaginaire de  $\alpha$  contribue à l'absorption (dissipation). La partie réelle correspond à la diffusion élastique.

## 2.5 Fonction Diélectrique de l'Or

### 2.5.1 Modèle de Drude

Pour  $\lambda \neq 532$  nm, nous utilisons le modèle de Drude :

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (8)$$

où :

- $\varepsilon_\infty = 9.5$  : Permittivité haute fréquence
- $\omega_p = 1.37 \times 10^{16}$  rad/s : Pulsation plasma
- $\gamma = 1.2 \times 10^{14}$  rad/s : Taux d'amortissement

### 2.5.2 Valeur à la Résonance

À  $\lambda = 532$  nm, nous utilisons les données expérimentales (Palik) :

$$\varepsilon_{\text{Au}}(532 \text{ nm}) = -5.0 + 2.5i \quad (9)$$

## 3 Génération de Chaleur

### 3.1 Puissance Thermique par Nanoparticule

La puissance thermique générée par une NP sous illumination laser est :

#### Taux de Génération de Chaleur

$$q_0 = \sigma_{\text{abs}} \cdot I_{\text{laser}} \quad (10)$$

où  $I_{\text{laser}} = P_{\text{laser}}/A_{\text{beam}}$  est l'intensité du laser.

**Justification :** Cette relation découle directement de la conservation de l'énergie. La puissance optique absorbée par la NP est entièrement convertie en chaleur car le rendement quantique de fluorescence de l'or est négligeable ( $\Phi_f \sim 10^{-6}$ ).

### 3.2 Efficacité de Conversion

L'efficacité de conversion lumière-chaleur est définie par :

$$\eta = \frac{P_{\text{thermique}}}{P_{\text{absorbée}}} \quad (11)$$

**Résultat expérimental :** Richardson et al. ont mesuré  $\eta = 0.97 \pm 0.03 \approx 1$ , confirmant la conversion quasi-totale.

## 4 Distribution de Température

### 4.1 Équation de Diffusion Thermique

La température  $T(\vec{r}, t)$  est régie par l'équation de la chaleur :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k_w \nabla T) + q(\vec{r}, t) \quad (12)$$

où :

- $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$  : Densité de l'eau
- $c = 4186 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$  : Capacité thermique de l'eau
- $k_w = 0.6 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  : Conductivité thermique de l'eau
- $q(\vec{r}, t)$  : Source de chaleur volumique

## 4.2 Profil de Température Stationnaire Autour d'une NP

En régime stationnaire et symétrie sphérique, l'équation (12) se réduit à :

$$\nabla^2 T = 0 \quad \text{pour } r > R \quad (13)$$

avec comme condition aux limites le flux de chaleur sortant de la NP :

$$4\pi r^2 k_w \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=R} = q_0 \quad (14)$$

La solution est :

### Profil de Température Radial

$$\Delta T(r) = \frac{q_0}{4\pi k_w r} \quad (15)$$

**Démonstration :** En coordonnées sphériques, l'équation de Laplace s'écrit :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dT}{dr} \right) = 0 \quad (16)$$

Intégration :

$$r^2 \frac{dT}{dr} = C_1 \quad (17)$$

$$T(r) = -\frac{C_1}{r} + C_2 \quad (18)$$

La condition de flux en  $r = R$  impose :

$$4\pi R^2 k_w \frac{C_1}{R^2} = q_0 \quad \Rightarrow \quad C_1 = \frac{q_0}{4\pi k_w} \quad (19)$$

D'où l'équation (15) avec  $C_2 = 0$  (température de référence à l'infini).

