



Propriétés optiques et spectroscopie non-linéaire de nanoparticules individuelles

Hatim Baida

► To cite this version:

Hatim Baida. Propriétés optiques et spectroscopie non-linéaire de nanoparticules individuelles. Autre [cond-mat.other]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10108 . tel-00713129

HAL Id: tel-00713129

<https://theses.hal.science/tel-00713129>

Submitted on 29 Jun 2012

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

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

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

PHYSIQUE ET ASTROPHYSIQUE DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le : 02 juillet 2010

par

Hatim BAIDA

TITRE :

**PROPRIETES OPTIQUES ET SPECTROSCOPIE
NON-LINEAIRE DE NANOPARTICULES INDIVIDUELLES**

Directrice de thèse : Professeur Natalia Del Fatti

JURY :

M. Joël Bellessa :	Président
M ^{me} . Vlérie Halté :	Rapporteur
M. Yannick De Wilde :	Rapporteur
M ^{me} . Mona Treguer :	Examinatrice
M. Fabrice Vallée :	invité
M. Emmanuel Cottancin :	Co-directeur de thèse
M ^{me} . Natalia Del Fatti :	Directrice de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	M. A. Bonmartin
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur G. Annat
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. Simon
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J-F. Mornex
Secrétaire Général	M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. Etienne
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. Locher
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. Matillon
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. De Marchi
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. Fleury
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. Parrot
Département GEP	Directeur : M. N. Siauve
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. Akkouché
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. Goldman
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid
Département Physique	Directeur : Mme S. Fleck
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme le Professeur I. Daniel
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. Collignon
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. Guiderdoni
Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1	Directeur : M. P. Fournier
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. Pignault
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. Coulet
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J-C. Augros
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. R. Bernard

Remerciements :

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été effectués au Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM), unité mixte de recherche du centre national de la recherche scientifique et de l'université Claude Bernard Lyon 1.

La réussite d'un doctorat doit beaucoup à l'environnement scientifique et humain dans lequel il se déroule. Je souhaiterais ici remercier, sincèrement, toutes celles et tous ceux qui ont participé au bon déroulement de cette thèse.

Merci **Natalia Del Fatti**, qui a dirigé cette thèse dans la continuité de mon stage de master et sans qui ce travail n'aurait pas pu être mené. Sa grande disponibilité, son savoir scientifique et expérimental, ainsi que sa rigueur et esprit d'analyse m'ont permis d'acquérir des compétences dans plusieurs domaines.

Merci **Fabrice Vallée** de m'avoir donné la chance de travailler dans ton équipe, pour ton support, ta patience, tes idées et tes remarques judicieuses. Je n'oublierai jamais que j'ai eu la chance de rencontrer, discuter et travailler avec un homme de science comme toi.

Merci **Emmanuel Cottancin**, pour avoir co-dirigé ces travaux. Sa gentillesse, son enthousiasme et ses compétences m'ont vraiment aidé à avancer dans les travaux de recherche.

Merci **Valérie Halté** et **Yannick de Wilde** d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Merci également à **Mona Treguer** et **Joël Bellessa** d'avoir pris part au jury de soutenance.

La thèse est également un travail d'équipe, et à ce titre je tiens à remercier chaleureusement **Aurélien Crut** et **Paolo Maioli** pour leur aide lors de la rédaction de ce manuscrit et la préparation de mes auditions. La porte de leur bureau était toujours ouverte pour s'impliquer dans toutes questions expérimentales théoriques et calculs numériques. Un grand merci à **Dimitris Christofilos** pour son aide précieuse pendant six mois de ma thèse. Je

remercie très sincèrement **Pierre Billaud** et **Salem Marhaba** dont leur thèse a été le point de départ de celle-ci. De même, je témoigne de la reconnaissance à tous ceux qui sont passés dans l'équipe, dans le cadre de stages ou autres : **Vincent, Alice, Denis, Mattia, Anna, Yevgeniy, Maria-Fernanda...** Bonne chance à tous ceux qui continueront !

Je ne saurais oublier d'exprimer mes remerciements pour l'ensemble du **Lasim**, en particulier pour son directeur **Christian Bordas**, son secrétariat : **Aurélie, Chantal, Véronique**, son support technique : **Francisco, Sad, Xavier, Marc Barbaire, Marc Néri, Michel Kerleroux**. Je remercie les thésards du LASIM pour leur soutien. Je remercie **Nadia, Rami, Chawki, Cécilia, Meryam, Cyril, Mousaab, Zeinab et Nayla** pour leur aide. Un grand merci à Mahdi mon co-bureaux pour le soutien qu'il m'a apporté et surtout dans les derniers jours de thèse et je leur souhaite une bonne continuation.

Enfin, un grand merci à mes parents qui m'ont toujours soutenu : ce sont eux qui ont le plus contribué à ma réussite et je leur en suis extrêmement reconnaissant. Je tiens aussi à remercier mes sœurs (**Sohad, Rachida, Hassna, Bouchra, Khadija, wafae, Kawtar**) et mes frères (**Mohamed, Hamza**) qui m'ont encouragé sans cesse.

Et à toi lecteur bon courage pour cette lecture et merci de faire vivre mes travaux !

Table des matières.

Introduction.	5
Chapitre I : Propriétés électroniques et optiques de métaux nobles massifs et confinés.	13
Introduction.	15
I. Propriétés générales des métaux nobles à l'état massif.	15
I.1 Structure de bandes électronique.	16
I.2 Propriétés du réseau : les phonons.	19
II. Propriétés optiques des métaux massifs.	21
II.1 Contribution intrabande : le modèle de Drude.	22
II.1.1 Mécanismes de diffusion.	26
II.2 Contribution interbande à la fonction diélectrique	29
III. Propriétés optiques des métaux nobles confinés	31
III.1 Constante diélectrique intrabande :	32
III.1.1 Approche classique	32
III.1.2 Approche quantique (Kubo)	32
III.2 Réponse optique dans l'approximation quasi-statique.	35
III.2.1 Sphère.	35
III.2.2 Ellipsoïde.	41
III.2.3 Système Cœur-coquille.	44
III.3 Développements multipolaires.	47
III.3.1 Sphère (Théorie de Mie).	47
III.3.2 Sphéroïde.	51
III.4 Méthodes numériques.	52
III.4.1 Approximation des dipôles discrets (DDA, Discrete Dipole Approximation).	53

III.4.2	FEM (The Finite Element Method).....	55
IV.	Propriétés optiques non-linéaires : étude optique de la dynamique électronique dans un milieu métallique.....	56
IV.1	Système hors équilibre.....	57
IV.2	Evolution de la distribution électronique.....	58
IV.3	Propriétés optiques non-linéaires.....	59
	Conclusion.....	61
	Références.....	63
Chapitre II :	Techniques d'étude de nano-objets individuels	65
	Introduction.....	67
I.	Techniques d'étude optique d'un nano-objet individuel : état de l'art.....	69
I.1	La microscopie en champ sombre.....	70
I.2	La microscopie par réflexion totale	72
I.3	Technique photothermique.....	72
II.	Spectroscopie à modulation spatiale.....	74
II.1	Principe de la technique de spectroscopie à modulation spatiale (SMS).....	74
II.2	Préparation des échantillons.....	77
II.3	Montage expérimental.....	79
II.4	Sources lumineuses.....	80
II.4.1	Laser femtoseconde (Titane :Saphir).....	81
II.4.2	Supercontinuum.....	83
II.4.3	Lampe blanche.....	85
II.5	Détection d'une nanoparticule individuelle et calibration du système.....	88
III.	Corrélation entre la microscopie à modulation spatiale et la microscopie électronique... ..	96
III.1	Choix du support d'échantillon.....	96

III.2	Repérage sur une grille de microscopie.....	98
III.3	Nanoparticule quasi-sphérique d'or individuelle : corrélation avec l'image TEM.....	101
III.4	Nanotubes d'or : corrélation avec l'image SEM.....	103
IV.	Expérience Pompe – Sonde sur une nanoparticule unique.....	109
IV.1	Principe de la technique « pompe-sonde ».....	109
IV.2	Montage expérimental.....	111
IV.3	Mesure optiques et changement induit de la constante diélectrique.....	112
	Conclusion.....	114
	Références :	115
Chapitre III : Impact du confinement quantique sur la résonance plasmon de surface de nanoparticules d'argent individuelles		117
	Introduction.....	119
I.	Effet du paramètre de confinement gs et de la fonction diélectrique sur la largeur de la résonance de plasmon de surface de nanoparticules d'argent.....	122
II.	Nanoparticules d'argent dans une coquille de silice.....	124
II.1	Echantillons utilisés.....	124
II.2	Spectres d'ensemble.....	126
II.3	Elargissement inhomogène dans les spectres d'ensembles.....	127
II.4	Sélection des nanoparticules étudiées.....	128
III.	Spectres d'extinctions de nanoparticules Ag@SiO ₂ uniques.....	129
IV.	Détermination expérimentale de la valeur de gs	131
V.	Interactions électrons – phonons : impact du confinement.....	138
VI.	Modèles plus réalistes pour la largeur de la résonance plasmon de surface.....	140
	Conclusion.....	142
	Références :	143
Chapitre IV : Réponse non-linéaire ultrarapide d'un nanobâtonnet d'or		145

Introduction.....	147
I. Echantillons et propriétés optiques d'ensemble.....	149
II. Réponse linéaire d'un nanobâtonnet individuel.....	151
III. Réponse non-linéaire ultrarapide d'un nanobâtonnet d'or.....	156
References.....	172
Conclusion générale	177

Introduction.

Les propriétés physiques des solides homogènes ont été très largement étudiées et peuvent être décrites avec une approche de type "physique du solide" (milieu infini et périodicité cristalline pour les cristaux). Elles sont associées à des longueurs caractéristiques, de quelques angströms à quelques dizaines de nanomètres, comme par exemple le libre parcours moyen pour le mouvement électronique, la longueur d'écrantage ou de délocalisation de la charge ..., qui toutes, traduisent les contraintes intrinsèques que la structure ou la composition du matériau imposent aux électrons et aux vibrations du réseau. Lorsque la taille d'un objet est bien plus grande que ces longueurs, les conditions aux limites imposées par sa surface jouent un rôle négligeable. Ses propriétés physiques sont alors quasiment identiques à celles du matériau massif. En revanche, lorsque la taille d'un objet devient inférieure à l'une de ces longueurs, les conditions aux limites imposées par sa surface interviennent, et ses propriétés physiques sont modifiées par rapport à celle du milieu massif. Elles dépendent alors de la taille, de la forme et l'environnement de l'objet.

Pour les systèmes métalliques nanométriques (alcalins et métaux nobles), l'une des propriétés les plus spectaculaires induite par le confinement est la modification de leur réponse optique linéaire et non-linéaire par l'apparition de la résonance plasmon de surface. Elle résulte de l'exaltation du champ électrique interne des nano-objets, associé à la réponse collective des électrons de conduction, et correspond dans un modèle classique à une oscillation résonante de la densité électronique dans le nano-objet métallique. Ses caractéristiques (fréquence, forme et largeur spectrale) sont donc directement reliées aux propriétés électroniques du système confiné, et en particulier aux processus d'interaction des électrons.

Sans que la présence de nanoparticules métalliques ne soit identifiée, ni a fortiori l'origine de leur propriétés optiques comprises, elles ont été exploitées dès l'antiquité dans l'artisanat et au Moyen Age par les maîtres verriers qui inséraient des poudres métalliques dans les verres pour réaliser des vitraux aux couleurs éclatantes^{1,2} (seules quelques couleurs sont cependant associées à des nanoparticules, rouge ou jaune en général, les autres sont dues

aux oxydes métalliques). Aujourd'hui, les nanomatériaux métalliques (systèmes macroscopiques à base de particules de taille nanométrique) connaissent toujours un large intérêt dans le domaine applicatif que ce soit pour leur couleur (verre rouge rubis par exemple) ou pour la réalisation de différents dispositifs. En effet, par la possibilité de modifier et de contrôler leurs propriétés, ces nouveaux matériaux sont prometteurs dans de nombreux domaines allant de l'électronique (microcomposants, capteurs solaires³, stockage de données^{4,5}...), aux télécommunications (nano-optique⁶, optique linéaire⁷ et non-linéaire⁸, ...), en passant par la biologie (marquage moléculaire⁹⁻¹¹) et la chimie (catalyse¹²⁻¹⁵).

Du point de vue fondamental, les nanoparticules ou agrégats, dont le nombre d'atomes varie de quelques unités à plusieurs dizaines de milliers, constituent des systèmes intermédiaires entre un solide (où les fonctions d'onde des électrons sont délocalisées et conduisent à une densité d'état continue¹⁶) et celui de la molécule (où elles sont localisées et associées à des énergies discrètes^{17,18}). Elles permettent ainsi d'étudier la transition entre l'état « solide massif » et l'état « moléculaire ». La modélisation de ces systèmes peut se baser soit sur une approche atomique qui prend en compte individuellement les interactions entre un nombre croissant d'atomes (dynamique moléculaire) soit sur une approche de type « petit solide » dans laquelle les effets du confinement sont introduits comme des perturbations apportées au système massif.

Jusqu'à très récemment, la plupart des études des effets de taille sur les propriétés optiques de ces nanomatériaux ont été menées sur des assemblées de nanoparticules. Les réponses optiques sont dans ce cas affectées par des effets inhomogènes, dus à l'inévitable dispersion en taille, forme et environnement des particules formant ces ensembles. Chaque particule présente une réponse optique différente des autres et seule une réponse moyenne est obtenue, ce qui rend difficile son interprétation et sa modélisation précise. Seule l'étude d'objets individuels permet de s'affranchir de ces effets statistiques. L'équipe FemtoNanoOptics en collaboration avec l'équipe Agrégats & Nanostructures du LASIM a développé une méthode de détection de nano-objets individuels en champ lointain : la Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS). Cette technique permet l'étude quantitative des propriétés optiques de nanoparticules uniques ce qui constitue le cœur de mon travail de thèse.

Dans le chapitre I de ce manuscrit, nous allons rappeler brièvement les propriétés optiques, électroniques et vibrationnelles des métaux nobles et leur modification par le confinement. Cette approche consistant à introduire les effets de réduction de taille sur les propriétés électroniques comme une correction, est justifiée par le fait qu'elles sont essentiellement déterminées par les niveaux électroniques proches du niveau de Fermi. Ces états, associés à la longueur d'onde de Fermi (de l'ordre du pas du réseau) sont peu modifiés, et une densité d'états similaires à celle des métaux massifs peut être définie. Les effets du confinement quantique sont pris en compte en introduisant de faibles modifications aux propriétés du matériau massif, liées aux effets de surface. Il en est de même pour les propriétés vibrationnelles essentiellement déterminée par les phonons de bord de zone de Brillouin. En revanche, le confinement diélectrique associé à la réduction de la taille de la particule à une échelle beaucoup plus petite que la longueur d'onde optique est à l'origine d'une forte exaltation de la réponse optique de ces systèmes. Nous aborderons dans ce chapitre les différentes approches disponibles pour calculer et modéliser les sections efficaces d'absorption et de diffusion de la lumière par des nanoparticules de différentes formes et structures.

La première partie du chapitre II sera consacrée à la description expérimentale de la technique de spectroscopie à modulation spatiale (SMS), en précisant le principe, le montage et la méthode employée pour localiser et caractériser optiquement des nanoparticules individuelles. La méthode qui nous a permis de corréler l'image optique obtenue par SMS d'un nano-objet métallique à son image obtenue par des techniques de microscopie électronique (la microscopie électronique à transmission TEM et la microscopie électronique à balayage SEM) sera également exposée. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons le montage expérimental qui combine cette technique de spectroscopie par modulation spatiale avec un système pompe-sonde femtoseconde à haute sensibilité.

La caractérisation optique d'objets individuels permet également une analyse précise des interactions électroniques au sein du métal confiné. Une conséquence majeure du confinement électronique sur la réponse optique des nanoparticules est un élargissement de la résonance plasmon de surface. Nous verrons au cours du chapitre III que les résultats expérimentaux démontrent que la largeur de la résonance plasmon croît lorsque l'on réduit la taille, pour les petites tailles ($D < 25$ nm), proportionnellement à l'inverse du diamètre des particules. Cette

augmentation est en accord avec la prédiction du modèle théorique quantique de Kawabata et Kubo pour des nanosphères, apportant sa première justification quantitative¹⁹. L'étude quantitative de ce phénomène n'avait jamais été réalisée auparavant, car elle nécessite des mesures sur des nanoparticules uniques (pour éviter l'élargissement inhomogène de la résonance dû aux dispersions en taille, géométrie et environnement) et une connaissance de la taille de chaque particule étudiée. Notre approche expérimentale, qui permet la détermination de la géométrie de la particule étudiée, pourvu qu'elle ne soit pas trop « complexe », est particulièrement bien adaptée à cette étude. Je l'ai donc appliquée à un système modèle : des nanoparticules synthétisées par voie chimique, constituées d'une sphère d'argent enrobée dans une couronne de silice.

Dans le chapitre IV, je me suis intéressé aux propriétés optiques linéaires et non-linéaires de nano-objets de forme non sphérique : des nanobâtonnets d'or. Ces systèmes sont particulièrement intéressants car leur réponse optique dépend très fortement de leur géométrie. En particulier la position spectrale de la résonance plasmon de surface peut être contrôlée en modifiant le rapport d'aspect du nano-objet (à titre d'exemple, elle se décale de 600 nm à 800 nm environ, lorsque le rapport d'aspect augmente de 2 à 4). Leurs spectres d'extinction et la dépendance de ceux-ci en fonction de la direction de polarisation de la lumière incidente ont été étudiés au niveau de l'objet individuel. Nous avons pu mesurer quantitativement les deux résonances plasmon de surface, longitudinale et transverse, pour des directions de polarisation parallèles aux deux axes du bâtonnet. La comparaison de cette réponse optique linéaire avec des modèles théoriques a permis d'obtenir des informations sur l'orientation et la géométrie des nanobâtonnets étudiés.

La réponse optique non-linéaire ultrarapide du même nanobâtonnet a ensuite été mesurée par une technique pompe-sonde femtoseconde. En effet, le développement des lasers femtosecondes permet de mener des investigations sélectives des différents mécanismes d'interactions électroniques et vibrationnels par spectroscopie non-linéaire résolue en temps. En 1986, F. Hache, D. Ricard et C. Flytzanis ont montré que l'exaltation du champ électrique au sein des nanoparticules, dû à la résonance plasmon de surface, est responsable de leur fortes non-linéarités optiques²⁰. Depuis, de nombreuses recherches ont été réalisées sur les matériaux composites, formés d'un ensemble de nano-cristaux métalliques dans une matrice^{21,22}. Comme pour la réponse linéaire, la réponse optique non-linéaire est affectée par

les effets inhomogènes. En combinant une technique pompe-sonde femtoseconde à haute sensibilité avec la méthode SMS utilisée pour étudier les propriétés linéaires de la nanoparticule individuelle²³, nous avons étudiée la réponse non-linéaire ultra-rapide d'un nanobâtonnet individuel. La nanoparticule étant totalement caractérisée optiquement, une mesure quantitative de sa non-linéarité a ainsi pu être réalisée, et son origine physique déterminée en la comparant à un modèle théorique.

Référence :

- (1) Garnett, J. C. M. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **1906**, 205, 237.
- (2) Garnett, J. C. M. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **1904**, 203, 385.
- (3) Stuart, H. R.; Hall, D. G. *Applied Physics Letters* **1998**, 73, 3815.
- (4) Jamet, M.; Dupuis, V.; Melinon, P.; Guiraud, G.; Perez, A.; Wernsdorfer, W.; Traverse, A.; Baguenard, B. *Physical Review B* **2000**, 62, 493.
- (5) Akella, A.; Honda, T.; Liu, A. Y.; Hesselink, L. *Optics Letters* **1997**, 22, 967.
- (6) Quinten, M.; Leitner, A.; Krenn, J. R.; Aussenegg, F. R. *Optics Letters* **1998**, 23, 1331.
- (7) So, D. W. C.; Seshadri, S. R. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **1997**, 14, 2831.
- (8) Ricard, D.; Roussignol, P.; Flytzanis, C. *Optics Letters* **1985**, 10, 511.
- (9) Sousa, A. A.; Aronova, M. A.; Kim, Y. C.; Dorward, L. M.; Zhang, G.; Leapman, R. D. *Journal of Structural Biology* **2008**, 161, 336.
- (10) McGovern, T. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2002**, 223, 175.
- (11) Raschke, G.; Kowarik, S.; Franzl, T.; Sonnichsen, C.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Nichtl, A.; Kurzinger, K. *Nano Letters* **2003**, 3, 935.
- (12) Arve, K.; Adam, J.; Simakova, O.; Capek, L.; Eranen, K.; Murzin, D. Y. *Topics in Catalysis* **2009**, 52, 1762.
- (13) Cobley, C. M.; Campbell, D. J.; Xia, Y. N. *Advanced Materials* **2008**, 20, 748.
- (14) Endo, T.; Yoshimura, T.; Esumi, K. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 286, 602.
- (15) de la Escosura-Muniz, A.; Gonzalez-Garcia, M. B.; Costa-Garcia, A. *Electroanalysis* **2004**, 16, 1561.
- (16) Landolt-Borstein. Vol. III /13c.
- (17) Ekardt, W.; Penzar, Z. *Physical Review B* **1988**, 38, 4273.
- (18) Ekardt, W. *Surface Science* **1985**, 152, 180.
- (19) Baida, H.; Billaud, P.; Marhaba, S.; Christofilos, D.; Cottancin, E.; Crut, A.; Lerme, J.; Maioli, P.; Pellarin, M.; Broyer, M.; Del Fatti, N.; Vallee, F. *Nano Letters* **2009**, 9, 3463.
- (20) Hache, F.; Ricard, D.; Flytzanis, C. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **1986**, 3, 1647.
- (21) Christofilos, D.; Voisin, C.; Del Fatti, N.; Vallee, F. *High Pressure Research* **2002**, 22, 277.

(22) Voisin, C.; Del Fatti, N.; Christofilos, D.; Vallee, F. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, 2264.

(23) Baida, H.; Christofilos, D.; Maioli, P.; Crut, A.; Del Fatti, N.; Vallee, F. *Plasmonics: Nanoimaging, Nanofabrication, and Their Applications Iv* **2008**, 7033, 3319.

Chapitre I : Propriétés électroniques et optiques de métaux nobles massifs et confinés.

Introduction.

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à des nano-objets métalliques individuels. La réduction de la taille d'un objet métallique à une échelle de quelques dizaines de nanomètres, nettement inférieure à celle de la longueur d'onde optique, conduit à de fortes modifications de ses propriétés physiques et en particulier de ses propriétés optiques, avec l'apparition d'une résonance dans son spectre d'absorption : la résonance plasmon de surface (RPS)¹. Pour les métaux nobles, la RPS se situe dans la gamme visible du spectre. Ses caractéristiques (position, largeur spectrale et sensibilité à la polarisation de la lumière) dépendent à la fois des propriétés intrinsèques du nano-objet (composition, structure, taille, forme) et de son environnement local.

Dans ce chapitre, après une présentation générale des propriétés électroniques et optiques des métaux nobles massifs, nous rappellerons les propriétés spécifiques des systèmes confinés et les approches disponibles pour modéliser ces systèmes. Nous discuterons ensuite la mise hors d'équilibre du gaz d'électrons d'une nanoparticule par absorption d'une impulsion femtoseconde. Enfin nous relierons cette dynamique à celle des propriétés optiques du matériau.

I. Propriétés générales des métaux nobles à l'état massif.

L'or et l'argent massifs sont constitués d'atomes monovalents possédant des structures électroniques similaires, avec des orbitales d pleines et un électron dans l'orbitale s. Ce sont ces électrons qui, délocalisés dans le réseau cristallin, occupent la bande de conduction dans le matériau massif.

La figure I.1 montre dans le cas de métaux nobles, comme l'or et l'argent, l'évolution de la structure d'énergie électronique de niveaux discrets des atomes vers les bandes électroniques des solides. En effet, le dernier niveau rempli $(n-1)d^{10}$ de l'atome devient la bande de valence et les niveaux ns^1 et np^0 s'hybrident pour devenir la bande de conduction $ns - p^1$ du solide.

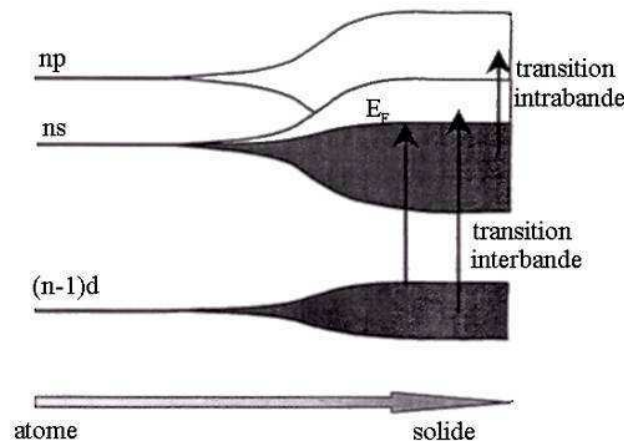


Figure I.1 : Évolution de la structure électronique atomique vers la structure électronique du solide pour les métaux nobles. Dans le cas de l'argent et de l'or, on observe un recouvrement entre les niveaux électroniques (ns) et (np), à l'origine de la bande de conduction.

I.1 Structure de bandes électronique.

La structure de bandes des métaux nobles présente une bande de conduction $ns - np$ dans laquelle l'ensemble des électrons forme un gaz d'électrons quasi-libres et une bande de valence $(n-1)d$ pleine (formées à partir des orbitales d des atomes constituant le métal). La structure électronique ressemble donc très fortement à celle des électrons libres, sauf au voisinage du point Γ de la première zone de Brillouin où les bandes d sont proches énergétiquement (Fig. I.2).