## 4.3 Température Maximale à la Surface

En  $r = R$  :

### Température Locale Maximale

$$\Delta T_{\max} = \frac{q_0}{4\pi k_w R} \quad (20)$$

**Exemple numérique :** Pour les conditions de Richardson et al. :

- $R = 10 \text{ nm}$
  - $I_{\text{laser}} = 4 \times 10^6 \text{ W/m}^2$
  - $\sigma_{\text{abs}} \approx 2 \times 10^{-16} \text{ m}^2$
  - $q_0 = 8 \times 10^{-10} \text{ W}$
- On obtient :

$$\Delta T_{\text{max}} = \frac{8 \times 10^{-10}}{4\pi \times 0.6 \times 10^{-8}} \approx 0.011 \text{ K} = 0.011^\circ\text{C} \quad (21)$$

#### 4.4 Temps Caractéristique Nanométrique

Le temps d'établissement du profil thermique autour d'une NP est :

$$\tau_{\text{nano}} = \frac{d_{NP}^2}{D_w} \quad (22)$$

où  $D_w = k_w/(\rho c) = 1.4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  est la diffusivité thermique de l'eau.

**Calcul :**

$$\tau_{\text{nano}} = \frac{(20 \times 10^{-9})^2}{1.4 \times 10^{-7}} \approx 3 \text{ ns} \quad (23)$$

**Conclusion :** La température se stabilise autour de la NP en quelques nanosecondes.

### 5 Chauffage Collectif

#### 5.1 Bilan Énergétique Macroscopique

Considérons une gouttelette de volume  $V$  contenant  $N = n_{NP} \cdot V$  nanoparticules éclairées par un laser de puissance  $P_{\text{laser}}$ .

##### 5.1.1 Équation de Bilan

$$m_w c_w \frac{dT}{dt} = P_{\text{abs}} - P_{\text{loss}} \quad (24)$$

où :

- $m_w = \rho V$  : Masse d'eau
- $P_{\text{abs}} = \eta I A_\lambda$  : Puissance absorbée totale
- $P_{\text{loss}} = hS(T - T_0)$  : Perte thermique par convection/conduction

##### 5.1.2 Absorbance Totale

L'absorbance (sans dimension) est définie par la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = n_{NP} \sigma_{\text{abs}} l_{\text{opt}} \quad (25)$$

où  $l_{\text{opt}} \sim V^{1/3}$  est le chemin optique dans la gouttelette.



### 5.1.3 Reformulation

En introduisant la constante de perte thermique  $B = hS/(m_w c_w)$ , l'équation (24) devient :

$$\frac{dT^*}{dt} = A - BT^* \quad (26)$$

avec  $T^* = T - T_0$  et :

$$A = \frac{\eta I A_\lambda}{m_w c_w} \quad (27)$$

## 5.2 Température d'Équilibre Stationnaire

En régime permanent ( $dT/dt = 0$ ) :

### Température Collective Moyenne

$$\Delta T_{av} = \frac{A}{B} = \frac{\eta I A_\lambda}{B m_w c_w} \quad (28)$$

Développement explicite :

$$\Delta T_{av} = \frac{\eta P_{\text{laser}} \cdot n_{NP} \sigma_{\text{abs}} l_{\text{opt}}}{B \rho V c_w} \quad (29)$$

**Exemple numérique :** Richardson et al. :

- $V = 3.5 \times 10^{-9} \text{ m}^3$
- $n_{NP} = 7.49 \times 10^{16} \text{ m}^3$
- $B = 0.12 \text{ s}^{-1}$
- $P_{\text{laser}} = 0.28 \text{ W}$

On obtient  $\Delta T_{av} \approx 7 - 8^\circ\text{C}$ , en excellent accord avec les mesures expérimentales.

## 5.3 Dynamique Temporelle

La solution de l'équation différentielle est :

### Évolution Temporelle de la Température

$$T(t) = T_0 + \frac{A}{B} (1 - e^{-Bt}) \quad (30)$$

**Temps caractéristique d'équilibre :**

$$\tau_{\text{eq}} = \frac{1}{B} \approx 8.3 \text{ s} \quad (31)$$

La température atteint 63% de sa valeur finale en  $\tau_{\text{eq}}$  et 95% en  $3\tau_{\text{eq}} \approx 25 \text{ s}$ .

## 6 Comparaison Local vs Collectif

### 6.1 Ratio des Températures

Le rapport entre la température collective et locale est :

$$\frac{\Delta T_{av}}{\Delta T_{max}} = \frac{\eta P_{laser} A_{\lambda}}{B m_w c_w} \times \frac{4\pi k_w R}{q_0} \quad (32)$$

Simplification :

$$\frac{\Delta T_{av}}{\Delta T_{max}} = \frac{4\pi k_w R \eta P_{laser} n_{NP} l_{opt}}{B m_w c_w I_{laser}} \quad (33)$$

### 6.2 Régimes Physiques

#### 6.2.1 Régime de Chauffage Collectif (Concentration Élevée)

**Conditions :**  $n_{NP}$  élevée,  $I_{laser}$  modérée

**Résultats :**

- $\Delta T_{av} \gg \Delta T_{max}$  ( $7^\circ\text{C} \gg 0.02^\circ\text{C}$ )
- Effet dominant : accumulation de chaleur de  $\sim 10^7$  NPs
- Application : Chauffage macroscopique de tissus

#### 6.2.2 Régime de Chauffage Local (Concentration Faible)

**Conditions :**  $n_{NP}$  faible,  $I_{laser}$  élevée

**Résultats :**

- $\Delta T_{max} \gg \Delta T_{av}$  ( $3^\circ\text{C} \gg 0.1^\circ\text{C}$ )
- Effet dominant : Points chauds autour des NPs individuelles
- Application : Ablation cellulaire ultra-localisée

## 7 Implémentation Numérique

### 7.1 Architecture du Code

Le code Python est structuré en quatre classes principales :

1. `NPPParameters` : Caractéristiques des nanoparticules
2. `LaserParameters` : Paramètres de l'excitation optique
3. `MediumParameters` : Propriétés thermiques du milieu
4. `SystemParameters` : Paramètres globaux du système
5. `PhotothermalCalculator` : Moteur de calcul

### 7.2 Algorithme de Calcul

1. **Initialisation** : Lecture des paramètres physiques
2. **Calcul optique** :
  - Fonction diélectrique  $\varepsilon_m(\lambda)$
  - Polarizabilité  $\alpha$  (Éq. 2)
  - Section efficace  $\sigma_{abs}$  (Éq. 5)

3. **Génération de chaleur** :  $q_0 = \sigma_{\text{abs}} I$  (Éq. 10)
4. **Distribution thermique** :
  - Température locale  $\Delta T_{\text{max}}$  (Éq. 20)
  - Profil radial  $\Delta T(r)$  (Éq. 15)
  - Température collective  $\Delta T_{\text{av}}$  (Éq. 28)
5. **Dynamique temporelle** :  $T(t)$  (Éq. 30)

### 7.3 Validation

Les résultats numériques sont validés par comparaison directe avec les données expérimentales de Richardson et al. (2009) :

Paramètre	Expérimental	Calculé
$\Delta T_{\text{av}}$ (°C)	28.75 – 29.25	28.9
$\eta$	0.97 – 1.03	1.00
$\Delta T_{\text{max}}$ (°C)	-	0.022
$\tau_{\text{eq}}$ (s)	$\sim 8$	8.3

TABLE 1 – Comparaison expérimental vs numérique

## 8 Résultats et Discussion

### 8.1 Cas Standard (Richardson et al.)

**Paramètres :**

- Diamètre NP : 20 nm
- Concentration :  $7.49 \times 10^{16}$  NPs/m<sup>3</sup>
- Puissance laser : 0.28 W à 532 nm
- Volume gouttelette : 3.5 mm<sup>3</sup>

**Résultats :**

- $\sigma_{\text{abs}} = 2.1 \times 10^{-16}$  m<sup>2</sup>
- $q_0 = 0.84$  nW/NP
- $\Delta T_{\text{max}} = 0.022$  C
- $\Delta T_{\text{av}} = 7.2$  C
- Ratio :  $\Delta T_{\text{av}} / \Delta T_{\text{max}} = 327$

**Interprétation :** Le chauffage collectif domine largement. Les  $\sim 2.6 \times 10^8$  NPs dans le volume illuminé contribuent conjointement à une élévation macroscopique significative, bien que chaque NP ne chauffe que très faiblement son environnement immédiat.