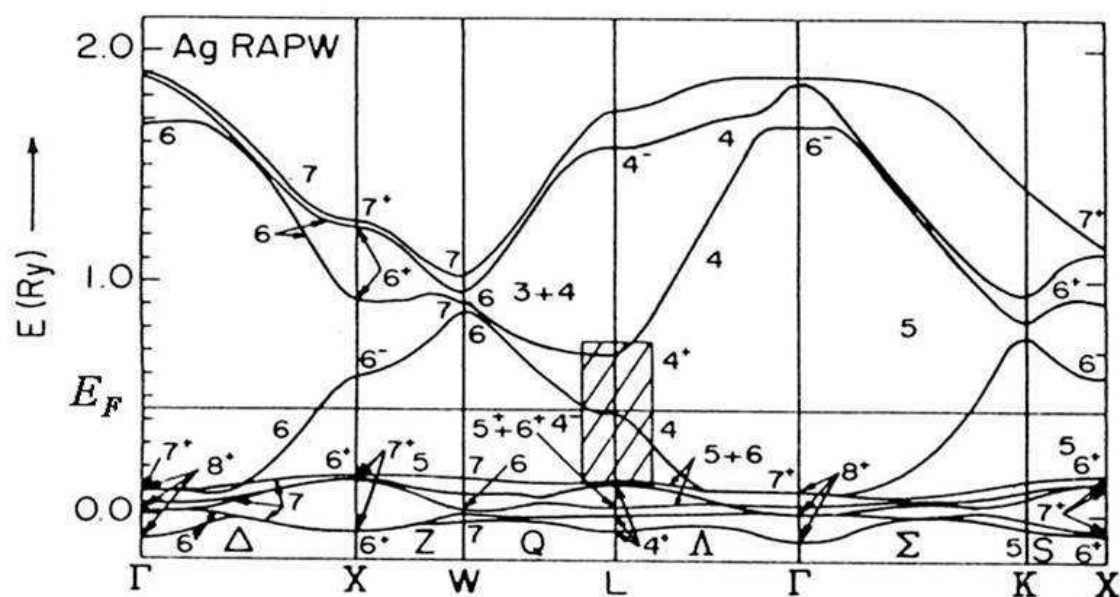
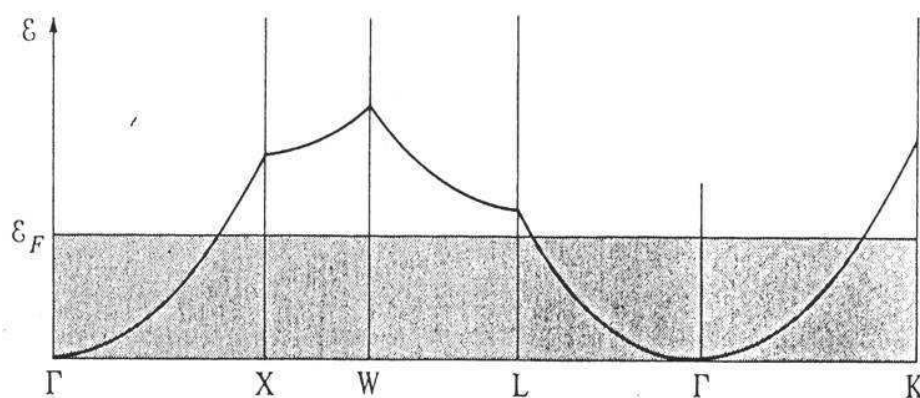


Figure I.2: Structure de bandes calculée de l'argent ; la zone hachurée, autour du point L, correspond au seuil des transitions interbandes ; elle sera détaillée dans la suite du chapitre. La droite horizontale correspond au niveau de Fermi E_F . Energie en fonction de k dans la première zone de Brillouin².



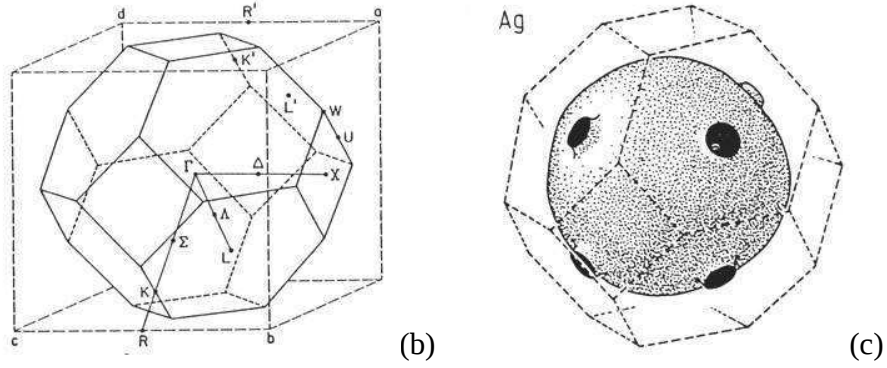


Figure I.3 : (a) Structure de la bande de conduction simplifiée (modèle des électrons quasi-libres) et projetée sur différentes directions du vecteur d'onde de la zone de Brillouin ; (b) allure de la première zone de Brillouin ; (c) allure de la sphère de Fermi dans la première zone de Brillouin pour l'argent².

Dans un modèle d'électrons quasi-libres, la relation de dispersion pour la bande de conduction est parabolique :

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \text{Eq 1.1}$$

où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde d'un électron, $E(\vec{k})$ son énergie et m sa masse effective.

La densité d'états autour d'un niveau d'énergie E s'écrit :

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}, \quad \text{Eq 1.2}$$

L'énergie de Fermi E_F est l'énergie maximale des états occupés à température nulle. Si n_e est le nombre d'électrons dans la bande de conduction par unité de volume, E_F s'écrit :

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_e)^{2/3}. \quad \text{Eq 1.3}$$

Le tableau I.1 donne les masses électroniques effectives m , déterminées à partir de la constante diélectrique dans l'infrarouge³, les valeurs de E_F pour les métaux nobles, ainsi que la vitesse de Fermi $v_F = \hbar k_F/m$ et la température de Fermi $T_F = E_F/k_B$.

Métal	m/m_0	E_F (eV)	k_F ($\times 10^8$ cm ⁻¹)	v_F ($\times 10^8$ cm/s)	T_F (K)
Ag	1	5,49	1,20	1,39	63800
Au	1	5,53	1,21	1,40	64200
Cu	,5	4,67	1,36	1,05	54400

Tableau I.1 : Masse effective pour la bande de conduction (m_0 est la masse de l'électron libre), énergie, vitesse, vecteur d'onde et température de Fermi pour les métaux nobles.

I.2 Propriétés du réseau : les phonons.

Le réseau cristallin des métaux nobles est cubique à face centrées (fcc) et leur maille élémentaire n'est constituée que d'un seul atome. Les seules vibrations réticulaires possibles sont donc les modes acoustiques, longitudinaux (L) ou transverses (T_1 et T_2)^{2,4}. La relation de dispersion $E_{ph}(\vec{q})$ donnant l'énergie d'un mode de vibration en fonction du vecteur d'onde $\vec{q}$ se compose de trois branches acoustiques. Pour chacune des trois branches, N_i modes existent dans la première zone de Brillouin (où N_i est le nombre d'ions qui forment le réseau).

La relation de dispersion des phonons est difficile à calculer du fait des interactions entre atomes non consécutifs et des non-linéarités dans les potentiels régissant l'interaction de ces atomes. Deux modèles simplifiés existent pour décrire cette relation de dispersion.

- Dans le modèle sinusoidal, seules les interactions linéaires entre plus proches voisins sont prises en compte. L'énergie ω_q des phonons est donné par:

$$\omega_q = \omega_M \left| \sin\left(\frac{q}{2a}\right) \right|, \quad \text{Eq 1.4}$$

où a est le pas du réseau dans la direction de propagation $\vec{q}$, $\hbar\omega_M = 21\text{meV}$ pour l'argent.

- Le modèle linéaire (ou modèle de Debye) est une approximation du modèle précédent. Le long des axes de forte symétrie (ΓL , ΓX) les deux branches transverses sont dégénérées. La relation de dispersion réelle est souvent approximée par une relation linéaire à travers la vitesse du son (modèle de Debye) : $\omega_q = v_s q$, v_s étant la vitesse du son associée au mode considéré. La première zone de Brillouin est remplacée par une sphère de rayon q_D qui contient exactement N_i modes : $q_D = (6\pi^2 n_i)^{1/3} = (2/Z)^{1/3} k_F$ (où $Z=1$ est la valence de métal).

A l'équilibre thermique à la température T , le nombre d'occupation des phonons est donné par la distribution de Bose-Einstein.

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{\hbar\omega(q)/k_B T} - 1}. \quad \text{Eq 1.5}$$

Les relations de dispersion des phonons peuvent être mesurées par diffusion inélastique de neutrons (ceux-ci interagissant essentiellement avec les noyaux des atomes). Dans le cas de l'argent, le spectre est donné sur la figure I.4, pour les différentes branches et pour différentes directions de propagation.

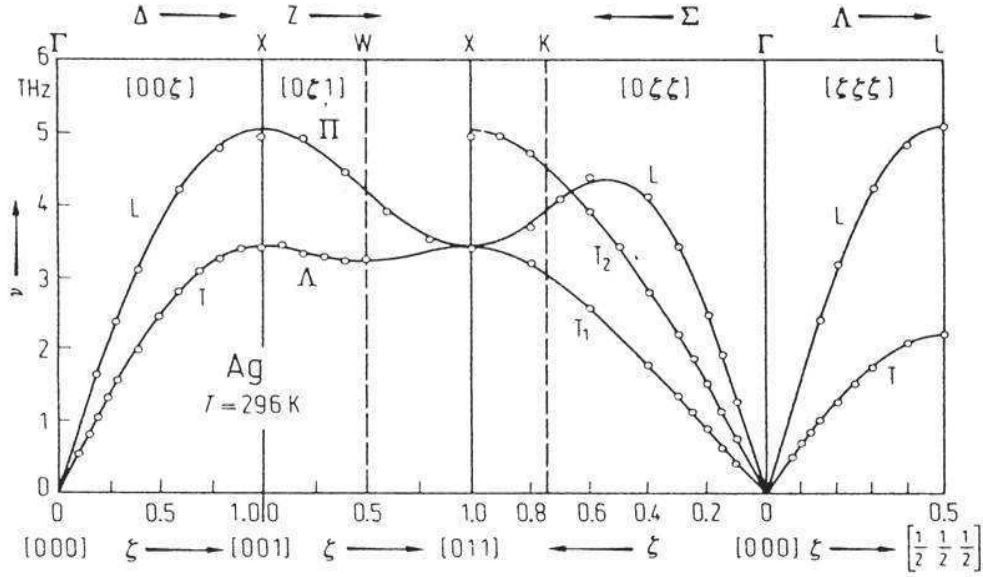


Figure 1.4 : Courbe de dispersion des phonons dans l'argent mesurée par méthode de diffusion inélastique de neutrons².

II. Propriétés optiques des métaux massifs.

La propagation d'un champ électromagnétique sur un milieu métallique induit une polarisation qui détermine ses propriétés optiques. En supposant la réponse du milieu isotrope, cette polarisation peut être décrite par une quantité scalaire complexe, la fonction diélectrique relative $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Elle est reliée à l'indice optique complexe du milieu $\tilde{n} = n + i\kappa$ par $\varepsilon = \tilde{n}^2$. Dans l'expression de l'indice, n et κ sont respectivement les indices de réfraction et d'extinction du matériau. La propagation d'une onde électromagnétique monochromatique de champ électrique $\vec{E} \exp(-i\omega t) + c. c.$ est alors régie par l'équation de Helmholtz :

$$\Delta \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon \vec{E} = 0. \quad \text{Eq 1.6}$$

La partie imaginaire de l'indice est reliée au coefficient d'absorption α , défini comme le taux d'atténuation de l'intensité I de l'onde. Si celle-ci se propage selon la direction z :

$$I(z) = I_0 \left| e^{i\left(\frac{\omega}{c}z - \omega t\right)} \right|^2 = I_0 e^{-\alpha z} \quad \text{où} \quad \alpha(\omega) = 2 \frac{\omega}{c} \kappa(\omega). \quad \text{Eq 1.7}$$

Dans les métaux, la fonction diélectrique est due à deux contributions différentes. L'une (intrabande) provient des excitations des électrons quasi-libres à l'intérieur même de la bande de conduction, et l'autre (interbande) correspond aux transitions électroniques à partir des bandes internes vers la bande de conduction. Nous allons analyser par la suite ces deux contributions.

II.1 Contribution intrabande : le modèle de Drude.

Trois ans après la découverte de l'électron, Paul Drude a effectué une adaptation de la théorie cinétique des gaz aux électrons de conduction d'un métal. Il considère tout d'abord un électron de conduction de charge $-e$ et de masse effective m_{eff} . Pour tenir compte de la présence des autres électrons et du réseau cristallin, il introduit de façon phénoménologique les interactions électrons - électrons et électrons - phonons, responsables de la résistivité du métal, par une force de frottement fluide qui donne un temps caractéristique τ entre deux collisions : τ est relié au libre parcours moyen des électrons par $\lambda = v_F \tau$, où v_F est la vitesse de Fermi des électrons de conduction.

Soit $\vec{r}$ le déplacement de l'électron autour de sa position moyenne. Le mouvement classique d'un électron de masse effective m_{eff} soumis au champ électrique $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ est obtenu à partir de la relation fondamentale de la dynamique:

$$m_{eff} \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\frac{m_{eff}}{\tau} \frac{d\vec{r}}{dt} - e\vec{E}. \quad \text{Eq 1.8}$$

La résolution de l'équation différentielle précédente conduit donc à :

$$\vec{r} = \frac{e\vec{E}}{m_{eff}\omega(\omega + i\gamma)} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{1}{\tau}. \quad \text{Eq 1.9}$$

Ce déplacement de l'électron induit par le champ $\vec{E}$ crée un moment dipolaire $\vec{p}$:

$$\vec{p} = -e\vec{r}.$$

Dans le cadre de la théorie de Drude, on suppose que les électrons de conduction sont indépendants, c'est-à-dire que la réponse de l'ensemble du gaz électronique à l'excitation est la somme des réponses individuelles de tous les électrons à cette excitation. Il en résulte donc un moment dipolaire macroscopique $\vec{P}$ égal à :

$$\vec{P} = n\vec{p} = -ne\vec{r} = \frac{\varepsilon_0\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \vec{E}, \quad \text{Eq 1.10}$$

où n est le nombre d'électrons libres par unité de volume et $\omega_p = \sqrt{ne^2/m_{eff}\varepsilon_0}$ est appelée fréquence radiale où pulsation de plasmon du solide massif.

Or $\vec{P}$ et $\vec{E}$ sont reliés via la fonction diélectrique :

$$\vec{P} = \varepsilon_0[\varepsilon(\omega) - 1]\vec{E}. \quad \text{Eq 1.11}$$

En combinant les deux équations (Eq 1.10; Eq 1.11), on obtient la fonction diélectrique ε sous la forme.

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}. \quad \text{Eq 1.12}$$

Dans le modèle de Drude, les parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la constante diélectrique d'un métal ont pour expression:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad \text{Eq 1.13}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}\gamma, \quad \text{Eq 1.14}$$

Dans le domaine infrarouge $\omega_p \gg \omega$, la contribution des électrons de conduction domine et peut se simplifier sous la forme (pour $\gamma \ll \omega$) :

$$\begin{cases} \varepsilon_1 \approx -\frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \varepsilon_2 \approx +\frac{\omega_p^2}{\omega^3}\gamma. \end{cases} \quad \text{Eq 1.15}$$

C'est le cas des métaux nobles pour des longueurs d'onde supérieures à typiquement 1 μm . La figure I.5 montre les parties réelles et imaginaires des fonctions diélectriques expérimentales $\varepsilon(\omega)$ de l'or et de l'argent obtenues à partir de mesures de réflexion et transmission dans des films d'argent pour différentes longueurs d'onde rapportées par Johnson & Christy⁵ et Palik⁶. Les valeurs obtenues dans l'infrarouge permettent d'extraire ω_p ainsi que le taux de collision γ via les Eqs 1.15 et 1.14.

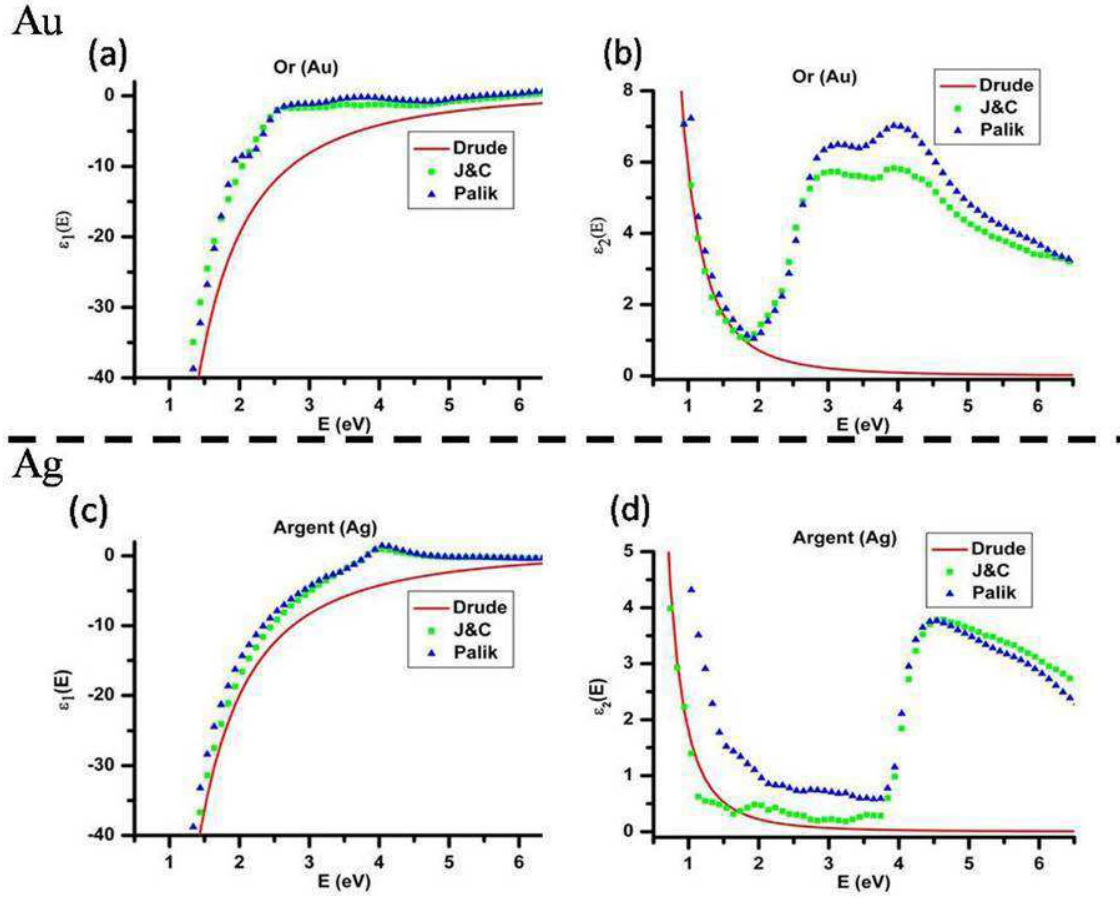


Figure I.5 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique (ϵ_1 et ϵ_2) mesurées dans l'or (a),(b) et dans l'argent (c),(d). Les lignes correspondent à la contribution intrabande estimée par le modèle de Drude, comparées aux résultats expérimentaux de Johnson & Christy (carrés verts)⁵ et Palik (triangles bleus)⁶.

Le modèle de Drude reproduit une partie des mesures expérimentales, mais s'en écarte, en particulier, pour ϵ_2 , dans la région $E > 2$ eV pour l'or et $E > 4$ eV pour l'argent. Ces écarts proviennent en première lieu du fait que les transitions interbandes ne sont pas prises en compte par ce modèle. On remarquera une certaine dispersion dans les données expérimentales des deux auteurs (en particulier pour la partie imaginaire), liées d'une part aux incertitudes des mesures mais surtout à la qualité des échantillons analysés. Ceux-ci sont des films minces de quelques dizaines de nanomètres, pour pouvoir réaliser des mesures en transmission, fabriqués par

évaporation suivie d'un recuit. Leur polycristallinité joue un rôle important sur le résultat des mesures, probablement lié à des effets de diffusion. On reviendra sur la conséquence de ces différences dans le chapitre III.

II.1.1 Mécanismes de diffusion

La partie imaginaire de ε et donc l'absorption de la lumière (Eq 1.15) par les électrons libres du métal est directement liée au paramètre γ . Celui-ci reflète la diffusion des électrons dont nous allons rappeler les différents mécanismes.

La diffusion des électrons de conduction dans un métal est due à leur interaction avec d'autres électrons (e – e), avec des phonons (e – ph), des impuretés (e - i) ou par interaction avec la surface (e – surf) si le système est confiné. En considérant que ces processus sont indépendants les uns des autres, le taux de diffusion global est alors la somme des taux de diffusion associés à chaque processus :

$$\Gamma = \gamma_{e-e} + \gamma_{e-ph} + \gamma_{e-i} + \gamma_{e-surf} \quad \text{Eq 1.16}$$

Si le métal est suffisamment pur, la diffusion avec des impuretés (défauts...) est négligeable à température ambiante, nous ne la considérerons donc pas dans la suite.

La diffusion électronique par la surface (modèle classique, où de façon plus correcte la quantification des états électroniques due à la réduction de taille) est bien sûr absente dans le métal massif, mais elle joue un rôle important dans les nanoparticules de quelques nanomètres, nous y reviendrons plus en détail par la suite (Chapitre III).

Le taux de diffusion γ qui intervient dans l'expression de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est le taux de collision optique, c'est-à-dire, lié à des processus à trois corps : diffusion d'un électron avec simultanément absorption d'un photon $\hbar\omega$. En effet, pour des fréquences optiques, le vecteur d'onde d'un photon est négligeable par rapport à celui qui doit être échangé par un

électron lors d'un processus d'absorption ou d'émission. Pour que l'impulsion et l'énergie soient conservées, le processus doit donc faire intervenir une troisième quasi-particule, qui peut être soit un électron soit un phonon, comme cela est montré sur le schéma de la figure I.6.

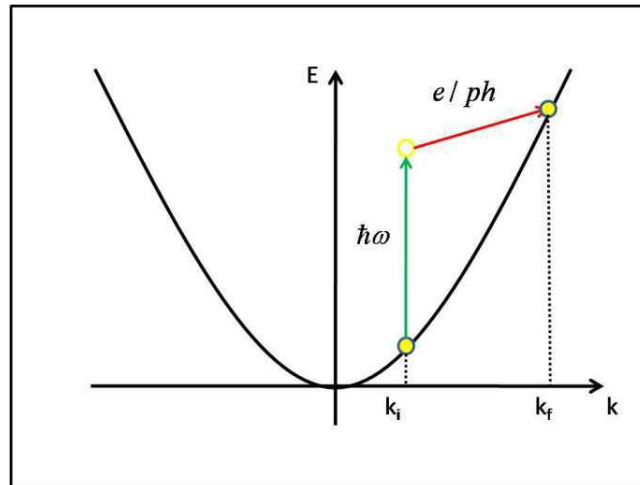


Figure I.6 : Relation de dispersion $E = f(k)$ des électrons de conduction supposés quasi-libres. L'absorption du photon d'énergie $\hbar\omega$ par un électron de vecteur d'onde k_i peut être considérée comme une transition verticale. Il faut donc nécessairement faire intervenir une troisième particule (diffusion e-e ou e-phonon) pour que l'impulsion totale soit conservée, c'est-à-dire que l'impulsion de l'électron soit telle que : $\vec{k}_i + \vec{k}_e = \vec{k}_f$. L'état symbolisé en cercle jaune est un état virtuel.

II.1.1.1 Diffusion e – e

Les collisions électron – électron contribuent à l'absorption des photons par les électrons libres. Comme pour la résistivité DC, seules les collisions dites « umklapp » (pour lesquelles le vecteur d'onde total n'est conservé qu'à un vecteur de réseau réciproque près) donnent une contribution non nulle. Dans le cadre de la théorie des liquides de Fermi pour les métaux normaux⁷ et en supposant que le gaz électronique est dans un état d'équilibre interne à la température T_e , le calcul de l'absorption infrarouge dans un métal et la détermination du temps moyen de collision correspondant, γ_{ee} , ont été développés par R.N. Gurzhi^{8,9}:

$$\gamma_{e-e}(\hbar\omega, T_e) = \gamma_{e-e}^0 \left[1 + \left(\frac{\hbar\omega}{2\pi k_B T_e} \right)^2 \right], \quad \text{Eq 1.17}$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie du photon absorbé, k_B la constante de Boltzmann et $\gamma_{e-e}^0 = (k_B T_e)^2 / \hbar^2 \omega_p$.

Dans le domaine proche infrarouge (IR) – proche ultraviolet (UV), $\hbar\omega$ varie de 1 à 3 eV tandis qu'à température ambiante, $k_B T_e = 25 \text{ meV}$. Par conséquent, $k_B T_e \ll \hbar\omega$ et donc γ_{e-e} est en bonne approximation indépendant de la température :

$$\gamma_{e-e} \approx \frac{\omega^2}{4\pi^2 \omega_p}. \quad \text{Eq 1.18}$$

Dans le cas de l'argent, $\hbar\gamma_{e-e} \simeq 25 \text{ meV}$ ($\gamma_{e-e}^{-1} \simeq 25 \text{ fs}$) pour $\hbar\omega = 3 \text{ eV}$ ($\lambda \approx 400 \text{ nm}$).

Des estimations plus précises qui tiennent compte des mesures expérimentales de la résistivité DC donnent des valeurs typiques pour γ_{e-e}^{-1} de l'ordre $\simeq 150 \text{ fs}$ ($\hbar\gamma_{e-e} \simeq 4 \text{ meV}$) à 3 eV dans l'argent. La valeur théorique $\hbar\gamma_{e-e}$ semble surestimée, et ce désaccord montre l'incertitude dans l'estimation de cette grandeur¹⁰.

II.1.1.2 Diffusion électron – phonon

La contribution de la diffusion électron – phonon, γ_{e-ph} , peut être évaluée en utilisant la règle d'or de Fermi au second ordre, en prenant en compte l'ensemble des états initiaux et finaux ainsi que les états virtuels intermédiaires. Dans le domaine des fréquences optiques pour lesquelles l'énergie des phonons (quelque dizaines de meV au bord de zone de Brillouin (Fig. I.4) est négligeable devant celle des photons (quelque eV), et dans l'hypothèse d'une bande de conduction parabolique, γ_{e-ph} s'écrit¹¹:

$$\gamma_{e-ph}(\hbar\omega) = \frac{G_{ph}}{\hbar\omega} \int_0^\infty \sqrt{E} \sqrt{E + \hbar\omega} f(E) [1 - f(E + \hbar\omega)] dE. \quad \text{Eq 1.19}$$

où G_{ph} est la constante de couplage e – ph, E l'énergie d'un électron, f la distribution électronique et $\hbar\omega$ l'énergie du photon absorbé.