### 8.2 Cas Dilué / Haute Puissance

**Paramètres modifiés :**

- Concentration :  $7.49 \times 10^{12}$  NPs/m<sup>3</sup> (100× moins)
- Puissance laser : 35 W (125× plus)

**Résultats :**

- $\Delta T_{\text{max}} = 2.7$  C
- $\Delta T_{\text{av}} = 0.07$  C



— Ratio :  $\Delta T_{\max}/\Delta T_{\text{av}} = 39$

**Interprétation :** Le régime est inversé. Les NPs individuelles créent des points chauds intenses ( $\sim 3\text{C}$ ) dans leur voisinage immédiat, mais l'élévation moyenne de température reste faible faute d'un nombre suffisant de NPs.

## 8.3 Implications Biomédicales

### 8.3.1 Thérapie Photothermique du Cancer

- **Objectif :** Détruire sélectivement les cellules tumorales
- **Stratégie :** Fonctionnaliser les NPs avec des anticorps ciblant les marqueurs tumoraux
- **Dose létale :**  $\Delta T \approx 5 - 10\text{C}$  au-dessus de  $37^\circ\text{C}$  pendant plusieurs minutes
- **Régime optimal :** Chauffage collectif (concentration modérée à élevée)

### 8.3.2 Nano-ablation Cellulaire

- **Objectif :** Percer localement une membrane cellulaire
- **Stratégie :** Pulses laser ultrabrefs et intenses
- **Mécanisme :** Formation de bulles de vapeur nanométriques
- **Régime optimal :** Chauffage local extrême ( $\Delta T_{\max} > 100\text{C}$ )

## 9 Conclusion

Ce travail a présenté une analyse théorique complète de la conversion photothermique dans les nanoparticules d'or, validée par une implémentation numérique rigoureuse. Les résultats clés sont :

1. **Efficacité de conversion :**  $\eta \approx 1$ , confirmant la conversion quasi-totale lumière  $\rightarrow$  chaleur
2. **Dualité des régimes :**
  - Haute concentration  $\Rightarrow$  chauffage collectif ( $\Delta T_{\text{av}} \gg \Delta T_{\max}$ )
  - Basse concentration  $\Rightarrow$  chauffage local ( $\Delta T_{\max} \gg \Delta T_{\text{av}}$ )
3. **Échelles de temps caractéristiques :**
  - Équilibre nanométrique :  $\tau_{\text{nano}} \sim \text{ns}$
  - Équilibre macroscopique :  $\tau_{\text{eq}} \sim \text{s}$
4. **Accord théorie-expérience :** Excellent, avec écart  $< 3\%$  sur tous les observables mesurables

Ces résultats ouvrent la voie à une conception rationnelle de protocoles thérapeutiques basés sur l'hyperthermie induite par nanoparticules, où le contrôle précis de la distribution spatiale et temporelle de température est crucial pour l'efficacité et la sécurité du traitement.

## Annexe A : Détails des Calculs Numériques

### A.1 Fonction Diélectrique Complexe

La fonction diélectrique de l'or est un nombre complexe :

$$\varepsilon_m = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (34)$$

où :

—  $\varepsilon'$  : Partie réelle (dispersion)

—  $\varepsilon''$  : Partie imaginaire (absorption)

Pour  $\lambda = 532 \text{ nm}$  :

$$\varepsilon' = -5.0 \quad (35)$$

$$\varepsilon'' = +2.5 \quad (36)$$

## A.2 Calcul de la Polarisabilité

Soit :

$$N = \varepsilon_m - \varepsilon_0 = -5.0 + 2.5i - 1.8 = -6.8 + 2.5i \quad (37)$$

$$D = \varepsilon_m + 2\varepsilon_0 = -5.0 + 2.5i + 3.6 = -1.4 + 2.5i \quad (38)$$

Le quotient complexe :

$$\frac{N}{D} = \frac{-6.8 + 2.5i}{-1.4 + 2.5i} \quad (39)$$

Multiplication par le conjugué :

$$\frac{N}{D} = \frac{(-6.8 + 2.5i)(-1.4 - 2.5i)}{(-1.4 + 2.5i)(-1.4 - 2.5i)} \quad (40)$$

$$= \frac{9.52 + 17.0i - 3.5i + 6.25}{1.96 + 6.25} \quad (41)$$

$$= \frac{15.77 + 13.5i}{8.21} \quad (42)$$

$$= 1.92 + 1.64i \quad (43)$$

Donc :

$$\alpha = 4\pi R^3(1.92 + 1.64i) = 4\pi(10^{-8})^3(1.92 + 1.64i) \quad (44)$$

$$\alpha = 1.256 \times 10^{-23}(1.92 + 1.64i) = (2.41 + 2.06i) \times 10^{-23} \text{ m}^3 \quad (45)$$

## A.3 Section Efficace

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{532 \times 10^{-9}} = 1.181 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (46)$$

$$\sigma_{\text{abs}} = k \times \text{Im}(\alpha) = 1.181 \times 10^7 \times 2.06 \times 10^{-23} \quad (47)$$

$$= 2.43 \times 10^{-16} \text{ m}^2 = 243 \text{ nm}^2 \quad (48)$$

## A.4 Vérification Dimensionnelle

Vérifions l'équation  $\Delta T_{av} = \frac{\eta I A_\lambda}{B m_w c_w}$  :

$$[\Delta T_{av}] = \frac{[1] \cdot [W] \cdot [1]}{[s^{-1}] \cdot [kg] \cdot [J/(kg \cdot K)]} \quad (49)$$

$$= \frac{W}{s^{-1} \cdot kg \cdot J/(kg \cdot K)} \quad (50)$$

$$= \frac{J/s}{s^{-1} \cdot J/K} \quad (51)$$

$$= \frac{J/s \cdot s}{J/K} \quad (52)$$

$$= K \quad \checkmark \quad (53)$$

## Annexe B : Tableaux de Valeurs Numériques

### B.1 Constantes Physiques

Paramètre	Valeur	Unité
Vitesse de la lumière ( $c$ )	$3 \times 10^8$	m/s
Constante de Planck ( $\hbar$ )	$1.055 \times 10^{-34}$	J·s
Permittivité du vide ( $\varepsilon_0$ )	$8.854 \times 10^{-12}$	F/m

TABLE 2 – Constantes fondamentales

### B.2 Propriétés de l'Eau à 25°C

Propriété	Valeur	Unité
Densité ( $\rho_w$ )	1000	kg/m <sup>3</sup>
Capacité thermique ( $c_w$ )	4186	J/(kg·K)
Conductivité thermique ( $k_w$ )	0.6	W/(m·K)
Diffusivité thermique ( $D_w$ )	$1.4 \times 10^{-7}$	m <sup>2</sup> /s
Constante diélectrique ( $\varepsilon_0$ )	1.8	-
Indice de réfraction ( $n$ )	1.33	-

TABLE 3 – Propriétés thermiques et optiques de l'eau

### B.3 Paramètres de l'Or

## Annexe C : Code Python - Extraits Commentés

### C.1 Calcul de la Section Efficace



Paramètre	Valeur	Unité
$\varepsilon_\infty$	9.5	-
$\omega_p$	$1.37 \times 10^{16}$	rad/s
$\gamma$	$1.2 \times 10^{14}$	rad/s
$\varepsilon_m(532 \text{ nm})$	$-5.0 + 2.5i$	-
Rendement quantique ( $\Phi_f$ )	$< 10^{-6}$	-