Les valeur de γ_{e-ph}^{-1} à 3 eV dans l'argent à température ambiante de différentes mesures sont comprises entre 5 fs et 15 fs ($50 \text{ meV} < \hbar\gamma_{e-ph} < 150 \text{ meV}$)^{5,6}. C'est le terme dominant pour un métal massif, et donc celui qui régit l'absorption optiques des électrons de conduction (Eq 1.16).

II.2 Contribution interbande à la fonction diélectrique

On parle de transitions électroniques interbandes lorsque l'énergie des photons est supérieure au seuil des transitions interbandes $\hbar\omega_{IB}$ ($\simeq 2$ eV pour l'or¹², $\simeq 4$ eV pour l'argent et $\simeq 2.1$ eV pour le cuivre¹³). Dans les métaux nobles, les transitions interbandes de plus basse énergie sont dominées par les transitions de la bande d de plus haute énergie vers des états inoccupés dans la bande de conduction, au voisinage du niveau de Fermi. Dans ce cas un électron des orbitales d peut absorber un photon et être excité dans la bande de conduction, laissant un trou dans la bande d.

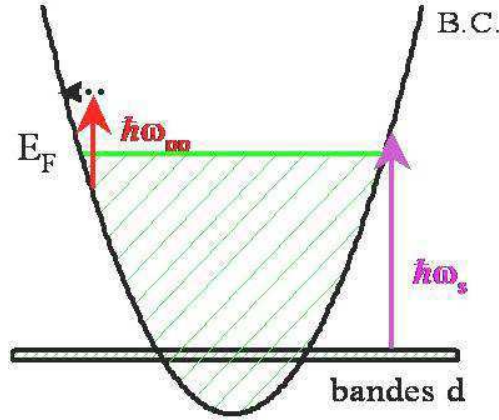


Figure 1.7 : Schéma simplifiée de la structure de bande des métaux nobles. Les flèches illustre l'absorption interbande (flèche rouge) et intrabande (flèche violette).

La contribution des transitions interbandes à la constante diélectrique du métal, ε^{IB} , est obtenue à partir de la formule de Lindhard interbande¹⁴.

$$\varepsilon^{IB}(\omega, q) = 1 - \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^2}{q^2 \varepsilon_0} \sum_{\vec{q}} |M_{\vec{k},d}^{\vec{k}+\vec{q},sp}|^2 \frac{f_{\vec{k},d} - f_{\vec{k}+\vec{q},sp}}{E_{\vec{k},d} - E_{\vec{k}+\vec{q},sp} + \hbar(\omega - i\alpha)}, \quad \text{Eq 1.20}$$

où $\vec{q}$ est le vecteur d'onde d'un photon d'énergie $\hbar\omega$.

$M_{\vec{k},d}^{\vec{k}+\vec{q},sp}$ est l'élément de matrice associé à la transition entre l'état électronique de vecteur d'onde $\vec{k}$ de la bande d , et l'état électronique de vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{q}$, de la bande de conduction sp , f est la distribution électronique et E l'énergie d'un électron. Le paramètre α joue le même rôle que le paramètre γ dans le modèle de Drude, il est introduit phénoménologiquement pour tenir compte de la largeur des transitions.

Comme discuté précédent, dans le domaine des fréquences optiques, $q \ll k$, et la transition électronique induite par l'absorption du photon peut donc être considérée comme verticale. Nous utiliserons donc dans la suite la limite $q \rightarrow 0$ de l'expression (Eq 1.20). Il est à noter que, si dans la partie réelle de l'Eq 1.20 la bande de départ est la même que la bande d'arrivée, comme dans le

cas des transitions intrabande, on retrouve l'expression de Drude $\varepsilon_1^D = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ (dans la limite $\alpha \rightarrow 0$).

En présence des deux contributions, la constante diélectrique du métal s'écrit alors :

$$\varepsilon^{(\omega)} = \varepsilon^{IB}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad \text{Eq 1.21}$$

Expérimentalement, les parties réelle et imaginaire de ε^{IB} peuvent être déterminées à partir des mesures de ε par soustraction de la contribution intrabande, estimée à partir des mesures infrarouges (voir Fig. I.5). La contribution intrabande domine dans la partie haute fréquences du spectre, sa contribution à l'absorption (c'est-à-dire ε_2) étant bien sûr nulle en dessous du seuil des transitions interbandes.

III. Propriétés optiques des métaux nobles confinés

Les effets de réduction de taille sur les propriétés électroniques apparaissent dans les nanoparticules métalliques lorsque leur taille est petite devant le libre parcours moyen des électrons. D'un point de vue classique, ceci correspond au fait que les collisions électrons-surface ne sont alors plus négligeables par rapport aux autres processus d'interaction (collision électron-électron, collision électron-phonon) et doivent être prises en compte dans le taux de collision optique des électrons. Cet effet peut s'interpréter par deux approches pour le calcul de la fonction diélectrique intrabande : une approche classique, en utilisant le modèle de Drude, et son équivalent quantique plus correct, le modèle de Kubo. Il correspond en fait à la première manifestation de la modification des fonctions d'onde électroniques par le confinement quantique. La densité d'état électronique reste elle quasi-inchangée pour des tailles supérieures à environ 3 nm. En conséquence, l'absorption interbande, et donc la constante diélectrique

associée, est peu modifiée (sauf pour de très petites tailles < 3 nm), en accord avec les résultats expérimentaux¹⁵.

III.1 Constante diélectrique intrabande :

III.1.1 Approche classique

Dans le modèle de Drude, lorsque la taille de la particule est très petite devant le libre parcours moyen des électrons ($l \approx 30$ nm dans le cas d'argent), le confinement peut être pris en compte en introduisant un taux effectif de collision avec les surfaces. Dans une sphère de rayon R , ce taux est proportionnel à v/R , où v est la vitesse de l'électron. Dans les nanoparticules métalliques, seuls les électrons proches du niveau de Fermi peuvent y contribuer à cause du principe d'exclusion (des états inoccupés au voisinage de l'énergie de l'électron doivent exister pour permettre la diffusion). Leur vitesse étant la vitesse de Fermi v_F , le taux de collision total s'écrit alors :

$$\Gamma_R = \gamma_0 + g_s \frac{v_F}{R}, \quad \text{Eq 1.22}$$

où γ_0 est le taux de collision contenant les termes de collisions électroniques intrinsèques électron - électron et électron - phonon ($\gamma_0 = \gamma_{e-e} + \gamma_{e-ph}$), et g_s un facteur de proportionnalité proche de l'unité¹⁶.

III.1.2 Approche quantique (Kubo)

Dans l'approche quantique la plus simplifiée, on suppose que le potentiel vu par un électron de la bande de conduction dans une nanosphère est un puits de potentiel infini correspondant aux limites de la sphère (électrons libres confinés dans une boîte). La résolution de l'équation de

Schrödinger permet de déterminer l'expression exacte des fonctions d'ondes confinées $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ et des énergies propres E_{nl} des états électroniques¹⁷.

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2}{R^3} \frac{j_l(\varphi_{nl} r/R)}{j_{l+1}(\varphi_{nl})}} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi), \quad \text{Eq 1.23}$$

$$E_{nl} = \varphi_{nl}^2 E_0 \quad \text{avec} \quad E_0 = \frac{\hbar^2}{2m_e R^2}, \quad \text{Eq 1.24}$$

où j_l est la fonction de Bessel sphérique d'ordre l dont φ_{nl} représente le $n^{\text{ième}}$ zéro. La partie angulaire est donnée par les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ avec $(-l \leq m \leq l)$.

Les niveaux d'énergie ne dépendent ni du nombre quantique m ni du spin et sont donc $2(2l + 1)$ fois dégénérés. Pour des nanoparticules métalliques réelles de taille, cette dégénérescence est en fait levée par les irrégularités de forme des nanoparticules métalliques¹⁸, et une densité d'états proche de celle du milieu massif est obtenue¹⁶.

La polarisabilité $\alpha^{(1)}$ de la particule se calcule au premier ordre par la méthode de la matrice densité ρ définie par l'Hamiltonien d'interaction $\vec{A} \cdot \vec{p}$.

On obtient¹⁹ :

$$\alpha^{(1)} = -\frac{N e^2}{m(\omega + iT_2^{-1})^2} + \frac{1}{\hbar \omega^2} \sum_{a,b>a} [f(E_a) - f(E_b)] \left| \prod_{ab} \right|^2 \left(\frac{1}{\omega_{ba} + \omega + iT_2^{-1}} + \frac{1}{\omega_{ba} - \omega - iT_2^{-1}} \right) \quad \text{Eq 1.25}$$

où l'on note a et b les états quantifiés à un électron, f leur nombre d'occupation (fonction de l'énergie), $\hbar \omega_{ba} = E_b - E_a$ la différence d'énergie entre les deux états et T_2 leur temps de déphasage, supposé identique pour toutes les transitions entre états électroniques quantifiés.

En posant $\gamma_D = 2/T_2$, le premier terme de l'Eq 1.25 a la même forme que l'expression de Drude pour la constante diélectrique du milieu massif :

$$\varepsilon_D = 1 + \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\alpha_D^{(1)}}{V} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} \quad \text{Eq 1.26}$$

avec une densité électronique dans la sphère $n_e = N/V$.

Le deuxième terme de l'Eq 1.25, est lié à la présence des surfaces c'est-à-dire à la taille finie de la particule. Il introduit une correction ε_s , dont la partie réelle modifie peu celle du terme de Drude. En revanche la partie imaginaire introduit un terme supplémentaire qui contribue de façon importante au taux de collision optique. Au final, la partie imaginaire de la constante diélectrique d'une nanoparticule de rayon R due à ses électrons de conduction s'écrit sous la forme:

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2^{Drude} + \frac{\alpha_{2,s}(\omega)}{\varepsilon_0 V} = \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \left(\gamma_D(\omega) + g_s(\omega) \frac{v_F}{R} \right) = \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma(\omega). \quad \text{Eq 1.27}$$

Dans une nanoparticule, le taux de collision $\gamma(\omega)$ est donc la somme de deux termes, un terme similaire à celui du milieu massif dû aux collisions électron-électron et électron-phonon et un terme supplémentaires dû à la présence de la surface. Dans le modèle précédent, le facteur g_s est donné par²⁰.

$$g_s(\omega) = \frac{1}{E_F^2 \hbar \omega} \int_0^{+\infty} E^{3/2} \sqrt{E + \hbar \omega} f(E) (1 - f(E + \hbar \omega)) dE. \quad \text{Eq 1.28}$$

En supposant une distribution électronique thermalisée à 295K et pour $\hbar \omega = 3 \text{ eV}$, on obtient $g_s \approx 0,73$.

D'un point de vue quantique nous pouvons interpréter ce terme supplémentaire par le fait que le vecteur d'onde n'est plus un bon nombre quantique. Contrairement au système massif, la conservation du vecteur d'onde est relaxée dans un système confiné, les transitions optiques entre états électroniques sont permises sans interaction avec un autre électron ou un phonon. Selon le modèle utilisé la valeur du facteur g_s peut changer, mais la dépendance en $1/R$ de ε_2 reste valable¹⁶.

III.2 Réponse optique dans l'approximation quasi-statique.

Nous présentons dans ce paragraphe les modèles théoriques que nous avons utilisés pour reproduire nos spectres d'extinction expérimentaux, pour différentes forme et taille de nanoparticules métalliques.

Pour des nanoparticules de taille très petite devant les longueurs d'onde optique, c'est-à-dire inférieure à environ une vingtaine de nanomètres, la réponse optique peut être calculée dans l'approximation quasi-statique (ou dipolaire). Des expressions analytiques simples sont alors obtenues pour des sphères et les ellipsoïdes²¹. En revanche pour des nanoparticules plus grandes, les effets multipolaires doivent être pris en compte, ce qui se traduit par une forte augmentation de la diffusion. L'interaction onde électromagnétique - nanoparticule doit être traitée dans le cadre plus général du modèle de Mie pour une nanoparticule sphérique^{16,21} qui peut être généralisé à un ellipsoïde^{22,23}.

III.2.1 Sphère.

Nous considérons tout d'abord une nanosphère métallique de diamètre D et de constante diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, placée dans une matrice diélectrique transparente de constante diélectrique réelle ε_m (Fig. I.8). Elle est en interaction avec une onde plane électromagnétique de pulsation ω et de longueur d'onde λ .

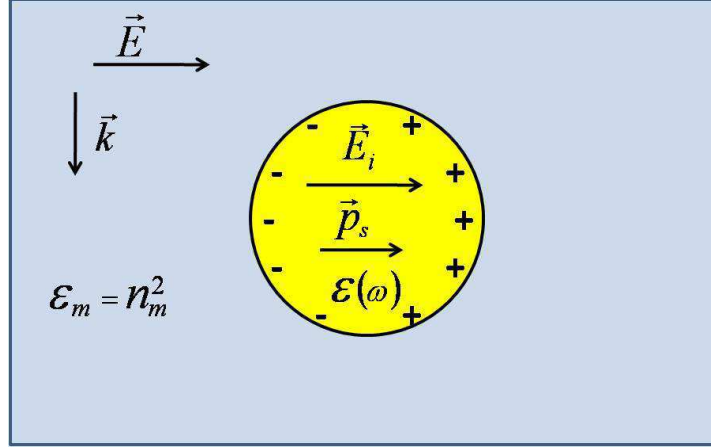


Figure 1.8 : Schéma de principe du calcul de l'interaction d'une onde plane avec une particule métallique sphérique dans l'approximation quasi-statique.

Le champ électromagnétique à l'intérieur d'une sphère métallique de diamètre $D \ll \lambda$, peut être considéré comme uniforme. De même, le temps de propagation de la phase dans la sphère, nD/c , est très petit devant la période d'oscillation du champ, $2\pi/\omega$. Dans cette approximation dite quasi-statique, le système peut se ramener au problème simple, de type électrostatique, du calcul de la polarisation d'une sphère placée dans un champ uniforme. Il se résout à partir de l'équation de Poisson en écrivant les conditions aux limites et les conditions de continuité à l'interface sphère-matrice²¹.

Le champ à l'intérieur de la sphère $\vec{E}_i$ est la somme du champ local et d'un champ de dépolarisation dû à l'accumulation de charges à l'interface sphère-matrice :

$$\vec{E}_i = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \vec{E}. \quad \text{Eq 1.29}$$

A l'extérieur de la sphère, le champ créé par ces charges est équivalent à celui créé par un dipôle placé au centre de la sphère de moment :

$$\vec{p}_s = 3V\varepsilon_0\varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E} = 3\varepsilon_0\alpha\vec{E}, \quad \text{Eq 1.30}$$

où V est le volume de la sphère et $\alpha = V\varepsilon_m(\varepsilon - \varepsilon_m)/(\varepsilon + 2\varepsilon_m)$ désigne la polarisabilité de la sphère. La réponse de la particule est équivalente à celle d'un dipôle placée en son centre. Le même résultat est obtenu à partir de la théorie de Mie limitée à son ordre le plus bas, c'est-à-dire en approximation dipolaire.

A partir du champ induit, on peut déterminer la section efficace de diffusion de la nanosphère²¹ :

$$\sigma_{diff} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} |\alpha|^2 = \frac{24\pi^3 V^2 \varepsilon_m^2}{\lambda^4} \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2. \quad \text{Eq 1.31}$$

On constate que la section efficace de diffusion est proportionnelle au carré du volume de la nanosphère et varie en $1/\lambda^4$ (en négligeant la dispersion des constantes diélectriques). Elle correspond à une diffusion de type Rayleigh. En explicitant les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du métal ($\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$), la section efficace d'extinction s'écrit quant à elle²¹:

$$\sigma_{ext} = \frac{6\pi}{\lambda} \text{Im}\{\alpha\} = \frac{18\pi V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{|\varepsilon + 2\varepsilon_m|^2} = \frac{18\pi V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad \text{Eq 1.32}$$

Elle est proportionnelle au volume de la nanosphère. Pour un même environnement, le rapport des sections efficaces de diffusion et d'extinction est donc proportionnel au volume des nanosphères normalisé par λ^3 :

$$\sigma_{diff}/\sigma_{ext} \propto (D/\lambda)^3, \quad \text{Eq 1.33}$$

Dans l'approximation quasi-statique ou dipolaire (valable pour les petites particules $D \ll \lambda$), le terme de diffusion est donc très faible devant celui d'extinction. En conséquence, l'extinction optique pour des petites nanoparticules est essentiellement due à leur absorption ($\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$). Par rapport à un métal massif, la section efficace d'extinction d'une nanoparticule (Eq 1.32) peut présenter une résonance au voisinage de la fréquence Ω_{RPS} correspondant au minimum du dénominateur de l'équation : $(\varepsilon_1(\Omega_{RPS}) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2$. C'est la résonance *plasmon de surface (RPS)*.

Si ε_2 est faible ou peu dispersée au voisinage de Ω_{RPS} (cas de l'argent), la condition de résonance s'écrit simplement :

$$\varepsilon_1(\Omega_{RPS}) + 2\varepsilon_m = 0 \quad \text{Eq 1.34}$$

et nécessite donc $\varepsilon(\Omega_{RPS}) < 0$.

Cet effet d'exaltation purement diélectrique est propre aux métaux (pour lesquels ε_1 peut être négative). Physiquement, la résonance plasmon de surface résulte de l'exaltation du champ électrique interne $\vec{E}_i$ par rapport au champ incident $\vec{E}$. C'est le confinement diélectrique dans la nanoparticule : les lignes de champ se concentrent dans la nanoparticule. D'un point de vue classique, cette exaltation est reliée à l'oscillation résonnante des électrons de conduction de la particule par rapport aux ions du réseau. Il apparaît ainsi, à la surface de la nanoparticule, une densité surfacique de charges oscillant à la fréquence optique. Celle-ci va créer un champ dipolaire électrique qui rétroagira sur les électrons. L'amplitude du champ électrique est très fortement renforcée à la résonance exaltant alors la réponse optique.

Ce sont à la fois la constante diélectrique du métal confiné et celle de la matrice qui déterminent les caractéristiques de la RPS (fréquence, largeur et forme de la résonance). Dans une sphère de métal noble, la constante diélectrique ε est donnée par le modèle de Drude, éventuellement modifié par la réduction de taille, en ajoutant la contribution interbande (Eq 1.21). Les parties réelles et imaginaire de ε peuvent alors être écrites (pour $\omega \gg \gamma$).

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \varepsilon_1^{IB}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \varepsilon_2 = \varepsilon_2^{IB} + \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma = \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma'(\omega), \end{cases} \quad \text{Eq 1.35}$$

où γ' contient à la fois des termes intrabande et interbande :

$$\gamma'(\omega) = \frac{\omega^3}{\omega_p^2} \varepsilon_2^{IB}(\omega) + \gamma_{e-ph}(\omega) + \gamma_{e-e}(\omega) + g_s \frac{v_F}{R}. \quad \text{Eq 1.36}$$

En remplaçant la partie réelle de ε (Eq 1.35), dans l'équation 1.34, on obtient une valeur approchée de la fréquence plasmon de surface :

$$\Omega_{RPS} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^{IB}(\Omega_{RPS}) + 2\varepsilon_m}}. \quad \text{Eq 1.37}$$

Dans le cas simple où ε_2 est faible ou peu dispersé autour de Ω_{RPS} , la forme de la RPS se réduit à une quasi-Lorentzienne de position spectrale Ω_{RPS} et de largeur $\Gamma = \gamma'(\Omega_{RPS})$:

$$\sigma_{ext} = \frac{9V\varepsilon_m^{3/2}}{c\omega_p^2} \frac{\omega^2 \Omega_{RPS}^4 \Gamma_R}{(\omega^2 - \Omega_{RPS}^2)^2 + \left(\frac{\Omega_{RPS}^2 \Gamma_R}{\omega}\right)^2} \quad \text{Eq 1.38}$$

Expérimentalement, cela correspond au cas des nanoparticules d'argent, pour lesquelles la résonance plasmon de surface est bien séparée des transitions interbandes du métal, et dans une région spectrale de faible absorption intrabande (Fig. I.6). Dans le cas des nanoparticules d'or, la résonance plasmon de surface se superpose spectralement aux transitions interbandes conduisent à une forme de raie plus complexe. Ceci est montré dans la figure I.9, où les sections efficaces d'extinction en approximation dipolaires ont été calculées pour des nanosphères d'or et d'argent

dans une matrice vitreuse de constante diélectrique $\varepsilon_m = n_m^2 \approx 2.25$ en utilisant les tables des constantes diélectriques déterminées par Johnson & Christy⁵.

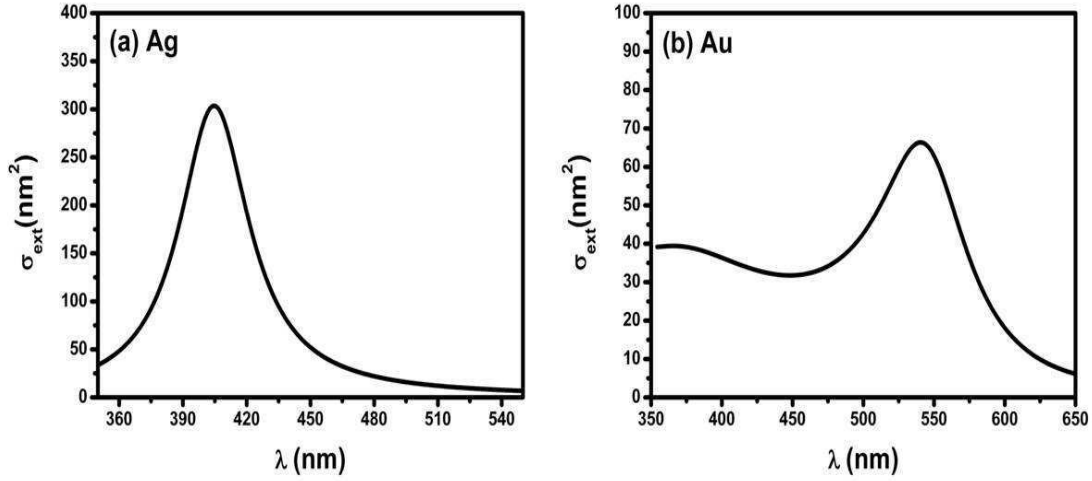


Figure I.9 : Sections efficaces d'extinction calculées dans l'approximation dipolaire pour deux particules ; Au (a) et Ag (b) de diamètre 10 nm dans une matrice diélectrique transparente d'indice optique $n_m = 1.5$ avec les valeurs des constantes diélectriques des tables Johnson & Christy⁵. Le coefficient g_s du terme de surface est prise égale à 0.7.

On remarque que la résonance plasmon de surface pour l'argent, de forme Lorentzienne, est plus étroite spectralement et plus intense que la RPS d'une nanoparticule d'or de même taille. Ceci est une conséquence de la plus faible valeur de $\varepsilon_2(\Omega_{RPS})$ pour l'argent.

Ce modèle n'est bien sûr valable que pour les petites tailles. Pour des tailles plus grandes, la diffusion n'est plus négligeable ce qui introduit un autre mécanisme d'élargissement de la RPS proportionnel au volume des particules : il s'agit de l'amortissement radiatif et des effets multipolaires. Cette contribution est négligeable pour des nanoparticules dont les diamètres sont inférieurs à une vingtaine de nm.

III.2.2 Ellipsoïde.

Les sections efficaces de diffusion et d'extinction d'une nanoparticule elliptique de petite taille peut être calculée en utilisant la même approximation quasi-statique. Pour une telle particule de demi-axes a, b, c , ($a > b > c$), volume ($V = 4\pi abc/3$) et de constante diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ placée dans une matrice de constante diélectrique ε_m , la section efficace d'extinction s'écrit²¹:

$$\sigma_{ext}(\lambda) \approx \sigma_{abs}(\lambda) = \frac{2\pi V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda L_i^2} \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{|\varepsilon(\lambda) + \varepsilon_m(1 - L_i)/L_i|^2}, \quad \text{Eq 1.39}$$

où i désigne la direction de la polarisation de la lumière, polarisée linéairement selon un des axes principaux x, y ou z de l'ellipsoïde.

Dans le cas d'un sphéroïde, c'est-à-dire d'un ellipsoïde pour lequel deux demi-axes sont identiques, L_i prend une forme analytique en fonction de l'excentricité ($e^2 = 1 - c^2/a^2$). Pour un sphéroïde de type prolata ($a > b = c$) Fig. I.10 :

$$L_x = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(-1 + \frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) \right), \quad \text{Eq 1.40}$$

avec $L_y = L_z = (1 - L_x)/2$.

Pour un sphéroïde de type oblate ($a < b = c$) Fig. I.10 :

$$L_z = \frac{\sqrt{1 - e^2}}{2e^2} \left\{ \frac{1}{e} \left(\frac{\pi}{2} - \arctan \sqrt{\frac{1 - e^2}{e^2}} \right) - \sqrt{1 - e^2} \right\}, \quad \text{Eq 1.41}$$

avec $L_y = L_z, L_x = 1 - 2L_z$.

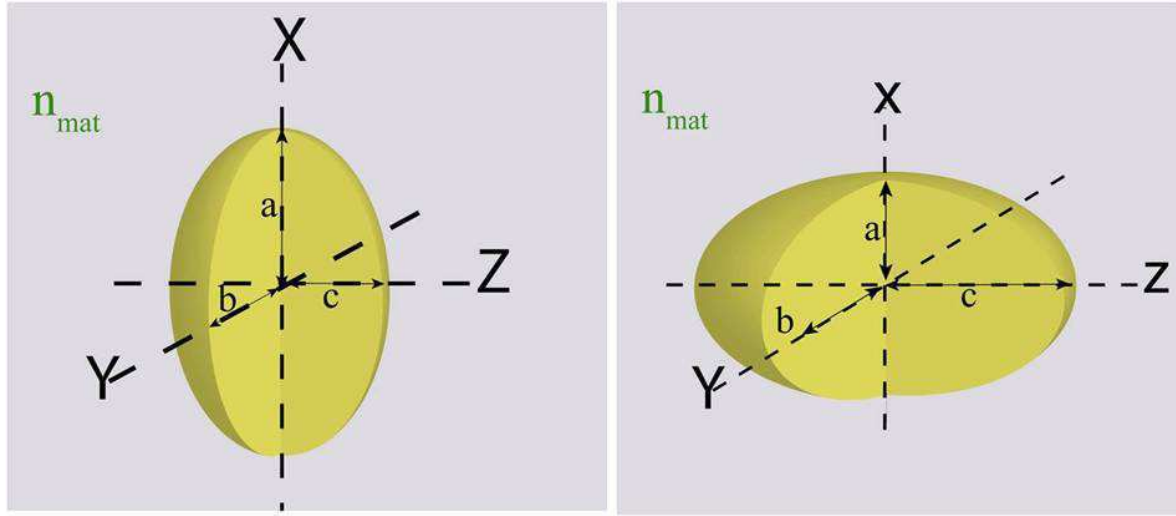


Figure I.10 : Sphéroïde de type prolate $a > b=c$ (a) et oblate $a < b=c$ (b).

Dans le cas d'une sphère, $L_i = 1/3$ ($L_x = L_y = L_z$, $L_x + L_y + L_z = 1$). En remplaçant cette valeur dans l'équation (1.39), on retrouve la formule de la section efficace d'extinction d'une sphère dans l'approximation dipolaire (Eq1.32). Dans la limite de l'approximation dipolaire, le spectre d'extinction pour un sphéroïde présente deux résonances dont les fréquences dépendent uniquement de la polarisation linéaire de la lumière et de la forme de l'objet, et sont indépendantes de sa taille. La différence entre les deux fréquences de résonances est d'autant plus marquée que le rapport d'aspect $\eta = b/a$ s'accroît, comme on peut l'observer sur la figure I.11 dans le cas de particules d'or et d'argent de type prolate pour $\eta = b/a = 0.5$ ou 0.9 , dans une matrice diélectrique transparente d'indice optique $n_m = 1.5$.

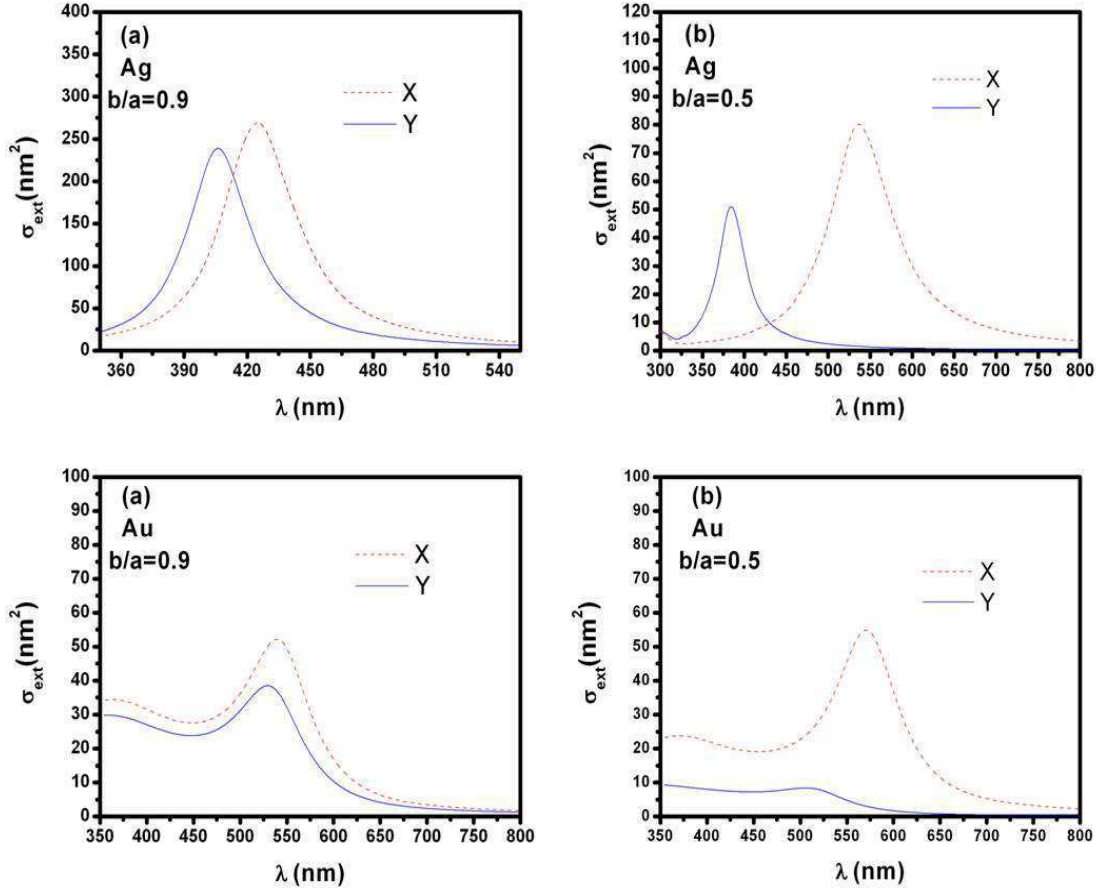


Figure I.11 : Spectres d'extinction calculés à partir de l'Eq 1.40 dans le cas de particules d'argent (a et b) et d'or (c et d) prolates pour deux valeurs du rapport d'aspect $\eta = b/a = 0.5$ et 0.9 et deux polarisation linéaire de la lumière (X ou Y, Fig. 1.10), dans une matrice diélectrique transparente d'indice $n_m = 1.5$. Le coefficient g_s du terme de surface est pris égale à 0.7 .

Le plasmon correspondant à une excitation polarisée selon le grand axe (ligne pointillée) de l'ellipsoïde se décale vers les grandes longueurs d'onde et celui correspondant à une polarisation selon le petit axe (trait plein) se déplace vers les petites longueurs d'onde. Comme pour les sphères la RPS dans l'argent est éloignée des transitions interbandes, et est beaucoup plus sensible aux effets de forme (cette sensibilité est d'autant plus grande que $\partial\epsilon_1(\Omega_{RPS})/\partial\omega$ est faible). Pour l'or $\partial\epsilon_1/\partial\omega$ est beaucoup plus élevée au seuil des transitions interbandes où se trouve la RPS, et est donc spectralement « bloquée » par celle-ci. L'augmentation de la

dégénérescence avec les transitions interbandes de l'or augmente la largeur du plasmon transverse (parallèle à l'axe court) par rapport au plasmon longitudinal (polarisation parallèle au long axe) (voir Fig. I.11).

III.2.3 Système Cœur-coquille.

Au cours de ce travail nous avons étudié des nanoparticules de type cœur – couronne (cœur d'argent et couronne de silice). Leur forme pouvant dévier de celle d'une sphère, nous nous sommes intéressés à la réponse optique d'un ellipsoïde de type « cœur-couronne » placé dans un milieu non absorbant de constante diélectrique ϵ_m (Fig. I.12).

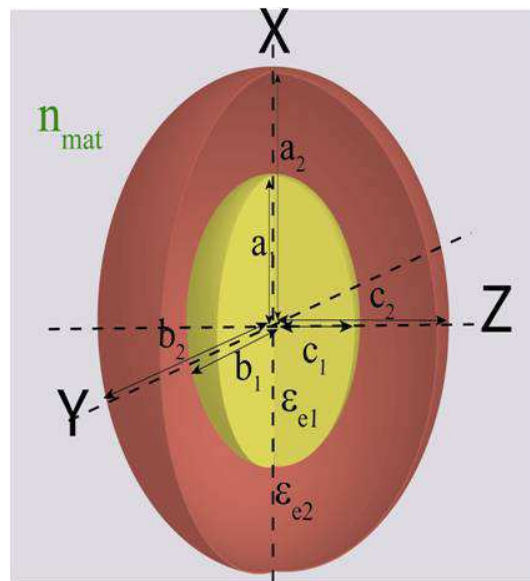


Figure I.12 : Ellipsoïde métallique de fonction diélectrique ϵ_{e1} , enrobé par une couche de fonction diélectrique ϵ_{e2} , dans une matrice non-absorbante de fonction diélectrique réelle ϵ_m .

La section efficace d'extinction d'une nanoparticule de type cœur-couronne et de forme ellipsoïdale peut se calculer analytiquement dans la cadre de l'approximation quasi-statique. Pour une lumière polarisée selon un axe principal de l'ellipsoïde²¹:

$$\sigma_{ext}^{x,y,z} = \frac{2\pi}{\lambda} \varepsilon_m^{1/2} \text{Im} \left\{ \frac{V' \left((\varepsilon_{e2} - \varepsilon_m) [\varepsilon_{e2} + (\varepsilon_{e1} - \varepsilon_{e2}) (L_{x,y,z}^{(1)} - f_v L_{x,y,z}^{(2)})] + f_v \varepsilon_{e2} (\varepsilon_{e1} - \varepsilon_{e2}) \right)}{\left([\varepsilon_{e2} + (\varepsilon_{e1} - \varepsilon_{e2}) (L_{x,y,z}^{(1)} - f_v L_{x,y,z}^{(2)})] [\varepsilon_m + (\varepsilon_{e2} - \varepsilon_m) L_{x,y,z}^{(2)}] + f_v L_{x,y,z}^{(2)} \varepsilon_{e2} (\varepsilon_{e1} - \varepsilon_{e2}) \right)} \right\} \quad \text{Eq 1.42}$$

où $V' = \frac{4\pi(a_2 b_2 c_2)}{3}$ est le volume de l'ellipsoïde externe et $f_v = \frac{a_1 b_1 c_1}{a_2 b_2 c_2}$ la fraction volumique occupée par l'ellipsoïde interne. $L_{x,y,z}^{(1)}$ et $L_{x,y,z}^{(2)}$ définis plus haut, sont les coefficients géométriques des ellipsoïdes interne et externe dans la direction des axes x,y,z.

Dans le cas particulier d'une particule de type cœur – coquille de symétrie sphérique (en posant $a_1 = b_1 = c_1 = R_c$ et $a_2 = b_2 = c_2 = R_s$ avec $L_i^{(1)} = L_i^{(2)} = 1/3$, (voir Fig. I.13), la section efficace d'extinction s'écrit alors :

$$\sigma_{ext} = \frac{8\pi^2}{\lambda} \varepsilon_m^{1/2} \text{Im} \frac{R_s^3 [f_v (\varepsilon_m + 2\varepsilon_{e2}) (\varepsilon_{e2} - \varepsilon_{e1}) + (\varepsilon_{e1} + 2\varepsilon_{e2}) (\varepsilon_m - \varepsilon_{e2})]}{2f_v (\varepsilon_m - \varepsilon_{e2}) (\varepsilon_{e1} - \varepsilon_{e2}) - (\varepsilon_{e1} + 2\varepsilon_m) (\varepsilon_{e1} + 2\varepsilon_{e2})} \quad \text{Eq 1.43}$$

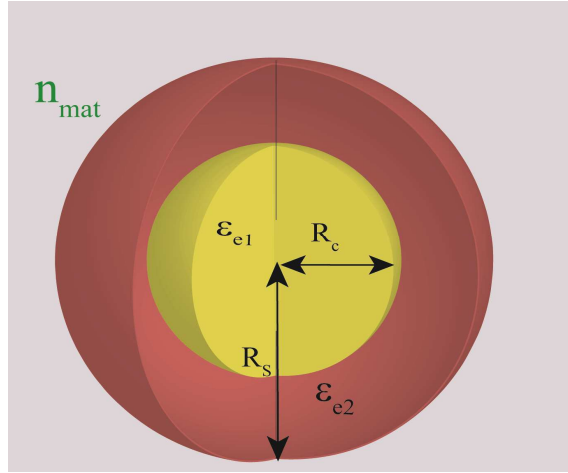


Figure I.13 : Sphère de type cœur- couronne (cœur métallique de rayon R_c et de constante diélectrique ε_{e1} , couronne de silice de constante diélectrique ε_{e2} et d'épaisseur $|R_s - R_c|$) dans une matrice non-absorbante de fonction diélectrique réelle ε_m .

Ces expressions permettent également de calculer la position des résonances plasmon de surface en fonction de l'épaisseur de la couronne. Ceci permet d'estimer la distance sur laquelle une particule est sensible à son environnement. Dans le cas d'une sphère, en utilisant Eq 1.43, on montre que cette distance est de l'ordre du rayon de la particule. Elle correspond en fait à la région sur laquelle le champ électromagnétique est exalté par l'effet de résonance²⁴. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux. La figure I.14 montre une mesure expérimentale du déplacement de la résonance plasmon de surface de particules de type cœur-couronne avec un cœur d'argent de diamètre moyen 84 nm, en fonction de l'épaisseur de la coquille de silice, en suspension dans l'eau²⁵.

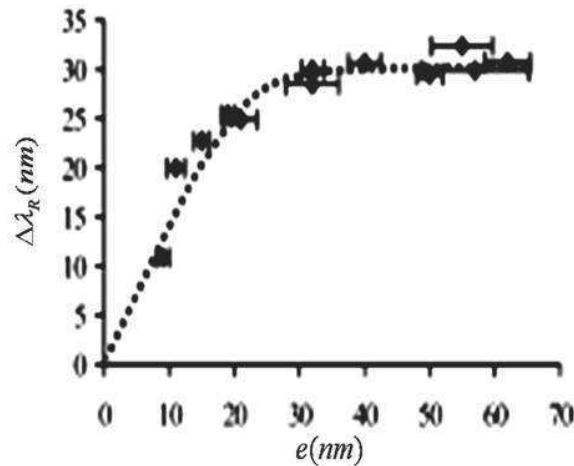


Figure I.14 : Déplacement vers le rouge de la résonance de plasmon de surface d'un ensemble de nanoparticules d'argent de type cœur-couronne (cœur d'argent de diamètre $(84\text{nm} \pm 5\text{nm})$), en fonction de l'épaisseur de la couronne de silice en suspension dans l'eau²⁵.

La résonance plasmon de surface se déplace vers le rouge en augmentant l'épaisseur de la couronne, c'est-à-dire l'indice moyen vu par le cœur métallique. Ce résultat montre qu'à partir d'une épaisseur de couronne de l'ordre du rayon de cœur de la nanoparticule métallique, tout se passe comme si la nanoparticule était entourée d'un milieu homogène infini de constante diélectrique ε_{e2} .

III.3 Développements multipolaires.

Lorsque la taille de la nanoparticule devient supérieure à quelques dizaines de nanomètres, la diffusion n'est plus négligeable devant l'absorption et l'extinction est due aux deux contributions (absorption et diffusion). Dans ce cas, l'approximation quasi-statique n'est plus valable et les effets de retard du champ incident doivent être pris en compte dans la modélisation de l'interaction entre l'onde électromagnétique et la particule : à un instant donné le champ électromagnétique ne peut plus être considéré constant dans la particule (Fig. I.15). Deux modèles analytiques ont été développés pour des géométries simples (sphère et ellipsoïde), basés sur la théorie de Mie¹.

III.3.1 Sphère (Théorie de Mie).

En 1908, Gustav Mie a développé la théorie de l'interaction d'une onde électromagnétique avec une nanoparticule sphérique pour expliquer le spectre d'absorption de suspensions colloïdales de particules d'or dans l'eau²². Ce modèle utilise un développement multipolaire du champ électromagnétique pour résoudre les équations de Maxwells avec les conditions aux limites imposées par la géométrie du système²¹. Pour cela, on considère une nanoparticule métallique de constante diélectrique ε dans un milieu de constante diélectrique ε_m soumise à une onde plane monochromatique se propageant par exemple selon l'axe (Oz) et polarisée linéairement selon la direction (Oy) (Fig. I.15).

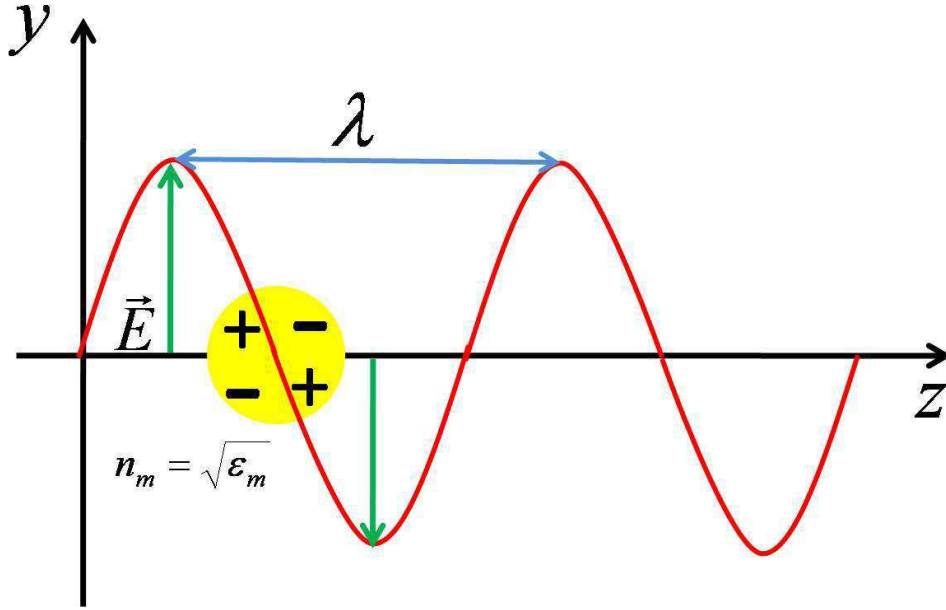


Figure I.15 : Inhomogénéité de la polarisation dans une particule de grande taille par rapport à la longueur d'onde de l'onde excitatrice et apparition d'une contribution quadrupolaire.

La solution de Mie décrit l'onde diffusée par la particule métallique comme une superposition linéaire d'ondes sphériques divergentes, chacune étant rayonnée par un multipôle électrique d'amplitude a_l et magnétique d'amplitude b_l données par :

$$a_l = \frac{M\psi_l(M\chi)\psi'_l(\chi) - \psi'_l(M\chi)\psi_l(\chi)}{M\psi_l(M\chi)\eta'_l(\chi) - \psi'_l(M\chi)\eta_l(\chi)}, \quad \text{Eq 1.44}$$

$$b_l = \frac{\psi_l(M\chi)\psi'_l(\chi) - M\psi'_l(M\chi)\psi_l(\chi)}{\psi_l(M\chi)\eta'_l(\chi) - M\psi'_l(M\chi)\eta_l(\chi)}, \quad \text{Eq 1.45}$$

avec $M = (\epsilon/\epsilon_m)^{1/2}$. $\psi_l(\chi) = \chi J_l(\chi)$ est une fonction de Bessel-Riccati (J_l la fonction de Bessel d'ordre l de première espèce) $\eta_l(\chi) = \chi H_l^{(1)}(\chi)$ ($H_l^{(1)}$ est la fonction de Hankel d'ordre l

de première espèce). $\chi = \frac{1}{2}kD = \frac{\pi n_m}{\lambda}D$ où k est le vecteur d'onde de l'onde incidente dans le milieu d'indice $n_m = \sqrt{\varepsilon_m}$.

La section efficace de diffusion de la particule est la somme de la contribution de chaque multipôle :

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{n_m^2 k_0^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \{|a_l|^2 + |b_l|^2\}. \quad \text{Eq 1.46}$$

De même, la section efficace d'extinction de la particule peut s'écrire comme une somme des contributions de chaque multipôle :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{n_m^2 k_0^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \operatorname{Re}\{a_l + b_l\}. \quad \text{Eq 1.47}$$

En développant au première ordre non nul en D/λ les expressions précédentes en fonction de χ , on retrouve l'expression de la section efficace d'extinction calculée pour une petite sphère métallique dans l'approximation quasi-statique. Pour des particules de quelques dizaines de nanomètres ou plus, les spectres d'extinction, de diffusion et d'absorption peuvent être calculés par résolution numérique des Eq 1.44 - 1.47, ce que nous avons réalisé à l'aide d'un programme sous Mathematica.

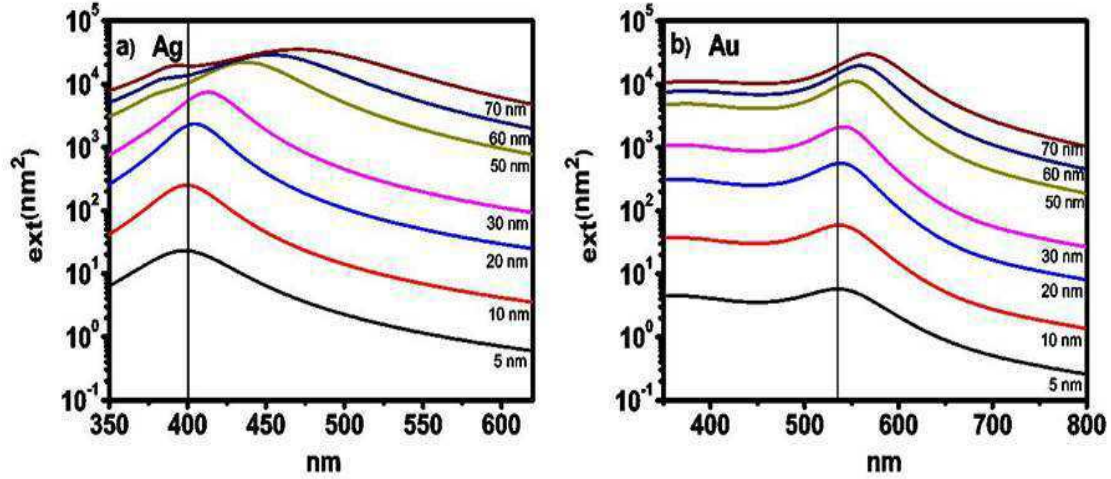


Figure I.16 : Section efficace d'extinction calculée pour une nanoparticule d'Ag (a) et d'or (b) dans un environnement d'indice de réfraction $n_m = 1.5$ pour différents diamètres. Le coefficient g_s du terme de surface est prise égale à 0.7.

A titre d'exemple, la figure I.16 montre la section efficace d'extinction des nanoparticules d'argent (a) et d'or (b) dans une matrice diélectrique transparente d'indice optique $n_m = 1.5$ pour des diamètres compris entre 5 et 70 nm. La constante diélectrique ϵ du métal de la nanoparticule à été déterminée à partir de celle de milieu massif en ajoutant la contribution de surface avec $g_s = 0.7$ (Eq 1.21). La position de la résonance plasmon de surface se déplace vers le rouge pour les plus grandes tailles (à partir de 20 – 30 nm) du fait de l'influence croissante des termes multipolaires. La RPS s'élargie également de façon importante, du fait de l'augmentation de l'amortissement radiatif. On voit aussi l'apparition d'un pic quadripolaire pour l'argent autour de 380 nm pour les plus grosse taille (Fig. I.16), alors que celui-ci est noyé dans les interbandes pour l'or.

III.3.2 Sphéroïde.

La théorie multipolaire de Mie, développée pour des particules sphériques, a été généralisée par V. G. Faranov et collaborateurs à des nanosystèmes de forme sphéroïdale homogènes²³ et de type cœur-couronne²⁶.

Le problème est alors résolu par la méthode de séparation des variables dans un système de coordonnées sphéroïdales (ξ, η, φ) , qui est lié au système cartésien de la manière suivante :

$$\begin{aligned} x &= \frac{d}{2}(\xi^2 \pm 1)^{1/2}(1 - \eta^2)^{1/2} \cos \varphi, \\ y &= \frac{d}{2}(\xi^2 \pm 1)^{1/2}(1 - \eta^2)^{1/2} \sin \varphi, \\ z &= \frac{d}{2}\xi\eta. \end{aligned} \quad \text{Eq 1.48}$$

Le principe de calcul est le suivant. Nous allons appeler respectivement $\vec{E}^{(i)}, \vec{H}^{(i)}$, et $E_\tau^{(i)}, H_\tau^{(i)}$ les vecteurs des champs électriques et magnétiques et leurs composantes tangentielles à la surface de l'ellipsoïde. L'exposant (i) prend les valeurs 0, 1 ou 2, qui correspondent respectivement au champ incident, au champ diffusé et au champ à l'intérieur de la particule. Avec ces définitions, les conditions aux limites du problème électromagnétique pour un sphéroïde homogène prennent la forme²³

$$\begin{aligned} \Delta \vec{E}^{(1)} + k_1^2 \vec{E}^{(1)} &= 0, \\ \Delta \vec{E}^{(2)} + k_2^2 \vec{E}^{(2)} &= 0, \end{aligned} \quad \text{Eq 1.49}$$

$$\text{div} \vec{E}^{(1)} = 0, \quad \text{div} \vec{E}^{(2)} = 0 \quad \text{Eq 1.50}$$

$$\left. \begin{aligned} \vec{E}_\eta^{(0)} + \vec{E}_\eta^{(1)} &= \vec{E}_\eta^{(2)}, & \vec{E}_\varphi^{(0)} + \vec{E}_\varphi^{(1)} &= \vec{E}_\varphi^{(2)}, \\ \vec{H}_n^{(0)} + \vec{H}_n^{(1)} &= \vec{H}_n^{(2)}, & \vec{H}_o^{(0)} + \vec{H}_o^{(1)} &= \vec{H}_o^{(2)}, \end{aligned} \right\} \quad \text{Eq 1.51}$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \vec{r} \left(\frac{\partial \vec{E}^{(1)}}{\partial r} - ik_1 \vec{E}^{(1)} \right) = 0, \quad \text{Eq 1.52}$$

où $k = \sqrt{\varepsilon\mu}k_0$ est le nombre d'onde d'un milieu avec permittivité complexe ε et perméabilité magnétique μ et les indices 1 et 2 correspondent au milieu à l'intérieur et à l'extérieur de la particule ($k_0 = \omega/c$ est le nombre d'onde dans le vide, ξ_0 est la coordonnée radiale à la surface du sphéroïde et $\vec{r}$ le vecteur rayon).