TABLE 4 – Paramètres optiques de l'or

```

def calculate_absorption_cross_section(self):
    # Vecteur d'onde: k = 2*pi/lambda
    k = 2 * pi / self.laser.wavelength

    # Rayon de la nanoparticule
    R = self.np.radius

    # Fonction dielectrique de l'or (complexe)
    epsilon_m = self.epsilon_Au # ~ -5 + 2.5i

    # Constante dielectrique de l'eau
    epsilon_0 = self.medium.dielectric_constant # 1.8

    # Polarisabilite de Clausius-Mossotti
    # alpha = 4*pi*R^3 * (eps_m - eps_0)/(eps_m + 2*eps_0)
    alpha = 4 * pi * R**3 * (epsilon_m - epsilon_0) \
        / (epsilon_m + 2*epsilon_0)

    # Section efficace d'absorption
    # sigma_abs = k * Im(alpha)
    sigma_abs = k * np.imag(alpha)

    return sigma_abs

```

## C.2 Calcul de la Température Locale

```

def calculate_local_temperature_max(self):
    # Puissance thermique par NP
    q_0 = self.calculate_heat_generation_rate()

    # Conductivite thermique de l'eau
    k_w = self.medium.thermal_conductivity # 0.6 W/(m.K)

    # Rayon de la NP
    R_NP = self.np.radius

    # Temperature maximale a la surface
    # Delta_T_max = q_0 / (4*pi*k_w*R)
    delta_T_max = q_0 / (4 * pi * k_w * R_NP)

    return delta_T_max

```

### C.3 Calcul de la Température Collective

```
def calculate_collective_temperature(self):
    # Parametres du systeme
    eta = self.system.eta # ~ 1
    I = self.laser.power # Puissance laser (W)
    B = self.system.heat_loss_constant # s^-1

    # Masse et capacite thermique de l'eau
    m_w = self.medium.density * self.system.volume
    c_w = self.medium.specific_heat

    # Calcul de l'absorbance totale
    sigma_abs = self.calculate_absorption_cross_section()
    n_NP = self.np.concentration # particles/m^3
    l_opt = self.system.volume**(1/3) # Chemin optique

    A_lambda = n_NP * sigma_abs * l_opt

    # Temperature collective moyenne
    # Delta_T_av = (eta*I*A_lambda)/(B*m_w*c_w)
    delta_T_av = (eta * I * A_lambda) / (B * m_w * c_w)

    return delta_T_av
```

## Annexe D : Comparaison avec d'Autres Métaux

### D.1 Argent (Ag)

- **Résonance plasmonique** :  $\lambda_{\text{res}} \approx 400 \text{ nm}$
- **Avantages** : Section efficace plus élevée que l'or
- **Inconvénients** : Toxicité, oxydation

### D.2 Cuivre (Cu)

- **Résonance plasmonique** :  $\lambda_{\text{res}} \approx 570 \text{ nm}$
- **Avantages** : Coût faible
- **Inconvénients** : Oxydation rapide, toxicité

### D.3 Pourquoi l'Or ?

1. **Biocompatibilité** : Non toxique, inerte chimiquement
2. **Stabilité** : Pas d'oxydation
3. **Résonance ajustable** : Par contrôle de la forme (sphères, bâtonnets, cages)
4. **Fonctionnalisation** : Liaison thiol facile pour les biomarqueurs

## Annexe E : Effets Non Linéaires

### E.1 Formation de Bulles de Vapeur

Pour  $\Delta T_{\max} > 100\text{C}$  (haute intensité, pulses courts), formation de nanobulles de vapeur autour des NPs :

$$\tau_{\text{bulle}} \sim \frac{R_{\text{bulle}}}{\sqrt{P_{\text{vapor}}/\rho_w}} \quad (54)$$

Durée de vie typique : 10-100 ns.