La méthode par séparation de variables consiste à diviser la solution en deux termes :

$$\vec{E}^{(i)} = \vec{E}_1^{(i)} + E_2^{(i)}, \quad \vec{H}^{(i)} = \vec{H}_1^{(i)} + \vec{H}_2^{(i)}. \quad \text{Eq 1.53}$$

Le premier des deux termes dans chaque somme ne dépend pas de l'angle azimuthal φ , alors que la moyenne du second terme en fonction de φ est nulle. Le problème est alors divisé en deux parties, axisymétrique et non axisymétrique, qui peuvent être résolues de manière exacte. An analogie avec le calcul multipolaire des sections efficaces dans le cas d'une sphère par la théorie de Mie, les champs électrique et magnétique sont exprimés comme des sommes d'onde angulaires et radiales, prolates ou oblates, dont le choix dépend de la géométrie du système. Les amplitudes des ces d'ondes sont obtenues à partir des conditions aux limites (I.50) – (I.52). Le développement mathématique complet est lourd, et est décrit en détail dans les références 20 et 21.

Dans le cadre de ce travail de thèse, les calculs multipolaires des sections efficaces dans le cas de particules sphéroïdales ont été effectués grâce à un programme informatique développé sous LabView sur la base des expressions données dans ces références.

III.4 Méthodes numériques.

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré des nanoparticules de forme simple (sphère ou sphéroïde) pour lequel des solutions analytiques peuvent être obtenue. En revanche, pour des nanoparticules de forme arbitraire, les calculs analytiques deviennent très délicats. On doit alors utiliser des méthodes numériques comme par exemple l'approximation des dipôles discrets (Discrete-Dipole Approximation (DDA)) ou la méthode des éléments finis (Finite Element

Method (FEM)), pour reproduire les spectres d'extinction, d'absorption et de diffusion des nanoparticules.

III.4.1 Approximation des dipôles discrets (DDA, Discrete Dipole Approximation).

La méthode DDA est une méthode numérique générale, qui a été proposée par Purcell et Pennypacker²⁷ pour simuler la diffusion et l'absorption des ondes électromagnétiques par un objet de forme et de composition arbitraire. Il consiste à remplacer l'objet diffuseur par un ensemble de N points séparés par une distance d très petite devant la longueur d'onde, chacun se comportant comme un dipôle (voir Fig. I.17).

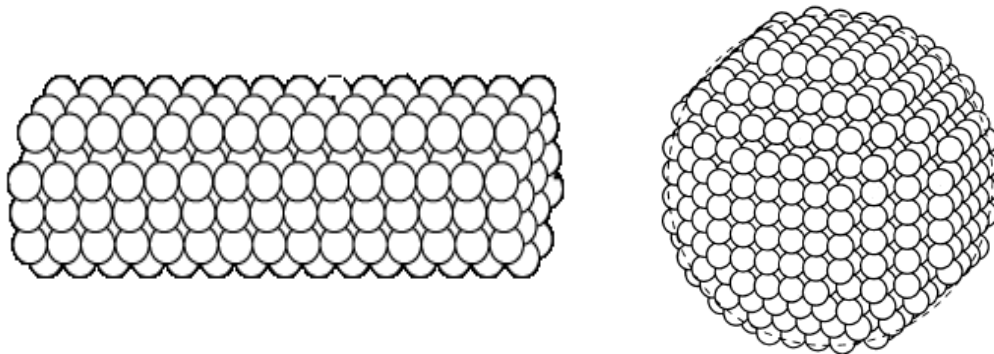


Figure I.17 : Approximation des dipôles discrets pour un objet de forme sphérique ou cylindrique. Chaque sphère symbolise un dipôle élémentaire qui forme le nano-objet.

Chaque dipôle j interagit avec l'onde électromagnétique plane incidente et le champ électrique dû aux autres dipôles. Cela conduit à un système d'équations linéaires couplées, permettant de déterminer la polarisation de N points. Les sections efficaces de diffusion et d'extinction peuvent alors être déterminées à partir de l'ensemble de ces polarisations.

Plus spécifiquement, on considère que chaque dipôle j est caractérisé par un tenseur de polarisabilité $\underline{\alpha}_j$. Le moment dipolaire instantané du dipôle j vaut alors:

$$\vec{P}_j = \underline{\alpha}_j \vec{E}_{ext,j}, \quad \text{Eq 1.54}$$

avec

$$\vec{E}_{ext,j} = \vec{E}_{inc,j} + \sum_{k \neq j}^N (-A_{jk} \vec{P}_k), \quad \text{Eq 1.55}$$

où, $\vec{E}_{inc,j} = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j - i\omega t)$ correspond au champ incident et $-A_{jk} \vec{P}_k$ est la contribution au champ électrique induit par le dipôle k .

Le terme $A_{jk} \vec{P}_k$ est donné par :

$$A_{jk} \vec{P}_k = \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^3} \left\{ k^2 \vec{r}_{jk} \times (\vec{r}_{jk} \times \vec{P}_k) + \frac{(1 - ik\vec{r}_{jk})}{r_{jk}^2} \times [r_{jk}^2 \vec{P}_k - 3\vec{r}_{jk}(\vec{r}_{jk} \cdot \vec{P}_k)] \right\} \quad (j \neq k) \quad \text{Eq 1.56}$$

avec $\vec{r}_{jk} \equiv \vec{r}_j - \vec{r}_k$. Cette équation permet de déterminer la matrice A_{jk} pour $j \neq k$.

Une fois le moment dipolaire instantané $\vec{P}_j$ du dipôle j déterminé, la section efficace d'extinction peut être déduite à partir de la relation suivante :

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi k}{|\vec{E}_{inc}|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(\vec{E}_{inc,j}^* \cdot \vec{P}_j). \quad \text{Eq 1.57}$$

Cette méthode de calcul a été développée par Drain et collaborateurs^{28,29}, qui ont mis à disposition de la communauté scientifique leur code numérique.

III.4.2 FEM (The Finite Element Method).

La méthode des éléments finis permet également de modéliser la diffusion et l'absorption des ondes électromagnétiques par un objet de forme et de composition arbitraire. Elle est basée sur la résolution numérique des équations différentielles qui décrivent le problème physique en tenant compte des conditions aux limites. De même que la méthode DDA, cette approche est basée sur la discrétisation du volume de l'objet diffuseur et de son environnement en un ensemble d'éléments finis (tétraèdre ou prismes triangulaires, ...). Cette méthode a connu ces dernières années un grand succès suite à la création et à la commercialisation de logiciels tels que COMSOL Multiphysics.

Nous l'avons appliquée à l'analyse des sections efficaces d'extinction de nanobâtonnets d'or (voir chapitre IV). Pour cela, un code numérique développé par l'équipe ONLI du LASIM et par l'université de Ryerson au Canada a été utilisé.

IV. Propriétés optiques non-linéaires : étude optique de la dynamique électronique dans un milieu métallique.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons également étudié la réponse optique non-linéaire ultrarapide d'une nanoparticule métallique individuelle, au moyen de méthodes résolues en temps (technique pompe-sonde femtoseconde). La dépendance entre les propriétés optiques et les propriétés électroniques d'analyser la dynamique électronique ultrarapide et ainsi d'accéder aux interactions électroniques. Cette approche a été largement utilisée pour l'étude d'ensemble de nano-objets métalliques¹¹, et récemment étendus à un objet unique³⁰⁻³². Une configuration pompe-sonde est généralement utilisée, où l'absorption d'une première impulsion laser (pompe) porte le système hors équilibre. Une deuxième impulsion dite impulsion sonde, retardée par rapport à la première, permet de suivre le retour à l'équilibre du système à travers l'évolution de ses propriétés optiques. Nous allons détailler les différents mécanismes et les échelles de temps impliquées dans le retour à l'équilibre des nanoparticules métalliques excitées et discuter du suivi temporel des leurs propriétés optiques (voir Fig. I.18).

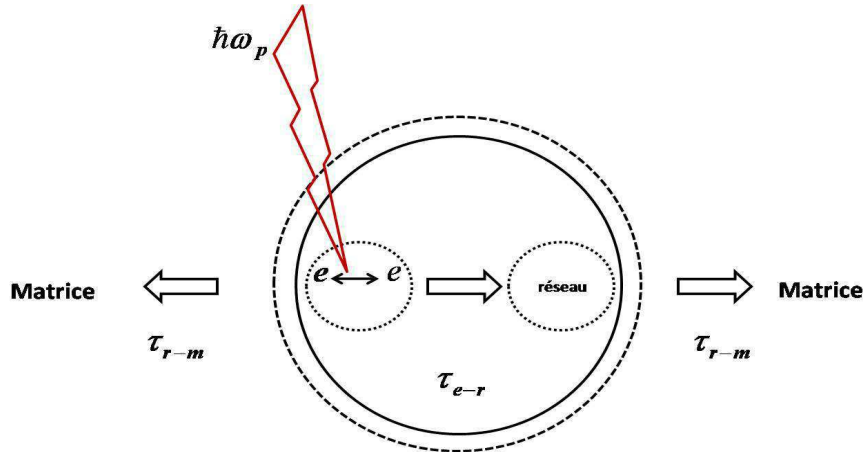


Figure I.18 : Schéma de principe de l'excitation sélective des électrons par une impulsion optique de pompe d'énergie $\hbar\omega_p$ dans une nanoparticule métallique. L'énergie absorbée est tout d'abord redistribuée entre les électrons (e) transférée vers le réseau cristallin de la particule métallique (r) puis vers la matrice (m) englobant les nanoparticules, avec des temps caractéristiques τ_{e-e} , τ_{e-r} et τ_{r-m} .

IV.1 Système hors équilibre.

Les électrons de conduction sont portés hors équilibre par absorption intrabande ou interbande d'une impulsion « pompe » femtoseconde de pulsation $\hbar\omega_p$. Lorsque l'absorption est intrabande, des électrons dans un état d'énergie E en-dessous du niveau de Fermi absorbent un photon et sont excités dans un état d'énergie $E + \hbar\omega_p$ (Fig. I.19). La distribution électronique est alors fortement modifiée et ne peut plus être décrite par une température interne. Le retour à l'équilibre se fait via deux mécanismes d'interaction : tout d'abord, les collisions électron-électron permettent au gaz d'électrons de se thermaliser à une température $T_e > T_0$ en quelques centaines de femtosecondes (T_0 est la température initiale avant l'excitation). Les interactions électron – phonon thermalisent le gaz d'électrons et le réseau une thermalisation à une température commune T_L sur une échelle de temps plus longue, de l'ordre de la picoseconde. La capacité calorifique de réseau étant très grande devant celle des électrons (environ 100 fois à température ambiante), l'élévation finale de température $T_L - T_0$ est très petite devant celle transitoire $T_e - T_0$.

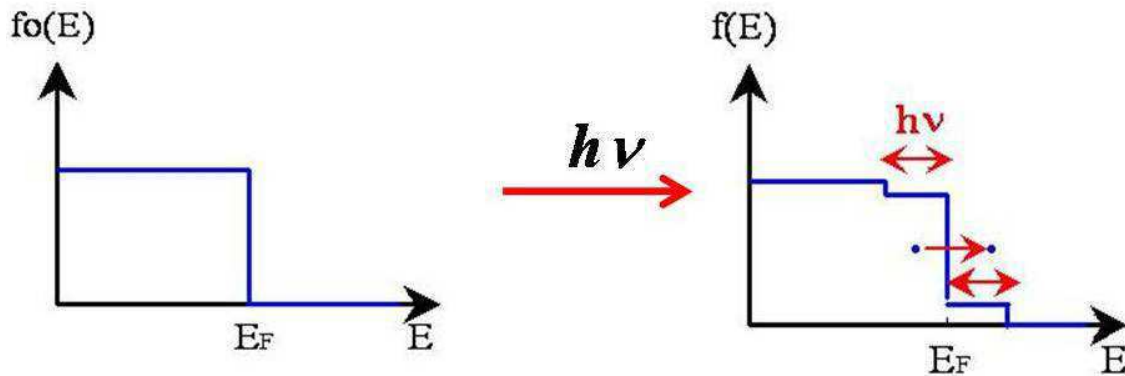


Figure I.19 : Absorption intrabande d'un photon de pompe par les électrons de conduction : création d'une distribution athermale.

Les processus impliqués sont similaires dans le cas d'une excitation interbande mais font intervenir une étape intermédiaire de recombinaison des trous excités dans la bande d par relaxation Auger (sur une échelle de temps de l'ordre de 30 fs)³³.

IV.2 Evolution de la distribution électronique.

A l'équilibre le gaz électronique est décrit par une fonction de distribution de Fermi-Dirac; la probabilité d'occupation d'un état de vecteur d'onde $\vec{k}$ s'écrit :

$$f_0(E(\vec{k})) = \frac{1}{e^{(E(\vec{k})-E_F)/k_B T_0} + 1}. \quad \text{Eq 1.58}$$

L'excitation et la relaxation des électrons de conduction sont décrites via leur fonction de distribution perturbée $f(\vec{k})$.

La dynamique électronique du système est contrôlée par des collisions électrons – électrons et électron – phonons. En tenant compte des sources de collisions et des sources de perturbations, l'évolution temporelle de f est décrite par l'équation de Boltzmann :

$$\frac{df(\vec{k})}{dt} = \left(\frac{df(\vec{k})}{dt} \right)_{e-e} + \left(\frac{df(\vec{k})}{dt} \right)_{e-ph} + L(\vec{k}, t). \quad \text{Eq 1.59}$$

Le premier terme représente la variation par unité de temps du nombre d'occupation de l'état $\vec{k}$ due aux collisions électrons – électrons et le second celle due aux collisions électrons – phonons. $L(\vec{k}, t)$ décrit l'excitation par l'impulsion laser à l'instant t ³⁴.

Pour une dispersion isotrope de la bande de conduction, l'équation (1.59) se simplifie car les nombres d'occupation ne dépendent plus que du module de $\vec{k}$, c'est-à-dire de l'énergie E .

Nous pouvons alors réécrire l'équation de Boltzmann en termes d'énergie :

$$\frac{df(E)}{dt} = \left(\frac{df(E)}{dt} \right)_{e-e} + \left(\frac{df(E)}{dt} \right)_{e-ph} + L(E, t). \quad \text{Eq 1.60}$$

C'est cette expression que nous avons utilisée pour calculer numériquement l'évolution de la distribution électrique lors et après perturbation par une impulsion fs . Pour cela un code numérique développé précédemment a été utilisé³⁴.

IV.3 Propriétés optiques non-linéaires.

Les propriétés optiques d'un métal sont décrites par sa constante diélectrique ε qui est reliée à la distribution électronique via la structure de bandes électroniques du métal et les probabilités de transition entre états électroniques. La mise hors équilibre des électrons par une impulsion laser suffisamment intense modifiera cette distribution et donc les propriétés optiques : c'est la réponse optique non-linéaire électronique du milieu. La variation transitoire de ε contient des informations sur la distribution électronique en fonction du temps et donc sur la cinétique électronique. La mesure des propriétés optiques transitoires permet alors de remonter aux différents mécanismes d'interaction électronique.

Les non-linéarités optiques d'un métal ont différentes origines électroniques, intrabande ou interbande. L'absorption interbande fait intervenir des états électroniques de la bande de conduction au voisinage de Fermi, tout au moins pour des fréquences proches du seuil des transitions interbandes. A cause du principe d'exclusion de Pauli, qui interdit les transitions vers des états pleins, la constante diélectrique interbande ε^{IB} est donc très sensible au nombre d'occupation électronique qui dépend des températures des électrons et du réseau. Leur modification par excitation optique femtoseconde va induire un changement transitoire de ε^{IB} qui peut être modélisé si l'on connaît la structure de bande du milieu.

La deuxième contribution au changement d'absorption transitoire dans un métal est liée à la modification de la partie intrabande de la constante diélectrique (Eq 1.21). En effet l'élévation de

la température électronique et du réseau, suite à l'excitation laser, induit une augmentation du taux de collision électronique γ et donc également un changement transitoire de constante diélectrique.

En choisissant une longueur d'onde de sonde adaptée, des informations sélectives peuvent ainsi être obtenues sur les interactions électron – électron et électron – phonon³⁵.

Un programme développé sous Delphi dans l'équipe permet de simuler les changements transitoires $\Delta\varepsilon_1^{IB}(t)$ et $\Delta\varepsilon_2^{IB}(t)$ du métal (argent ou or), et de les corrélérer au changement transitoire de transmission $\Delta T(t)/T$ mesuré dans une expérience de type pompe-sonde résolue en temps.

L'interprétation de la réponse non-linéaire ultrarapide d'un nanobâtonnet d'or individuel sera basée sur cette approche et les différents mécanismes discutés en détail (Chapitre IV).

Conclusion.

Dans le domaine visible, la réponse optique des métaux nobles à l'état massif, décrite à l'aide de la fonction diélectrique ε , est régie par deux types de transitions électroniques : les transitions intrabandes (au sein de la bande de la conduction, où les électrons peuvent être considérés comme quasi-libres), convenablement décrites par le modèle de Drude, et les transition interbandes (entre les bandes d et la bande de conduction) décrites par la théorie de Lindhard. Pour un objet métallique d'échelle nanométrique, une résonance plasmon de surface apparaît dans le spectre d'extinction optique. C'est un effet purement classique lié à l'exaltation locale de l'onde électromagnétique (confinement diélectrique). La position spectrale, l'amplitude et la largeur de cette résonance dépendent du métal qui constitue la nanoparticule et de la matrice environnante. De plus, pour des diamètres de particule inférieurs à quelques dizaines de nanomètres, des effets de taille intrinsèques (liés au confinement quantique des électrons) viennent corriger la constante diélectrique : la principale conséquence est associée classiquement à la limitation du libre parcours moyen des électrons, introduisant un élargissement de la RPS.

Les approches et des modèles disponibles pour modéliser la réponse optique linéaire des nanoparticules métalliques ont été présentés ici pour des particules sphériques ou ellipsoïdales homogène ou du type cœur-couronne. Des expressions analytiques des sections efficaces de diffusions et d'extinction peuvent alors être obtenues. Pour d'autres géométries, une résolution numérique des équations de Maxwell doit être utilisée.

Dans une deuxième partie, nous avons brièvement discuté la mise hors équilibre des électrons d'une nanoparticule métallique par absorption d'une impulsion femtoseconde, et la détection de la modification induite de ses propriétés optiques par une seconde impulsion. Cette technique pompe-sonde femtoseconde permet d'analyser la réponse optique non-linéaire électronique des nanoparticules. La variation transitoire de la constante diélectrique ε mesurée par l'impulsion sonde est déterminée par la distribution électronique transitoire, et permet ainsi d'accéder à la cinétique électronique.

Références.

- (1) Mie, G. *Annalen Der Physik* **1908**, 25, 377.
- (2) Landolt-Borstein. Vol. III /13c.
- (3) H.Hovel, S. F., A.Hilger, U.Kreibig and M.Vollmer. *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 18178.
- (4) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*, Holt saunders International Editions ed., 1976.
- (5) Johnson, P., B.; R, W., Christy. *Phy, Rev, B* **1962**, 6, 4370.
- (6) E.D.Palik. handbook of optical constants of solids; academic Press, 1985.
- (7) D.Pines; P.Nozière *The theory of quantum liquids, vol.I: normal Fermi liquids*, W.A.Benjamin Inc ed.New York, 1966.
- (8) R.N.Gurzhi. *Sov. Phys. JETP* **1959**, 35(8), 673.
- (9) R.N.Gurzhi; M.Ya.Azbel; H.P.Lin. *Sov. Phys. Solid State* **1963**, 5, 554.
- (10) Smith, J. B.; Ehrenreich, H. *Physical Review B* **1982**, 25, 923.
- (11) C.Voisin. Etude femtoseconde de la dynamique électronique et vibrationnelle dans les nanoparticules métalliques, thèse de doctorat, Université Paris XI, 2001.
- (12) Guerrisi, M.; Rosei, R.; Winsemius, P. *Physical Review B* **1975**, 12, 557.
- (13) Ehrenreich, H.; Philipp, H. R. *Phy, Rev*, **1962**, 128, 1622.
- (14) Ziman, J. M. *Principles of the theory of solids*; University Press of Cambridge, 1969.
- (15) Hollstein, T.; Kreibig, U.; Leis, F. *Physica Status Solidi B-Basic Research* **1977**, 82, 545.
- (16) U.Kreibig; M.Vollmer. Optical properties of metal clusters; Springer ed. Berlin, 1995.
- (17) Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*; Wiley: New York, 1962.
- (18) Muskens, O.; Christofilos, D.; Del Fatti, N.; Vallée, F. *Journal of Optics a-Pure and Applied Optics* **2006**, 8, S264.
- (19) Butcher, P. N.; Lean, T. P. M. *Proc. Phys. Soc* **1963**, 81, 219.
- (20) Hache, F.; Ricard, D.; Flytzanis, C. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **1986**, 3, 1647.
- (21) C.F.Bohren; D.R.Huffman *absorption and scattering of light by Small Particles*, John Wiley ed.New-York, 1998.
- (22) Perenboom, J. A. A. J.; Wyder, P.; Meier, F. *Physics Reports* **1981**, 292, 78173.

- (23) Voshchinnikov, N. V.; Farafonov, V. G. *Astrophysics and Space Science* **1993**, 204, 19.
- (24) Muskens, O. L.; Billaud, P.; Broyer, M.; Fatti, N.; Vallée, F. *Physical Review B* **2008**, 78.
- (25) Evanoff, D. D.; White, R. L.; Chumanov, G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1522.
- (26) Farafonov, V. G.; Voshchinnikov, N. V.; Somsikov, V. V. *Applied Optics* **1996**, 35, 5412.
- (27) Purcell, E. M.; Pennypacker, C. R. *Astrophysical Journal* **1973**, 186:705.
- (28) Draine, B. T.; Flatau, P. J. *Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision* **1994**, 11, 1491.
- (29) Draine, B. T.; Flatau, P. J. *Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision* **2008**, 25, 2693.
- (30) Muskens, O. L.; Del Fatti, N.; Vallée, F. *Nano Letters* **2006**, 6, 552.
- (31) Baida, H.; Christofilos, D.; Maioli, P.; Crut, A.; Del Fatti, N.; Vallée, F. *Plasmonics: Nanoimaging, Nanofabrication, and Their Applications Iv* **2008**, 7033, 3319.
- (32) Burgin, J.; Langot, P.; Del Fatti, N.; Vallée, F.; Huang, W.; El-Sayed, M. A. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 11231.
- (33) Voisin, C.; Christofilos, D.; Del Fatti, N.; Vallée, F. *European Physical Journal D* **2001**, 16, 139.
- (34) Del Fatti, N.; Voisin, C.; Achermann, M.; Tzortzakis, S.; Christofilos, D.; Vallee, F. *Physical Review B* **2000**, 61, 16956.
- (35) Del Fatti, N.; Arbouet, A.; Vallée, F. *Applied Physics B-Lasers and Optics* **2006**, 84, 175.

Chapitre II : Techniques d'étude de nano-objets individuels

Introduction.

Les réponses optiques des nano-objets en général et des nano-objets métalliques en particulier dépendent très fortement de leurs propriétés intrinsèques (taille, forme et composition) et de leur environnement local (interface métal-milieu extérieur)^{1,2}. La dispersion de ces propriétés sur les différents nano-objets constitue alors une limitation à leur étude. Dans le cas de la résonance plasmon de surface, elle se traduit par un élargissement inhomogène de la raie mesurée, reflétant alors la moyenne des propriétés de l'ensemble des nanoparticules sondées.

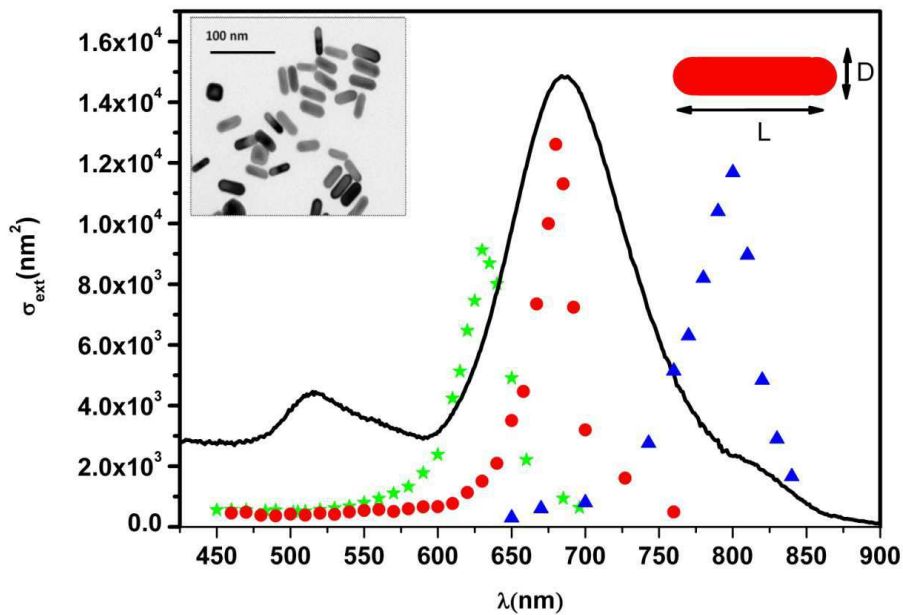


Figure II.1 : Comparaison entre le spectre d'absorption d'une solution colloïdale de nanobâtonnets d'or (trait plein noir en unités arbitraires) et trois sections efficaces d'extinction absolues de nanobâtonnets d'or individuels (étoiles vertes, cercles rouges et triangles bleus) issues de la même solution colloïdale (polarisation de la lumière longitudinale (L)). Insert : image en microscopie électronique à transmission de nanoparticules composant la solution colloïdale utilisée.

La figure II.1 illustre ce point à travers un exemple analysé au cours de ma thèse. Elle présente une comparaison entre le spectre d'extinction d'une solution colloïdale de nanobâtonnets d'or et ceux de nano-objets individuels (trois nanobâtonnets d'or différents issus de la solution précédente). On constate un élargissement spectral important du spectre d'ensemble des nanobâtonnets par rapport aux spectres individuels. Cet élargissement vient du fait que les nanobâtonnets d'or en solution n'ont pas tous la même taille ni le même rapport d'aspect. De plus des nanoparticules de formes différentes sont aussi présentes dans la solution colloïdale (insert de la Fig. II.1). Pour comparer très précisément les mesures aux modèles théoriques et s'affranchir de ces effets de moyenne, il faut pouvoir accéder à la réponse optique d'un objet unique.

Afin d'étudier les propriétés optiques de nanoparticules uniques, il est nécessaire de développer des techniques de spectroscopie très sensibles. Pour cette raison, cette décennie a vu un effort de recherche intense au niveau international pour la mise au point de techniques de détection et de spectroscopie de nanoparticules métalliques uniques³⁻⁸.

Ce chapitre présente les différentes approches en champ lointain qui sont maintenant utilisées. Dans la première partie, nous discuterons brièvement les différentes techniques de microscopie optique qui permettent de détecter des nano-objets individuels à partir d'une mesure de la lumière diffusée ou absorbée. Puis, nous décrirons en détail la technique que nous utilisons pour étudier les nanoparticules métalliques individuelles (spectroscopie par modulation spatiale (SMS))^{9,10}. La troisième partie sera consacrée à la corrélation entre la réponse optique des nanoparticules métalliques individuelles mesurée par SMS et ses images obtenues en microscopie électronique.

Enfin, dans la dernière partie, nous présenterons l'association de la technique de spectroscopie à modulation spatiale avec un système pompe-sonde femtoseconde à haute sensibilité. Ce système nous permettra d'étudier la dynamique de relaxation électronique dans les nanoparticules métalliques individuelles.

I. Techniques d'étude optique d'un nano-objet individuel : état de l'art.

Nous présentons ici très brièvement différentes techniques de microscopie optique qui ont été développées pour accéder aux propriétés optiques de nano-objets individuels métalliques. Parmi celles-ci, on peut distinguer deux approches principales : l'optique en champ proche et celle en champ lointain. On remarquera que les nanoparticules métalliques ayant un très faible rendement de luminescence, les techniques ultrasensibles de détection de luminescence développées pour l'étude de nano-objets uniques à fort rendement optique de fluorescence (molécules fluorescentes^{11,12} ou boîtes quantiques semi-conductrices⁷) ne peuvent pas être utilisées.

Les techniques en champ proche du type microscopie optique à balayage (Scanning Near-field Optical Microscopy (SNOM)) permettent d'observer et de caractériser des objets de taille nanométrique^{3,13}. La résolution spatiale est élevée, déterminée par la taille de la sonde et par la distance entre la sonde et l'échantillon. Dans le cas des métaux, cette approche a été utilisée pour déterminer le spectre d'absorption de nanoparticules d'or uniques jusqu'à des tailles de 20 nm³. L'interprétation des données issues de cette approche expérimentale et l'extraction des caractéristiques optiques du nano-objet étudié est cependant très difficile à cause du fort couplage dipolaire entre l'objet à étudier et la pointe de l'instrument. Elle nécessite une excellente connaissance de la géométrie de cette dernière³. Ce problème n'affecte pas les techniques en champ lointain, ce qui (en plus de leur plus grande facilité d'utilisation) a fortement motivé leur développement.

Les techniques en champ lointain ont une plus faible résolution spatiale (de l'ordre de demi-longueur d'onde optique) que les techniques en champ proche. Afin d'étudier un nano-objet individuel par ces techniques, il est alors nécessaire que les échantillons étudiés soient fortement dilués, avec un espacement entre objets plus grand que la résolution spatiale. Parmi ces techniques, nous pouvons citer la microscopie en champ sombre¹⁴, la microscopie par réflexion

totale⁸, la technique photothermique⁶, et la technique de spectroscopie à modulation spatiale que nous avons utilisé⁹.

I.1 La microscopie en champ sombre.

En 1913, Zsigmondy et collaborateurs ont mis au point une technique expérimentale appelée « Microscopie en Champ Sombre » qui leur a permis d'observer, de compter et d'estimer les tailles de particules métalliques sub-micrométriques dans un liquide¹⁵. Les possibilités offertes par la microscopie à champ sombre ont conduit à sa large utilisation en biologie et en sciences des matériaux¹⁶. Au cours de la dernière décennie, avec l'amélioration de la sensibilité des techniques de détection, elle a été utilisée pour étudier des nanoparticules métalliques uniques^{16,17}.

Le principe de ce type de microscopie est la collection sélective de la lumière diffusée par le système étudié dans un angle différent de celui de l'illumination. La figure II.2 présente un dispositif de microscopie en champ sombre qui a été utilisé pour étudier des nanoparticules métalliques individuelles¹⁴.

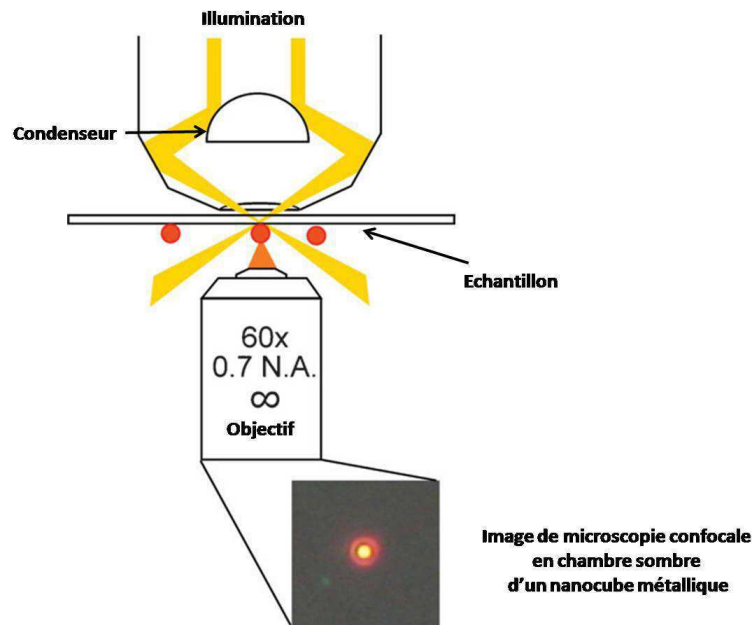


Figure II.2 : Dispositif de microscopie en champ sombre¹⁴.

Le condenseur du champ sombre permet de séparer spatialement le faisceau excitateur qui génère une illumination oblique (cône externe) du signal diffusé. Seule la lumière diffusée dans le cône d'ombre central est alors collectée par le deuxième objectif, dont l'ouverture numérique est plus faible que celle du condenseur. Dans l'exemple présenté, le nano-objet est éclairé en lumière blanche. L'image d'une zone de l'échantillon (Fig. II.2) présente une tache lumineuse (à la limite de diffraction) de couleur orange. Elle correspond à la diffusion d'un nanocube métallique unique de 100 nm de côté, caractérisé par une RPS proche de 650 nm^{14} .

La dépendance quadratique de l'intensité de la lumière diffusée avec le volume de la particule métallique (Eq 1.31 pour une sphère) limite en général la sensibilité de la microscopie en champ sombre à des particules de diamètres supérieurs ou égaux à 20 nm^{18} . Pour dépasser cette limite, des méthodes interférométriques ont été proposées où l'intensité détectée était due à une interférence entre la lumière diffusée par la nanoparticule et une onde référence (lumière réfléchie par l'échantillon ou par un miroir). Avec cette technique, on peut améliorer la limite de

détection jusqu'à la dizaine de nanomètres¹⁹, au prix d'une plus grande complexité, limitant son application.

I.2 La microscopie par réflexion totale

La technique de la microscopie par réflexion totale a été développée à partir de la technique de la microscopie à champ sombre⁸ (figure II.3) est également basée sur une mesure de diffusion.

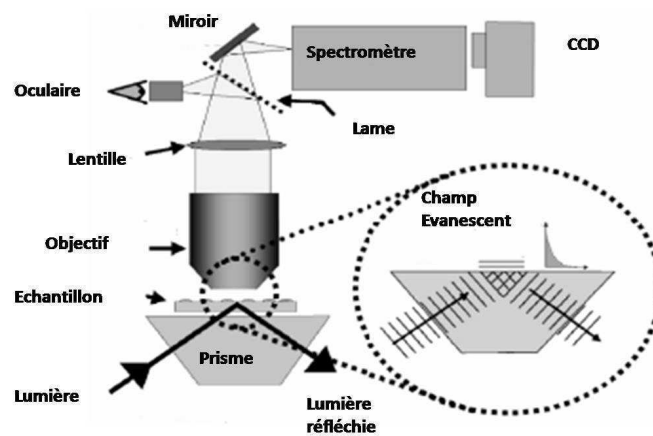


Figure II.3 : Dispositif de microscopie par réflexion totale⁸

L'échantillon est éclairé par un champ évanescent, généralement issu de la réflexion totale d'un faisceau lumineux à la surface d'un prisme. Des nanoparticules présentes à la surface diffusent l'onde évanescente, transférant l'énergie vers des modes propagatifs. L'énergie diffusée est alors collectée par un objectif de microscope et détectée en champ lointain, permettant de mesurer le spectre de diffusion des nanoparticules.

I.3 Technique photothermique.

Une méthode différente pour détecter des nanoparticules uniques a été développée à Bordeaux (voir Fig. II.4). Elle est basée sur l'effet photothermique induit par l'absorption d'un faisceau laser de pompe focalisé sur une nanoparticule^{5,6,20}.

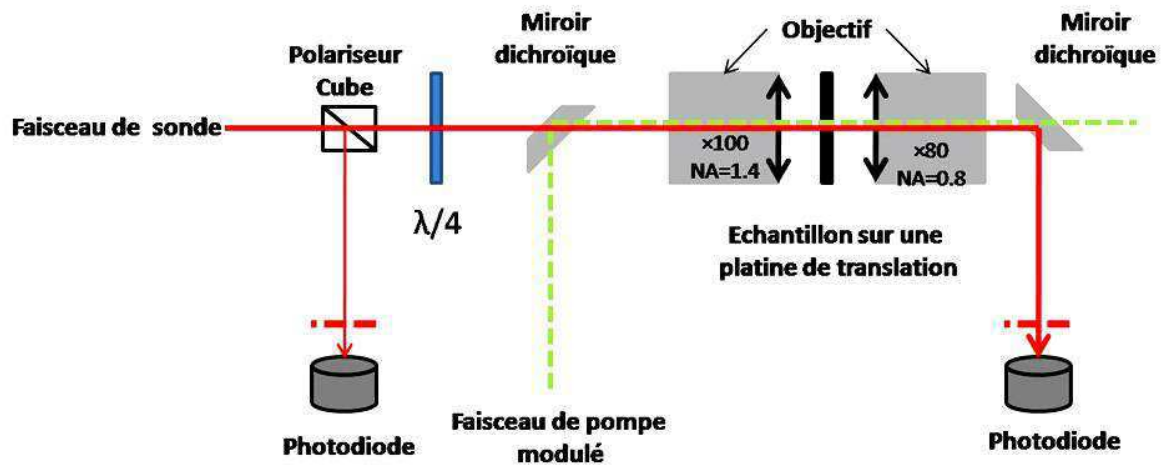


Figure II.4 : Technique d'imagerie de nanoparticules métalliques individuelles basée sur l'effet photothermique⁶.

Le principe de cette technique consiste à détecter l'échauffement qu'une particule absorbante induit dans son environnement. Si une nanoparticule est présente sous le faisceau laser de « pompe » (modulé temporellement en intensité à la fréquence f) l'indice de réfraction sera modifié localement autour de la particule par transfert thermique. La diffusion d'un faisceau « sonde » sera donc modifiée à la fréquence de modulation f , qui peut être détectée par une technique de détection synchrone. Cette méthode a permis d'observer des agrégats d'or jusqu'à des diamètres de quelques nanomètres. Sensible uniquement à la présence d'objets absorbants, elle trouve des applications dans le domaine du marquage biologique, où les particules métalliques présentent des avantages évidents (pas de photoblanchiment, ni de « clignotement »). Toutefois, le signal observé étant proportionnel à l'échauffement induit, il est nécessaire d'utiliser des lasers de puissance moyenne de l'ordre de quelques mW, incompatibles avec des impulsions courtes (les puissances crêtes très élevées conduisant à la destruction de l'échantillon).

II. Spectroscopie à modulation spatiale.

Nous avons utilisé la technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS) qui comparée aux techniques présentées ci-dessus, à l'avantage d'apporter des informations quantitatives (mesure « absolue » de la section efficace d'extinction), et d'être aisément utilisable en régime femtoseconde (permettant son association à un système pompe-sonde). Nous allons tout d'abord décrire le principe de la SMS, présenter brièvement la méthode de préparation de nos échantillons, et enfin discuter sa réalisation pratique.

II.1 Principe de la technique de spectroscopie à modulation spatiale (SMS).

La figure II.5 présente le principe de la méthode de spectroscopie à modulation spatiale. Il consiste à moduler la position d'un nano-objet sous un faisceau focalisé à la limite de diffraction. On réalise une détection synchrone des variations de transmission de ce faisceau, induites par cette modulation spatiale.

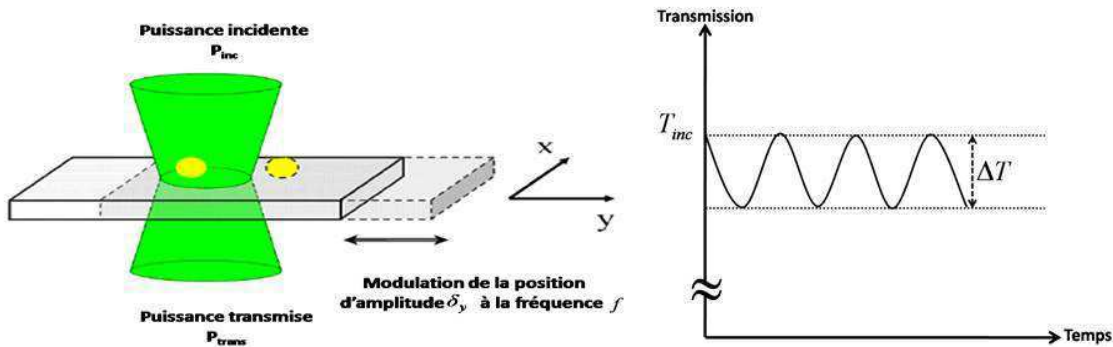


Figure II.5 : Principe de la technique SMS pour détecter et mesurer l'extinction de nano-objets individuels. La figure de droite illustre le changement de la puissance transmise due à la modulation de la position de la particule dans la zone focale.

En effet, supposons qu'une nanoparticule de taille petite devant la tache focale se trouve à une position définie par (x_0, y_0) dans un plan perpendiculaire au faisceau incident (Fig. II.5). Si

$I(x_0, y_0)$ est l'intensité du laser au point considéré, la puissance transmise P_{trans} est donnée en fonction de la puissance du faisceau incident P_{inc} et de la section efficace d'extinction σ_{ext} du nano-objet par :

$$P_{trans} = P_{inc} - \sigma_{ext}I(x_0, y_0), \quad \text{Eq 2.1}$$

Si la position de la nanoparticule est modulée à une fréquence f dans la direction (y) avec une amplitude de modulation δ_y : $y(t) = y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft)$ la puissance transmise devient :

$$P_{trans} = P_{inc} - \sigma_{ext}I(x_0, y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft)), \quad \text{Eq 2.2}$$

Lorsque l'amplitude de modulation δ_y est beaucoup plus faible que la taille du faisceau incident, $(\partial I(x, y)/\partial y|_{(x_0, y_0)} \times \delta_y \ll I(x_0, y_0))$, P_{trans} peut s'exprimer par un développement limité en δ_y , ce qui donne au seconde ordre :

$$P_{trans} \approx P_{inc} - \sigma_{ext}I(x_0, y_0) - \sigma_{ext} \left. \frac{\partial I}{\partial y} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y \sin(2\pi ft) - \frac{1}{2} \sigma_{ext} \left. \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y^2 \left(\frac{1 - \cos(4\pi ft)}{2} \right), \quad \text{Eq 2.3}$$

Le changement de transmission induit par l'extinction due à un nano-objet $\Delta P = P_{trans} - P_{inc}$ présente donc des termes oscillants à la fréquence f et à ses fréquences harmoniques. Les deux premiers termes à f et $2f$ sont respectivement proportionnels aux dérivées première et seconde du profil d'intensité du faisceau incident, par rapport à la direction de déplacement de l'échantillon, au point (x_0, y_0) où se situe la particule. En réalisant un balayage de la surface de l'échantillon et en détectant le signal aux fréquences f ou $2f$ avec un amplificateur à détection synchrone, nous obtenons ainsi des signaux présentant des profils spatiaux respectivement proportionnels à $(\partial I(x, y)/\partial y)$ et $(\partial^2 I(x, y)/\partial y^2)$.

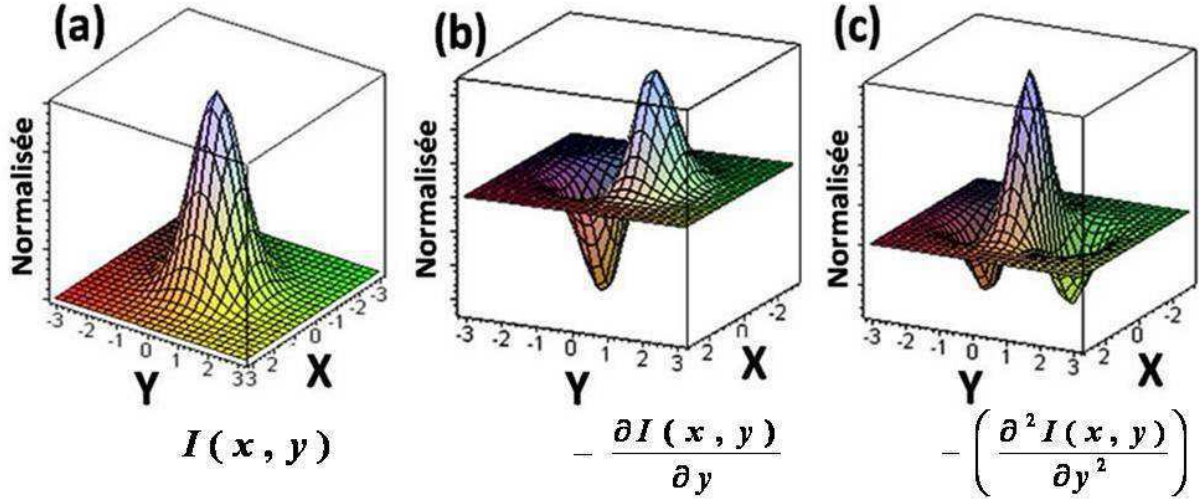


Figure II.6 : Allure de $\{\partial I(x, y)/\partial y\}$ (b) et $\{(\partial^2 I(x, y)/\partial y^2)\}$ (c) dans le cas d'un profil d'intensité lumineuse d'un faisceau laser $\{I(x, y)\}$ gaussien (a).

La figure II.6 illustre la forme des signaux attendus $(-\partial I(x, y)/\partial y)$ et $(-\partial^2 I(x, y)/\partial y^2)$ dans le cas d'un profil d'intensité gaussien. Le signal à f est nul lorsque la particule est au centre du faisceau et présente deux extrema dans la direction de modulation (Oy). A la fréquence $2f$, le signal détecté est au contraire maximal lorsque la particule est au centre du faisceau et présente deux minima de part et d'autre dans la direction (Oy). La détection à $2f$ permet une localisation plus précise de la nanoparticule.

Dans les deux cas, l'amplitude des signaux est directement proportionnelle à la valeur de la section efficace d'extinction de la nanoparticule, σ_{ext} (Eq 2.3). Elle permet ainsi sa mesure quantitative après calibration du système (paragraphe II.5), ainsi que celle de son spectre si une source de lumière accordable est utilisé (laser accordable, supercontinuum, lampe blanche (paragraphe II.4) La résolution spatiale de la méthode est donnée par l'espacement des deux extrema pour la détection à f et par celui entre les deux minima pour la détection à $2f$, par conséquent, elle est de l'ordre du diamètre de la tache focale.

Dans l'approximation d'une faible modulation, le signal est proportionnel au δ_y . Sa valeur optimale peut être déterminée en calculant numériquement le signal détectée à f ou $2f$ par extraction de la composante de Fourier correspondante. Les résultats des simulations numériques seront détaillés plus loin (paragraphe II.5).

II.2 Préparation des échantillons.

Comme la méthode de spectroscopie à modulation spatiale (SMS) est une méthode en champ lointain, sa résolution spatiale est de l'ordre de la tache focale, c'est-à-dire de quelques centaines de nanomètres. Pour étudier un objet individuel, il faut donc qu'une seule particule se trouve dans la zone éclairée. Pour cette raison nous utilisons des échantillons dilués constitués de nanoparticules déposées sur une surface avec une densité inférieure à une particule par micromètre carré. Ils ont été préparés par deux types de méthodes :

1. Des échantillons ont été préparés par une méthode de spin-coating sur un substrat transparent : une lamelle de verre ou une grille adaptée à la microscopie électronique à transmission (grille de SiO_2 , de Formvar, ou de Si_3N_4 ...). Cette méthode consiste simplement à déposer une ou plusieurs gouttelettes d'une solution colloïdale de nanoparticules à l'aide d'une micropipette sur un substrat en rotation. Le solvant et l'excédent de surfactant de la solution sont évacués par l'effet de la force centrifuge, alors que certaines nanoparticules de surfactant se fixent sur le substrat par interaction de Van der Waals (Fig. II.7).

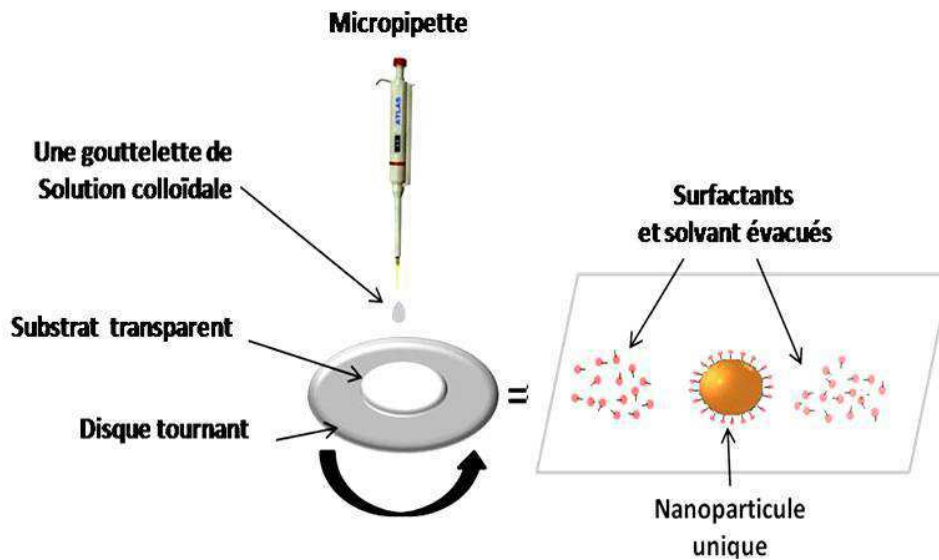


Figure II.7 : Principe de dépôt de nanoparticules colloïdales par la méthode de « spin coating »

La densité de nanoparticules déposées sur le substrat dépend de nombreux facteurs : la dilution de la solution colloïdale, la nature du surfactant, la taille des nanoparticules à déposer, la nature du substrat (degré d'hydrophobicité, dimension et topologie), la vitesse de rotation. Afin d'obtenir un dépôt bien adapté à notre technique de mesure SMS (densité suffisante mais inférieure à une nanoparticule par μm^2) on effectue plusieurs dépôts et on ajuste progressivement les paramètres suivants : dilution, nombre de gouttelettes, vitesse de rotation de spin-coating.

2. Nous avons également étudié des échantillons synthétisés par lithographie électronique. A titre d'exemple, la figure II.8 montre l'image de nano-tores d'or, lithographiés sur un substrat transparent par l'équipe de M. El-Sayed (USA).

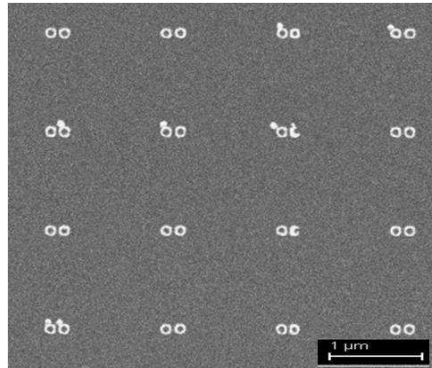


Figure II.8 : Image de microscopie électronique à balayage (SEM : Scanning Electron Microscopy) de nano-tors d'or lithographies sur un substrat de Si_3N_4 .

Cette approche permet la réalisation d'objets bien définis, et organisés sur la surface, mais de taille relativement importante (supérieur ou de l'ordre de 20 nm pour les plus petits). La plupart de nos études ont donc été réalisées sur des échantillons préparés par la méthode spin-coating, permettant une grande flexibilité sur la nature et la taille des nano-objets préparés par synthèse chimique.

II.3 Montage expérimental.

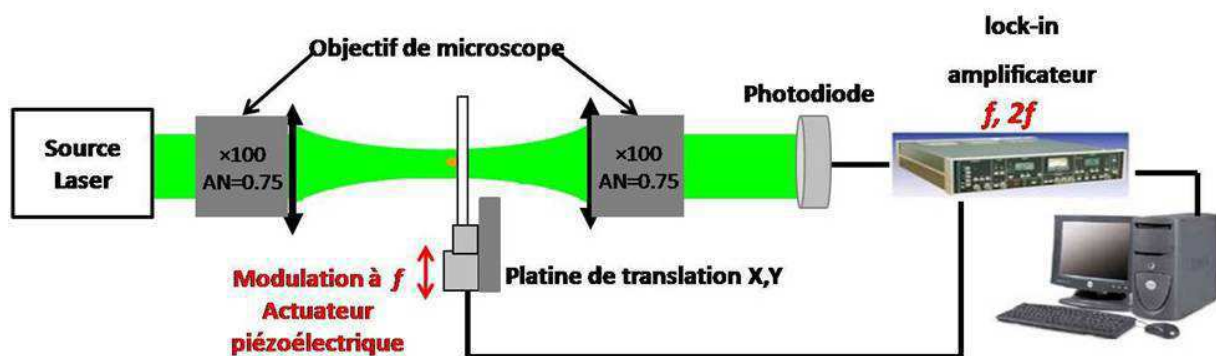


Figure II.9 : Dispositif expérimental réalisant la spectroscopie à modulation spatiale (SMS) en utilisant une source laser.