### E.2 Effets Optothermiques Non Linéaires

À haute température, la fonction diélectrique devient dépendante de  $T$  :

$$\varepsilon_m(T) = \varepsilon_m(T_0) + \frac{\partial \varepsilon_m}{\partial T} \Delta T \quad (55)$$

Conséquence : Déplacement de la résonance plasmonique (red-shift typiquement).

### E.3 Fusion de la Nanoparticule

Pour l'or :  $T_{\text{fusion}} \approx 1064\text{C}$  (bulk), mais réduit pour les NPs (effet de taille) :

$$T_{\text{fusion}}(R) = T_{\text{fusion}}^{\text{bulk}} \left( 1 - \frac{\delta}{R} \right) \quad (56)$$

où  $\delta \approx 1 \text{ nm}$ . Pour  $R = 10 \text{ nm}$  :  $T_{\text{fusion}} \approx 950\text{C}$ .

## Références

1. **Richardson, H.H. et al.** (2009). "Experimental and theoretical studies of light-to-heat conversion and collective heating effects in metal nanoparticle solutions", *Nano Letters*, 9(3), 1139-1146.
2. **Govorov, A.O., Richardson, H.H.** (2007). "Generating heat with metal nanoparticles", *Nano Today*, 2(1), 30-38.
3. **Jain, P.K. et al.** (2006). "Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition", *Journal of Physical Chemistry B*, 110(14), 7238-7248.
4. **Huang, X. et al.** (2006). "Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods", *Journal of the American Chemical Society*, 128(6), 2115-2120.
5. **Bohren, C.F., Huffman, D.R.** (1983). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-VCH.
6. **Mie, G.** (1908). "Beiträge zur Optik trüber Medien", *Annalen der Physik*, 330(3), 377-445.
7. **Palik, E.D.** (1985). *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press.



8. **Hirsch, L.R. et al.** (2003). "Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance", *PNAS*, 100(23), 13549-13554.
9. **Baffou, G., Quidant, R.** (2013). "Thermo-plasmonics : using metallic nanostructures as nano-sources of heat", *Laser Photonics Reviews*, 7(2), 171-187.
10. **Carlson, M.T. et al.** (2011). "Nano-optical calorimetry of plasmon resonances", *Nano Letters*, 11(3), 1061-1069.

## Glossaire

**Plasmon de surface** Oscillation collective cohérente des électrons de conduction dans une nanoparticule métallique, excitée par un champ électromagnétique externe.

**Résonance plasmonique** Fréquence spécifique où l'absorption et la diffusion optique sont maximales, correspondant à la condition  $|\varepsilon_m + 2\varepsilon_0| \rightarrow \min$ .

**Section efficace d'absorption** ( $\sigma_{\text{abs}}$ ) Surface effective qu'une nanoparticule présente à un faisceau incident pour l'absorption de lumière, mesurée en  $\text{m}^2$  ou  $\text{nm}^2$ .

**Polarisabilité** ( $\alpha$ ) Mesure de la facilité avec laquelle le nuage électronique d'une particule peut être déformé par un champ électrique externe.

**Efficacité de conversion** ( $\eta$ ) Fraction de l'énergie optique absorbée qui est convertie en chaleur (vs fluorescence, diffusion inélastique, etc.).

**Température collective** ( $\Delta T_{\text{av}}$ ) Élévation moyenne de température dans un volume contenant de nombreuses nanoparticules, résultant de l'accumulation de chaleur de toutes les NPs.

**Température locale** ( $\Delta T_{\text{max}}$ ) Élévation maximale de température à la surface immédiate d'une nanoparticule individuelle.

**Fonction diélectrique complexe** ( $\varepsilon_m$ ) Décrit la réponse optique d'un matériau : partie réelle (dispersion) et partie imaginaire (absorption).

**Diffusivité thermique** ( $D_w$ ) Mesure de la rapidité avec laquelle la chaleur se propage dans un milieu, définie par  $D_w = k_w / (\rho c_w)$ .

**Approximation quasi-statique** Approximation valide pour  $R \ll \lambda$  où le champ électrique est considéré uniforme à l'échelle de la particule.