Un schéma du dispositif de spectroscopie à modulation spatiale est présenté figure II.9. Ce dernier comprend tout d'abord une source (S) qui peut être un laser accordable, une source de type supercontinuum ou bien une lampe blanche²¹. Suivent deux objectifs de microscope (caractérisés par un grandissement transversal X100, une ouverture numérique de 0.75, et une distance de travail de 4 mm). Le premier focalise le faisceau incident sur l'échantillon à la limite de la diffraction. Il est monté sur un actuateur piézoélectrique vibrant selon un axe donné à la fréquence $f = 1,5 \text{ kHz}$. La lumière transmise est ensuite collectée avec le deuxième objectif de microscope, identique au premier. L'échantillon et son actuateur piézoélectrique sont montés sur une platine de translation piézoélectrique (X,Y) permettant de balayer une surface de plusieurs micromètres carrés ($100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) avec une précision inférieure au nanomètre.

Une photodiode silicium mesure la puissance optique transmise par l'échantillon P_{trans} . Un amplificateur à détection synchrone (lock-in) numérique extrait la partie du signal modulée à f ou $2f$, et permet d'obtenir la variation relative de transmission $\Delta T/T = (P_{trans} - P_{inc})/P_{inc}$. L'amplitude et la forme de ce signal sont complètement indépendantes de la puissance incidente, ce qui nous permet d'utiliser une puissance très faible, inférieure au μW . Nous pouvons enregistrer cette variation relative de transmission sur des zones de l'échantillon de plusieurs micromètres carrés. L'acquisition est pilotée par un ordinateur qui gère le déplacement de la platine, l'acquisition de $\Delta T/T$ par l'amplificateur, l'affichage et l'enregistrement des données. La cartographie d'une région de $10 \times 10 \mu\text{m}$ avec un pas de $0,1 \mu\text{m}$ dans chaque direction (acquisition de 10000 points) nécessite environ 15 minutes. Il est également possible de réduire le bruit en moyennant plusieurs images. L'ensemble de ce système a été réalisé au laboratoire.

II.4 Sources lumineuses.

Lors de ce travail, les sources lumineuses que j'ai utilisées sont soit un laser femtoseconde ou un supercontinuum de lumière blanche (Equipe FemtoNanoOptics), soit une lampe blanche (Equipe Agrégats & Nanostructures). Ces différentes sources sont décrites ci-dessous.

II.4.1 Laser femtoseconde (Titane :Saphir).

Au cours de ma thèse, j'ai utilisé successivement deux sources lasers femtosecondes : un oscillateur femtoseconde Mira et un laser Chamaleon (société Coherent). Le deuxième est entièrement accordable de manière automatisée entre 680 nm et 1080 nm, alors que le premier nécessite un balayage manuel de la longueur d'onde sur un spectre plus limité. Le principe de fonctionnement de ces deux sources est identique.

Le milieu amplificateur est un cristal de saphir (Al_2O_3) dopé avec des ions de Ti^{3+} , il est coupé à l'angle de Brewster avec l'axe optique dans le plan d'incidence, ce qui détermine un fonctionnement avec une polarisation extraordinaire π et donc un gain maximal (voir Fig. II.10).

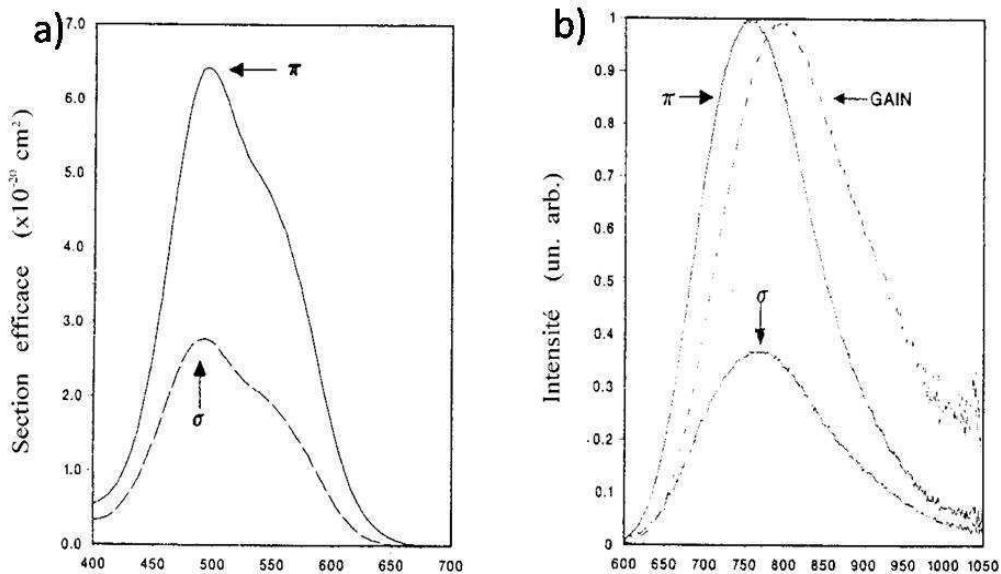


Figure II.10 : Spectre d'absorption du cristal de saphir dopé avec des ions Ti^{3+} . (b) Spectre de fluorescence de ce même cristal pour les polarisations σ (ordinaire) et π (extraordinaire) respectivement. La courbe de gain tient compte de la réabsorption²².

La courbe de gain de ce milieu est très large et permet d'obtenir un laser accordable dans le rouge-infrarouge, et de faire « laser » simultanément un grand nombre de modes longitudinaux. Lorsque tous ces modes oscillent avec une relation de phase bien déterminée et fixe dans le

temps, on obtient un fonctionnement en blocage de modes (mode-locking) qui permet d'obtenir des impulsions courtes d'une centaine de femtoseconde. L'inversion de population pour ce milieu actif est réalisée par un laser de pompe de type solide pompé par diodes à $\lambda = 532 \text{ nm}$ (type Coherent Verdi 10 W indépendant pour le laser Mira, Verdi 18 W intégré pour le laser Chamaleon).

Dans le tableau ci-dessous nous présentons les caractéristiques techniques des deux sources utilisées :

Paramètres	Mira	Chamaleon
Puissance moyenne	1W	>3 W @ $\lambda = 800 \text{ nm}$
Gamme de longueurs d'onde	Accordable manuellement entre 720 et 990 nm avec le jeu de miroir X-Wave	Accordable automatiquement entre 680 et 1080 nm (pilote par ordinateur)
Taux de répétition	76 MHz	80 MHz
Durée des impulsions	<140 fs	<140 fs

Tableau II.1 : Caractéristiques techniques du Mira et du Chamaleon (d'après notice technique fournie par la société Coherent).

Ces lasers femtosecondes nous permettent à la fois d'avoir une source accordable en longueur d'onde dans l'infrarouge, pour les mesures des spectres d'extinction de nanoparticules uniques (en particulier de nanobâtonnets d'or), et d'utiliser leur courte durée dans les mesures de type pompe – sonde résolues en temps (décrites plus loin). Elles permettant également d'obtenir une source accordable dans le bleu, par doublage de fréquence du faisceau infrarouge. Pour cela

une partie du laser est focalisée dans un cristal non-linéaire de BBO (béta-borate de baryum, cristal uniaxe négatif) qui génère la seconde harmonique (UV-bleu), voir figure II.11. Par ce processus non linéaire nous pouvons ainsi accéder à la gamme de longueurs d'onde 340 – 540 nm, nécessaire pour étudier les nanoparticules d'argent et d'or. La partie du spectre inférieure à 380 nm ne pourra pas cependant être exploitée, du fait de l'absorption des objectifs de microscope dans cette gamme spectrale.

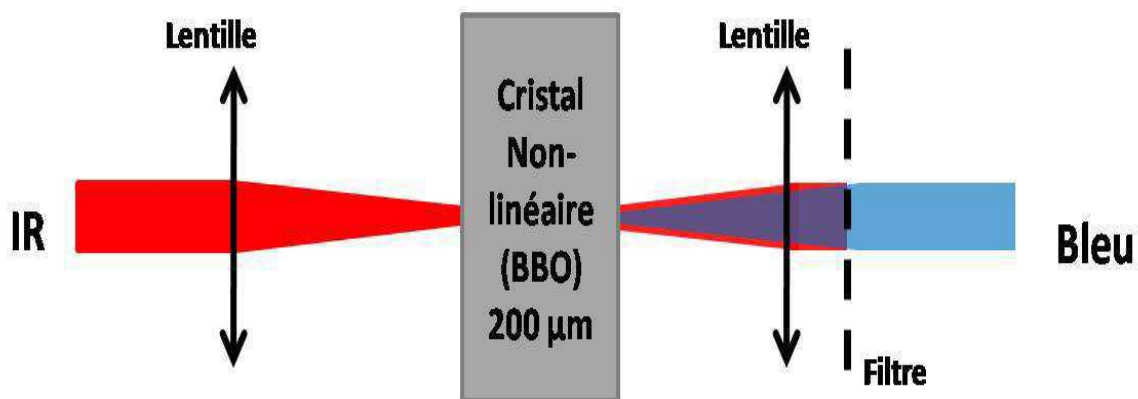


Figure II.11 : Principe de la génération de seconde harmonique : une partie du faisceau laser femtoseconde est focalisée sur un cristal non linéaire (lentille de focale $f = 5$ cm, épaisseur du cristal $e = 200$ µm). A la sortie du cristal, le faisceau harmonique (bleu) est sélectivement transmis par un filtre coloré.

II.4.2 Supercontinuum.

Pour obtenir une source accordable dans la partie visible du spectre non couverte par les sources précédente (de 540 à 680 nm), nous avons utilisé la génération de supercontinuum dans une fibre photonique non-linéaire. Pour cela les impulsions femtosecondes de longueur d'onde 750 nm, produites par une des sources précédentes, sont injectées dans la fibre (puissance 300 mW), Fig. II.12. Le supercontinuum généré par effets non linéaires est dispersé par une paire de réseaux en configuration 4f pour éviter les effets d'astigmatisme²³. Une partie du spectre

est sélectionnée avec une fente et envoyée vers le dispositif de mesure. La polarisation linéaire du faisceau de sortie est imposée par un polariseur.

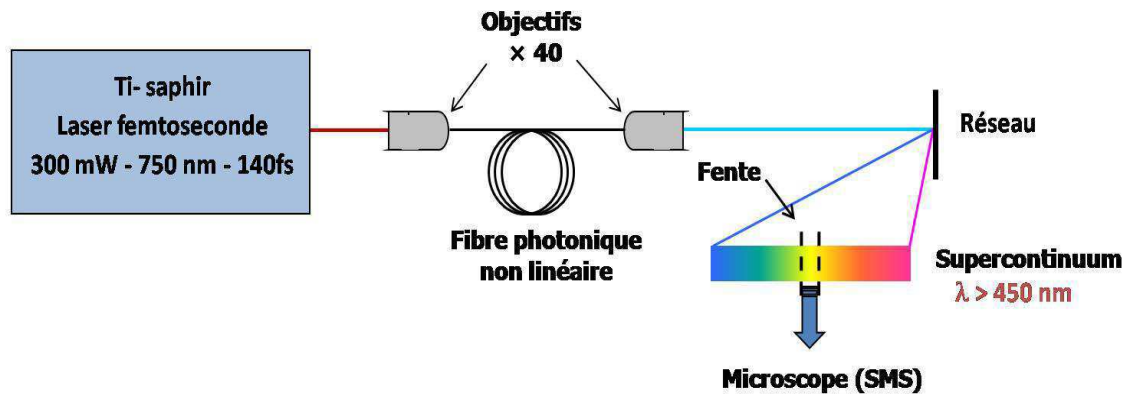


Figure II.12 : Schéma de principe de la génération d'un supercontinuum par un laser femtoseconde injecté dans une fibre photonique

Le dispositif à fibre photonique que nous avons utilisé est le modèle SCG-800 de Newport (voir Fig. II.13 (a)). Il contient une fibre à photonique non-linéaire de 12 cm de longueur avec annulation de la dispersion à 750 nm. Les extrémités de la fibre sont reliées à des férules porte-fibres à quartz. La fibre est montée dans un boîtier en aluminium de 25 mm de diamètre et 120 mm de long, que nous avons installé sur une platine de translation.

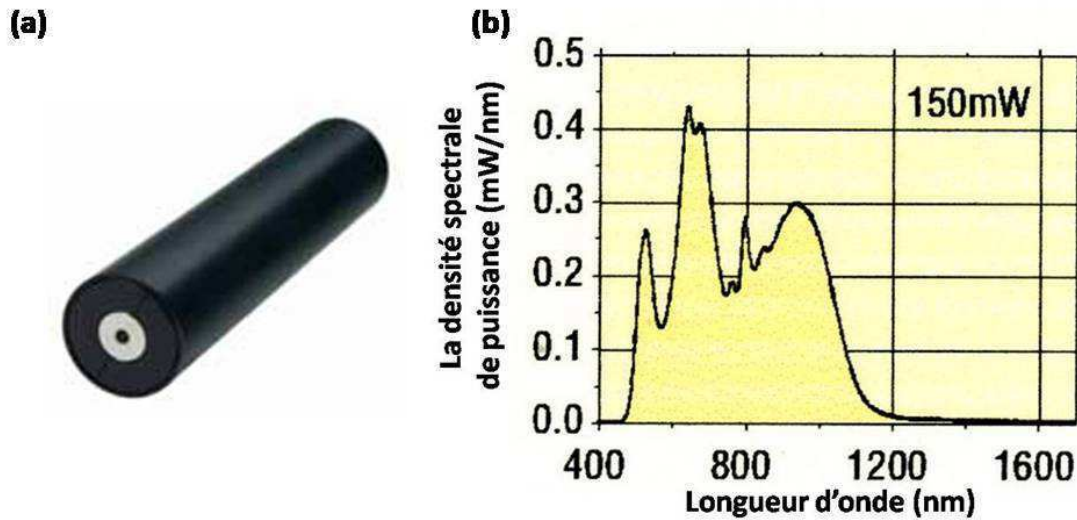


Figure II.13 : Caractéristique de la fibre photonique NewPort SCG-800 et spectre typique généré par injection d'impulsions femtosecondes à 750 nm.

La figure II.13 (b) illustre la distribution de la densité spectrale de puissance du supercontinuum, pour une puissance de sortie de 150 mW à $\lambda = 750 \text{ nm}$. Des longueurs d'onde dans le visible-IR sont générées, mais cette source donne difficilement accès à des longueurs d'onde dans l'UV ($\lambda < 450 \text{ nm}$), limitant son application dans le cas des nanoparticules d'argent (RPS autour de 420 nm). De plus la source de lumière obtenue est nettement plus bruyante que la source femtoseconde initiale, limitant le rapport signal sur bruit des mesures SMS (sensibilité environ dix fois plus faible).

II.4.3 Lampe blanche.

La lampe blanche de type QTH (Quartz-Tungstène-Halogène) utilise un filament de tungstène porté à haute température (3200 K) dans une ampoule en quartz à environnement halogène. Un miroir réflecteur permet de focaliser l'image du filament à l'extérieur du boîtier au niveau d'un trou source (pinhole), placé dans ce plan image. Celui-ci est éclairé de manière quasi-uniforme par une partie de la surface du filament (zone d'émittance homogène) et agit

comme une source quasi-ponctuelle. La courbe d'émission de la lampe est centrée vers 550 nm et s'étend de 300 nm à quelques micromètres (figure II.14).

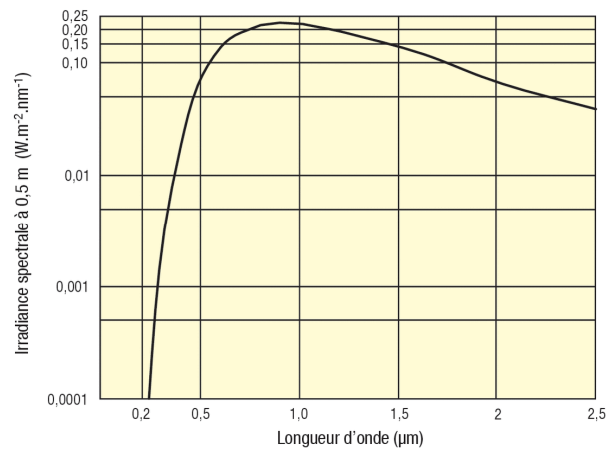


Figure II.14 : Emittance spectrale de la lampe blanche.

Cette source est utilisée dans le montage de spectroscopie à modulation spatiale développé par l'équipe Agrégats & Nanostructures²¹. Pour pouvoir réaliser des mesures dans l'UV proche et limiter les effets de dispersion, les deux objectifs de microscope sont de type réflectifs Cassegrain. Ils sont caractérisés par une ouverture numérique $\text{NA} = 0,65$, un grandissement transversal $\times 52$, une distance focale de 3,5 mm et une distance de travail de 1,9 mm.

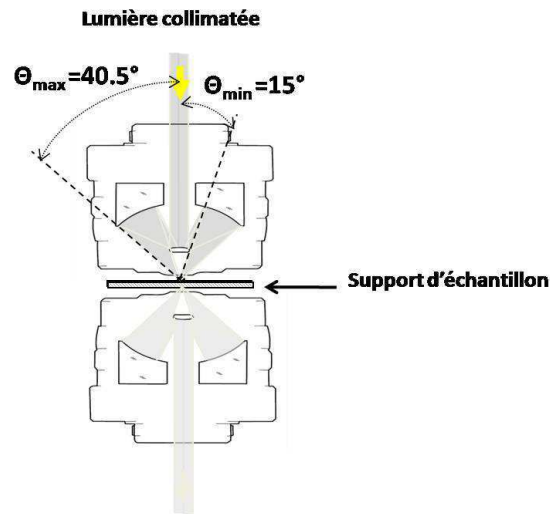


Figure II.15 : Schéma de l'objectif de microscope réflectif de type de Cassegrain, qui se compose de deux miroirs quasi-concentriques: un petit miroir convexe (rayon $R_1=4.86$ mm) maintenu sur l'axe optique par un système de trois fines pattes métalliques, et un miroir concave (rayon $R_2=17.47$ mm).

Cet objectif réflectif est achromatique mais présente des aberrations géométriques intrinsèques. Le faisceau est focalisé entre les deux cônes d'angles polaires $\theta_{\min}$ et $\theta_{\max}$. $\theta_{\min}=15^\circ$ est imposée par la taille du petit miroir qui recueille le faisceau collimaté entrant et $\theta_{\max}=40.5^\circ$ est donnée par la géométrie du deuxième miroir quand le premier est entièrement éclairé.

De moindre coût, l'utilisation d'une lampe blanche permet de mesurer facilement des spectres d'extinction sur une large gamme de longueur d'onde, néanmoins sa faible brillance par rapport à une lumière laser limite la sensibilité du système (limite de sensibilité de l'ordre de 12 nm pour des sphères d'argent²¹, 2 nm avec une source laser⁹). Nous l'avons utilisée lors de ma thèse pour étudier des nanoparticules d'argent entourées d'une coquille en silice de taille $< D >= 50$ nm. Les mesures sur les petites tailles ($< D >= 12$ nm, $< D >= 25$ nm) ont été réalisées avec la technique SMS basée sur les sources lasers.

II.5 Détection d'une nanoparticule individuelle et calibration du système.

La mesure du spectre d'extinction d'une nanoparticule métallique individuelle nécessite tout d'abord sa détection sur la surface de l'échantillon. Pour cela on réalise une cartographie optique de l'échantillon à une longueur d'onde proche de la RPS des nano-objets que l'on désire étudier (Fig. II.16).

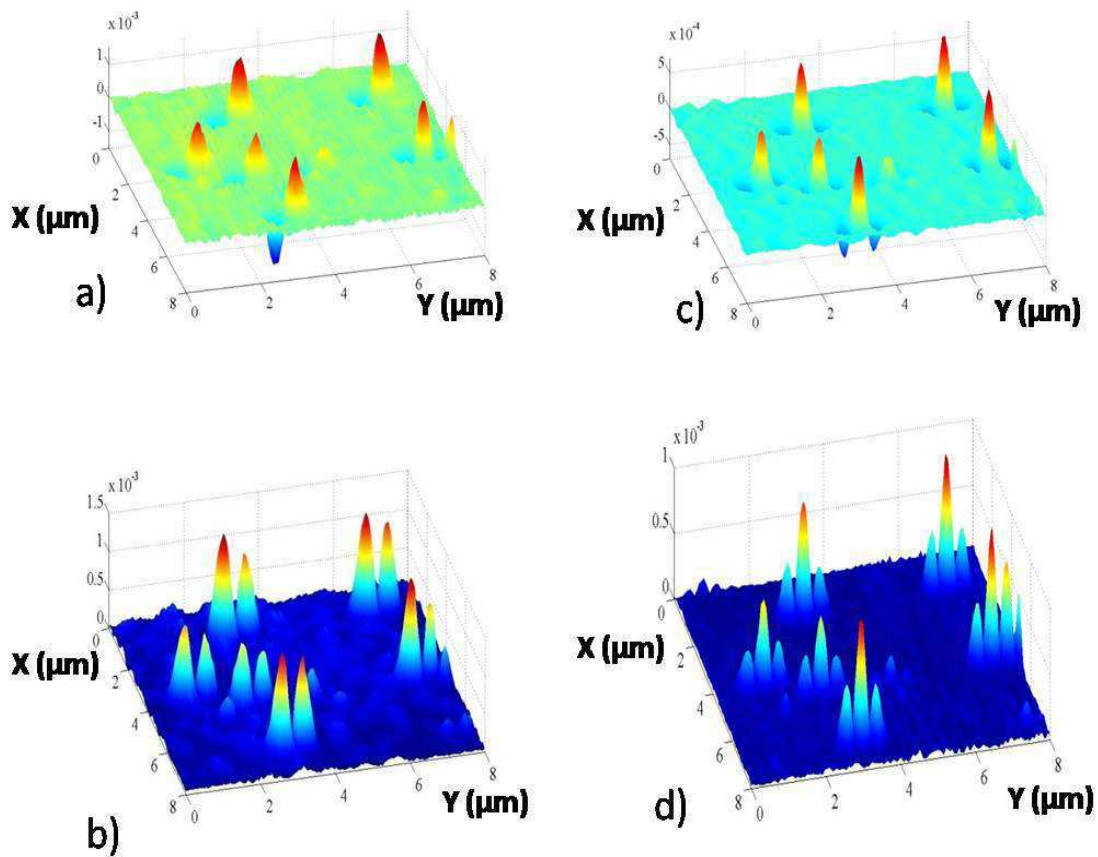


Figure II.16 : Détection à $\lambda = 532 \text{ nm}$ de nanoparticules d'or individuelles de 15 nm de diamètre déposées sur une lame de verre : la changement de transmission normalisé $\Delta T/T$ (a) et sa valeur absolue $|\Delta T/T|$ (b) détectés à f . Même signaux (c) et (d) détectés à $2f$ sur la même région de $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$.

La grandeur expérimentale à laquelle nous accédons directement est la variation relative de puissance transmise $(P_{trans} - P_{inc})/P_{inc}$ (Eq 2.2) ou encore de transmission $\Delta T/T$ (à f ou

$2f$). Le signal expérimental induit par la présence d'un objet absorbant ou diffusant a la forme de la dérivée (première ou seconde) du profil spatial du faisceau focalisé sur l'objet, dans la direction de vibration de l'échantillon (Y). Dans l'autre direction (X), le signal reproduit la forme du profil d'intensité focalisé, (Fig. II.17) en accord avec la modélisation (Fig II.18). L'amplitude maximale $\Delta T/T_{\max}$ est proportionnelle à la section efficace d'extinction, σ_{ext} , de l'objet à l'origine du signal. Le coefficient de proportionnalité dépend des conditions expérimentales (taille du faisceau focalisé et amplitude de vibration de l'échantillon). Sa détermination, c'est-à-dire la calibration du système, est nécessaire pour déterminer σ_{ext} et va être discutée dans ce qui suit.

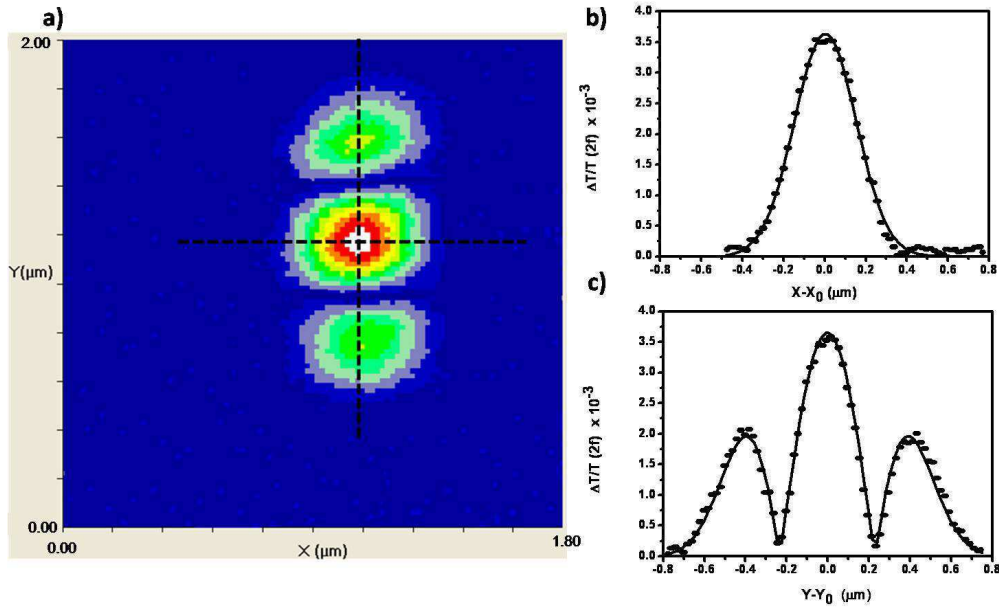


Figure II.17 : *Change de transmission $|\Delta T/T|$ à $2f$ ($f=1500$ Hz) et à $\lambda = 515$ nm pour une nanoparticule d'or d'environ 15 nm de diamètre centrée à $X_0= 1.2 \mu\text{m}$ et $Y_0= 1.2 \mu\text{m}$. La modulation est réalisée suivant la direction verticale. (b) Points : Coupe horizontale du changement de transmission mesuré. Ligne : fit gaussien de largeur à mi-hauteur $d_{FWHM} = 0.35 \mu\text{m}$. (c) Points : Coupe verticale du changement de transmission. Ligne : signal calculé avec les valeurs suivantes $\delta_y = 0.35 \mu\text{m}$, $d_{FWHM} = 0.35 \mu\text{m}$, $\sigma_{ext} = 750 \text{ nm}^2$.*

En éclairant la pupille d'entrée de l'objectif de focalisation avec une lumière laser quasi-uniforme (tache de faisceau suffisamment grande), la limite de diffraction peut être atteinte (tâche d'Airy). Le diamètre de la tache focale (largeur totale à mi-hauteur) est alors donnée par :

$$d_{FWHM} = \frac{0,515}{N.A.} \lambda \quad \text{Eq 2.4}$$

où N.A. est l'ouverture numérique de l'objectif (N.A. = 0.75 pour l'objectif que nous avons utilisé). Avec notre système expérimental la limite de diffraction théorique correspond donc à $d_{FWHM} \approx 0.69\lambda$. La largeur à mi-hauteur expérimentale mesurée grâce à l'ajustement de la coupe horizontale du signal confirme cette valeur, et ceci pour toutes les longueurs d'ondes utilisées (Fig. II.17 (b)).

Afin de déterminer les conditions expérimentales optimales de détection, nous avons modélisé le signal mesuré avec l'amplificateur à détection synchrone en calculant numériquement les composantes à la fréquence f et $2f$ du changement de transmission ($\Delta T/T = (P_{trans} - P_{inc})/P_{inc}$). Le signal induit par l'extinction d'un nano-objet éclairé par un faisceau focalisé gaussien sur une taille $d_{FWHM} = 0.35 \mu m$ a été calculé numériquement en fonction de la position de la particule dans la direction y pour x fixé. Les résultats obtenus pour différentes amplitudes de modulation δ_y (Fig. II.18) sont présentés pour une nanoparticule de section efficace $\sigma_{ext} = 290 nm^2$ (choisi à titre d'exemple).

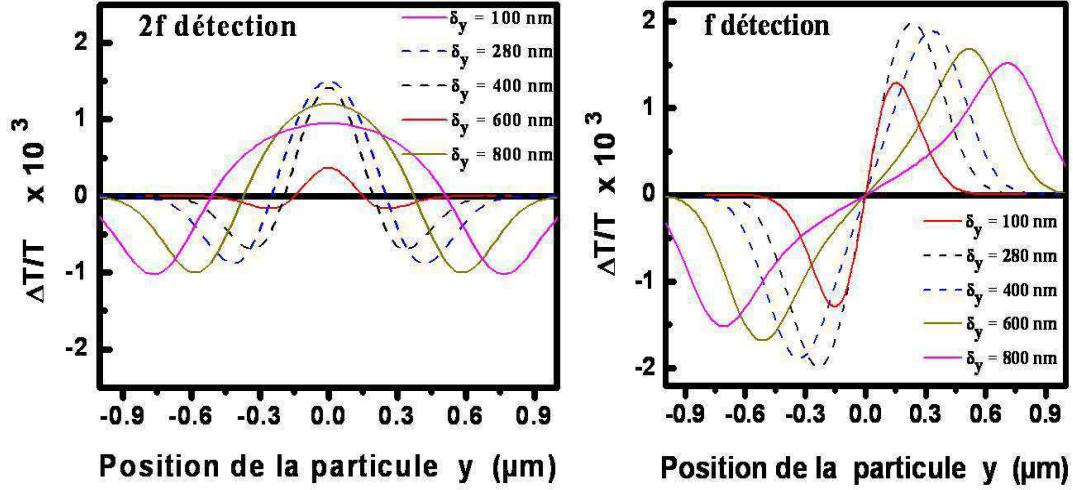


Figure II.18 : Composante modulée à f ou $2f$ du changement relatif de transmission $\Delta T/T$ pour un faisceau laser gaussien centré en $(x = 0, y = 0)$ de diamètre $d_{FWHM} = 0.35 \mu\text{m}$. Le signal est induit par l'extinction d'une nanoparticule de section efficace $\sigma_{ext} = 290 \text{ nm}^2$ située en $x = 0$ et dont la position est modulée selon la direction y , autour de $y = 0$. Les différentes courbes sont calculées pour différentes amplitudes de modulation $\delta_y = 100 \text{ nm}$, 280 nm , 400 nm , 600 nm et 800 nm .

Pour de faibles amplitudes de modulation, la forme du signal reproduit bien la dérivée première f ou seconde $2f$ du profil d'intensité, et s'en écarte lorsque δ_y augmente. L'allure générale du signal reste cependant du même type. Un optimum d'amplitude de modulation est obtenu pour $\delta_y \approx 0.8 d_{FWHM}$ (pour une détection à f) et $\delta_y \approx d_{FWHM}$ (à $2f$). Pour une amplitude de modulation plus grande que cette valeur, l'amplitude du signal détecté diminue et la résolution spatiale de la technique se dégrade (Fig. II.18), la résolution étant définie par la distance entre les deux extrêmes (f) ou les deux minimas ($2f$).

Pour confirmer expérimentalement cet optimum de modulation, nous avons mesuré le signal induit par la présence d'une nanoparticule d'or de 20 nm de diamètre éclairée à la longueur d'onde $\lambda = 515 \text{ nm}$ (proche de la résonance plasmon de surface). Le faisceau est focalisé à la limite de diffraction ($d_{FWHM} = 0.35 \mu\text{m}$) et le signal est mesuré à $2f$ pour différentes

amplitudes de vibration. La figure II.19 illustre l'amplitude maximale mesurée pour différentes tensions oscillantes appliquées au vibreur piézo-électrique.

Le déplacement de l'actuateur piézo-électrique est proportionnel à la tension appliquée. Dans notre cas, 10 V appliqués correspondent à 15 μm de déplacement : ceci est vérifié pour une tension continue et lorsque la boucle d'asservissement de l'actuateur est fermée. A haute fréquence ($f_{mod} \sim 1.5 kHz$), la rétroaction n'est plus assurée (fonctionnement en boucle ouverte), et le coefficient de proportionnalité va dépendre de la fréquence de modulation et de la charge que l'actuateur doit déplacer. L'amplitude réelle de vibration est donc délicate à prédire à partir de la tension appliquée. Néanmoins nous pouvons l'estimer en comparant le signal expérimental et les simulations numériques, l'optimum en amplitude du signal étant attendu lorsque $\delta_y = d_{FWHM}$. Cette procédure a été validée en utilisant un actuateur avec un capteur de position, qui mesure son déplacement réel (sur un montage similaire réalisé récemment en Grèce, à l'université de Thessalonique, en collaboration avec notre équipe).

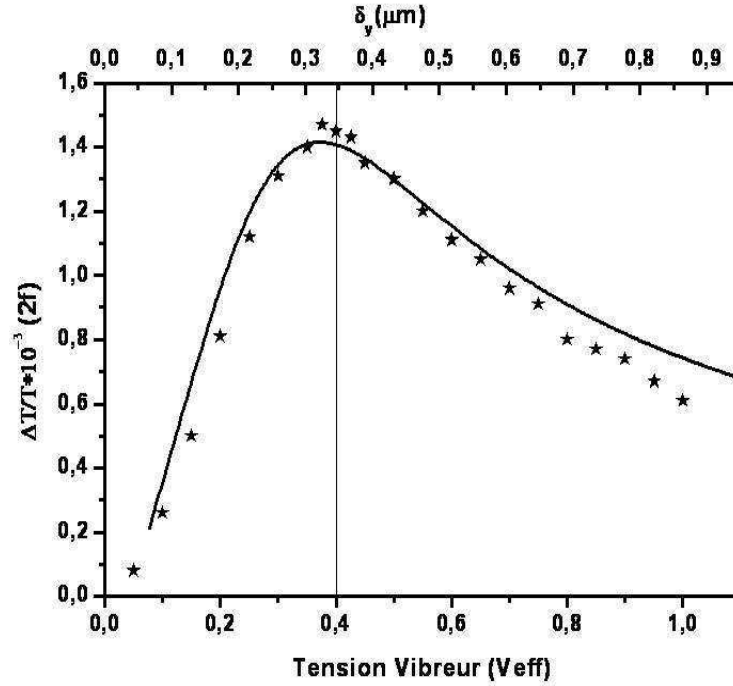


Figure II.19 : Amplitude maximale du changement de transmission induit par la présence d'une nanoparticule mesuré à $2f$ en fonction de l'amplitude de vibration de l'échantillon. Le faisceau ($\lambda = 515 \text{ nm}$) est focalisé sur une taille $d_{FWHM} = 0.35 \mu m$.

Un optimum de signal est obtenu pour une tension efficace appliquée au vibreur de $0.4 V_{eff}$. La comparaison avec la simulation décrite auparavant (Fig. II.18) permet d'estimer la valeur de l'amplitude de vibration correspondante à $\delta_y = d_{FWHM} = 0.35 \mu m$. Avec cette correspondance entre la tension alternative appliquée à l'actuateur piézoélectrique de vibration (axe horizontal inférieur de la figure II.19) et l'amplitude de vibration (axe horizontal supérieur de la figure II.19), le signal expérimental (étoiles dans la figure II.19) est en accord avec celui simulé (ligne continue). Cet accord est également validé en utilisant un actuateur avec capteur de position.

Dans nos expériences nous avons fixé une amplitude de vibration proche de cette valeur optimale, pour maximiser l'amplitude des signaux dans la gamme de longueur d'onde bleu-vert. Toutefois, cet optimum dépend de la longueur d'onde, et pour de larges excursions spectrales,

rechercher l'optimum de l'amplitude de vibration ($\delta_y = d_{FWHM}(\lambda)$) pour chaque longueur d'onde peut améliorer la qualité des mesures. En revanche fixer une amplitude de vibration δ_y en dessous de sa valeur optimale peut être utile pour améliorer la résolution spatiale des mesures (par exemple en présence de nanoparticules proches, comme montré sur la figure II.8).

A partir des conditions expérimentales (taille du faisceau d_{FWHM} et amplitude de vibration δ_y), le signal mesuré peut être quantitativement reproduit avec, comme seul paramètre d'ajustement, la valeur de la section efficace d'extinction de la nanoparticule à la longueur d'onde de sonde. Par exemple, pour la nanoparticule de la figure II.17, la coupe verticale du signal peut être parfaitement reproduite en utilisant les paramètres $d_{FWHM} = 0.35 \mu m$ (dédié à la fois de l'ajustement horizontale du signal et de la limite de diffraction) et $\delta_y = 0.35 \mu m$ (fonction de la tension appliquée au vibreur). La forme du signal simulé correspond bien à celle expérimentale, et permet de déduire une extinction de $\sigma_{ext} = 750 nm^2$ pour $\lambda = 515 nm$ (avec une précision de $\pm 5\%$). Un des intérêts de la méthode « de modulation spatiale » est cette détermination quantitative de ce paramètre, jusqu'à des valeurs de l'ordre de quelques nm^2 .

D'une manière générale on peut établir une « courbe de calibration » de notre système expérimental, permettant d'obtenir la valeur de σ_{ext} directement à partir de la valeur expérimentale de $\Delta T/T_{max}$ (l'amplitude de signal du pic central) mesurée à $2f$. Pour cela on peut simuler le signal $\Delta T/T_{max}$ attendu à $2f$ pour une extinction unitaire ($\sigma_{ext} = 1 nm^2$), avec $\delta_y = 0.35 \mu m$ fixe et pour différentes longueurs d'onde λ (donc pour différentes tailles de faisceau focalisé $d_{FWHM} = 0.69 \lambda$). On déduit alors directement la courbe de calibration à $2f$ (Fig. II.20) c'est-à-dire le rapport $\sigma_{ext}/(\Delta T/T_{max})$ pour différentes longueurs d'onde. La forte augmentation de la courbe de calibration avec λ est la conséquence de l'augmentation de la tâche focale limitée par la diffraction : pour une même extinction $\sigma_{ext} = 1 nm^2$, le signal $\Delta T/T_{max}$, lié à la dérivée du profil spatial, se réduit si la taille du faisceau augmente (Eq.2.3).

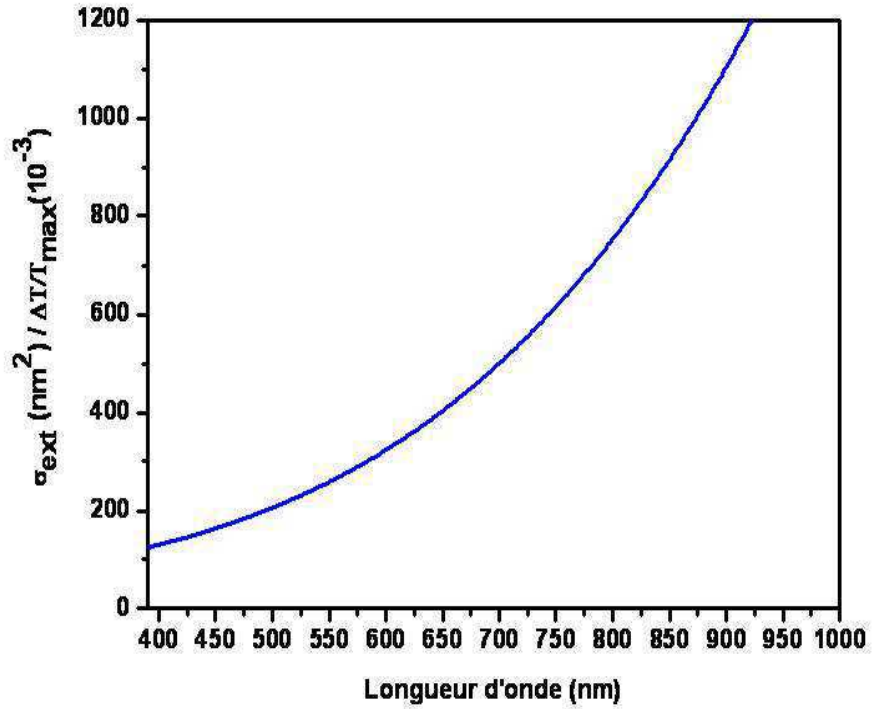


Figure II.20 : Courbe de calibration de la technique de modulation spatiale calculée pour une détection à $2f$ effectué avec $\delta_y = 0.35 \mu m$ et $d_{FWHM} = 0.69\lambda$.

A partir de la connaissance absolue du spectre d'extinction $\sigma_{ext}(\lambda)$ d'un nano-objet, on peut remonter à sa taille en utilisant un modèle de sa réponse optique pourvu que sa géométrie soit simple (sphère ou bâtonnet par exemple). Ceci sera décrit dans le paragraphe suivant, et les résultats comparés aux mesures directes de taille réalisées par la microscopie électronique à transmission sur le même objet.

III. Corrélation entre la microscopie à modulation spatiale et la microscopie électronique.

La comparaison du spectre d'extinction d'une nanoparticule métallique individuelle mesuré par la technique de spectroscopie à modulation spatiale avec les prédictions des théories (théorie de Mie ou approximation dipolaire) et des modèles numériques (DDA et méthode par éléments finis) présentés dans le chapitre I, permet d'obtenir des informations sur la nanoparticule étudiée. Par exemple, pour une sphère, on peut ainsi estimer son volume, sa déviation (faible) par rapport à une sphère parfaite, et l'indice de réfraction de l'environnement^{10,24}. La technique de spectroscopie à modulation spatiale peut ainsi donner, d'une manière indirecte, une image optique d'une nanoparticule métallique.

Pour confirmer cette méthode ou étudier des formes plus complexe, il est nécessaire de corréler le spectre d'extinction d'un nano-objet individuel avec son image obtenue soit par microscopie électronique à transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy) soit par microscopie électronique à balayage (SEM : Scanning Electron Microscopy). Cette approche combinée est discutée ci-dessous. Cette partie de mon travail de thèse a été réalisée en collaboration avec l'équipe Agrégats&Nanostructure du LASIM.

III.1 Choix du support d'échantillon.

Pour pouvoir mesurer à la fois la réponse optique d'un nano-objet unique et son image TEM ou SEM, le substrat doit être compatible avec les deux méthodes. Le support doit être constitué par une membrane qui soit à la fois transparente et résistante aux photons pour la technique SMS et aux électrons pour l'observation en microscopie électronique.

Plusieurs fabricants proposent des grilles supportant des films minces qui peuvent satisfaire les conditions précédentes. Ces supports sont sous forme d'une grille à base de cuivre, de nickel ou de silicium, recouverte par un film mince (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur) de

SiO_2 (indice de réfraction $n = 1.46$), de Si_3N_4 ($n = 2.1$) ou de Formvar ($n = 1.45$). La figure II.21 montre ces différents types de supports.

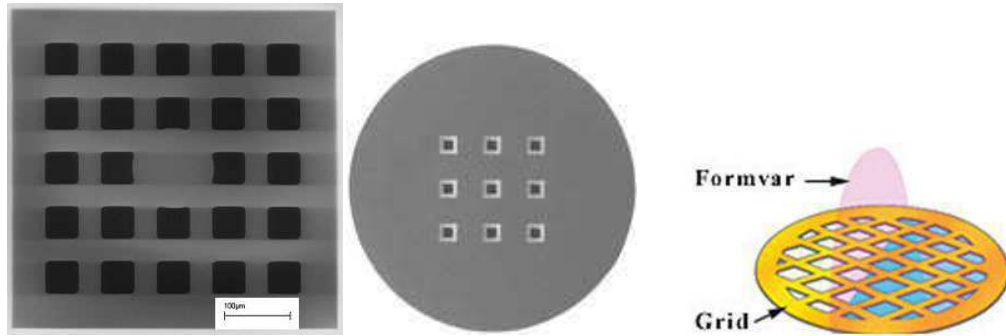


Figure II.21 : Exemple de support pour la microscopie électronique à transmission et la microscopie électronique à balayage.

Certaines grilles présentent des cases indexées, ce qui facilite le repérage (Fig. II.22).

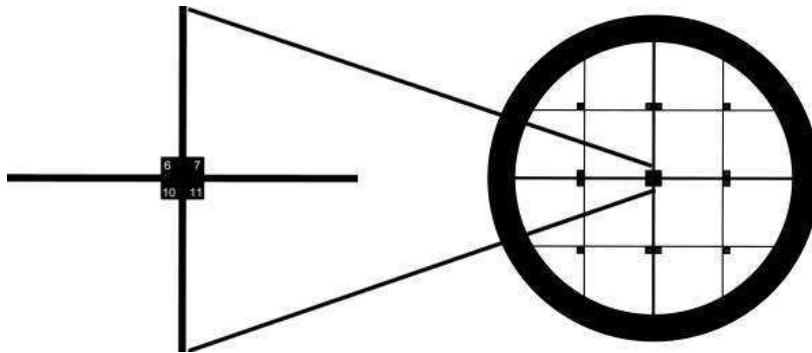


Figure II.22 : Exemple de grille indexée pour la microscopie électronique.

En général, tous les objets que l'on peut détecter par une cartographie optique SMS ne sont pas nécessairement intéressants soit parce que ce sont des impuretés (poussières, résidus de solution...), soit parce qu'ils ont une structure trop complexe pour permettre une modélisation théorique (particules très déformées, amas....). Pour gagner du temps, l'idéal serait donc de pouvoir d'abord repérer et identifier par microscopie électronique les nanoparticules à étudier

optiquement. Malheureusement, le faisceau d'électrons induit des défauts détériorant la qualité optique du film transparent recouvrant la grille²⁵. Il est donc nécessaire de réaliser l'observation en TEM ou en SEM *après* les caractérisations optiques.

III.2 Repérage sur une grille de microscopie.

Après la préparation d'un échantillon sur une grille de microscope, le choix de la case à étudier en SMS se fait par visualisation de son image grâce à une caméra CCD intégrée dans le montage. La figure II.23 présente la configuration utilisée.

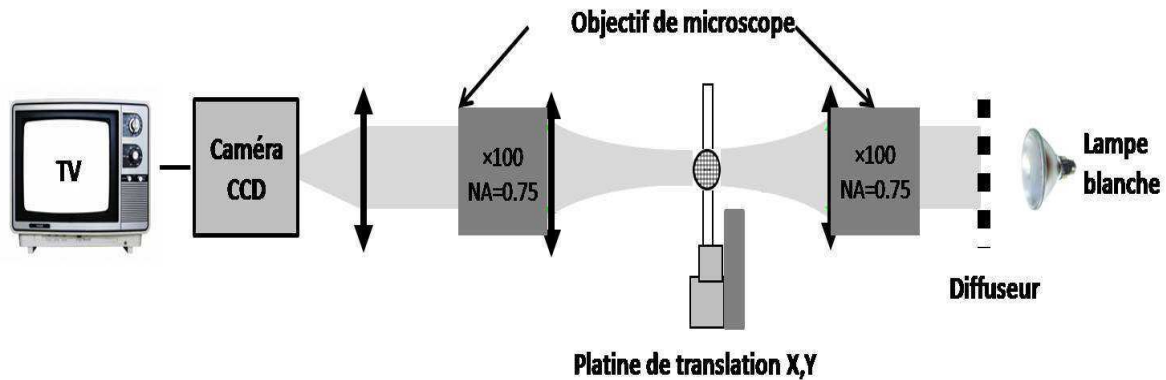


Figure II.23 : Schéma de la configuration utilisée pour visualiser l'échantillon en préalable aux expériences de spectroscopie à modulation spatiale.

Une fois la case choisie, la réalisation des cartographies en SMS permet à la fois de repérer les coordonnées des 4 coins de la case et de trouver des objets caractéristiques (particules uniques mais également amas, poussières, défauts...). Les coordonnées de chaque nano-objet sont connues dans le repère de la platine de translation (x,y) du montage optique. La figure II.24 présente une cartographie optique d'une zone de 50×50 micromètres et son image obtenue en microscopie électronique à transmission. On reconnaît les gros objets absorbants ou diffusants dans les deux images : avec les bords de la grille, ils servent de repères grossiers pour repérer les objets plus petits.

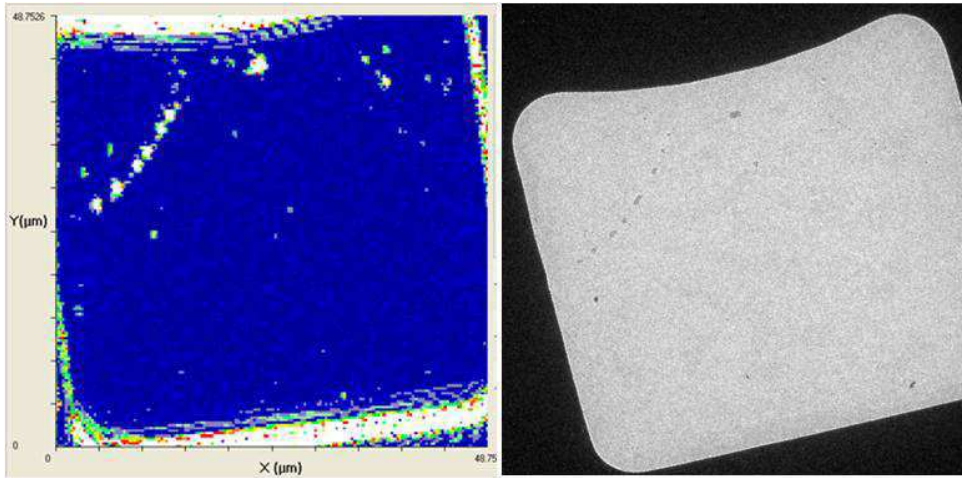


Figure II.24 : (a) Cartographie SMS d'une zone de 50×50 micromètres avec un pas de 0.2 μm . (b) Image de la même zone obtenue par microscopie électronique à transmission ($\lambda = 450 \text{ nm}$).

Puisque les nano-objets qui nous intéressent sont de petites dimensions, il est nécessaire d'appliquer un fort grossissement pour les visualiser en TEM. Par conséquent, l'image TEM doit être réalisée sur une zone petite de l'échantillon, ce qui rend plus difficile la localisation des nano-objets. Pour nous repérer, nous nous servons des coordonnées des objets dans le référentiel du montage optique SMS, et par une transformation linéaire des coordonnées nous calculons leurs positions dans les coordonnées du microscope. Plus précisément, après la caractérisation optique d'un objet unique de coordonnées (x,y) dans le référentiel optique, un changement de repère très général (Fig. II.25) permet de déterminer les coordonnées (X,Y) et l'orientation de l'objet étudié en TEM.

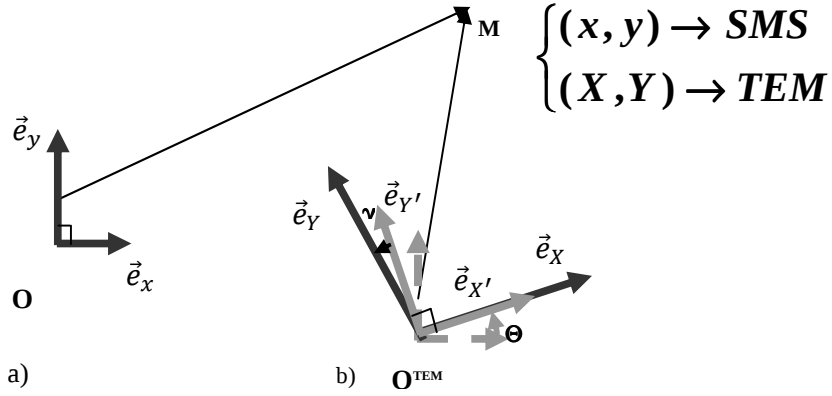


Figure II.25 : Illustration du changement de référentiel entre l'optique et la microscopie électronique (a) repère orthonormé $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y)$ dans le référentiel de la platine des expériences d'optique. (b) repère $(O^{TEM}, \vec{e}_X, \vec{e}_Y)$ pour la microscopie électronique (la transformation de (a) à (b) est détaillée).

On définit :

$$\overrightarrow{OO^{TEM}} = x_0 \vec{e}_x + y_0 \vec{e}_y$$

$$\begin{pmatrix} \vec{e}_{X'} \\ \vec{e}_{Y'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\Theta & \sin\Theta \\ -\sin\Theta & \cos\Theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{e}_x \\ \vec{e}_y \end{pmatrix}$$

$$\vec{e}_X = \alpha \vec{e}_{X'} \quad ; \quad \vec{e}_Y = \beta (-\sin(\gamma) \vec{e}_{X'} + \cos(\gamma) \vec{e}_{Y'})$$

Ce changement de repère est défini par six paramètres : x_0 , y_0 , Θ , γ , α et β que l'on peut ajuster en repérant les coordonnées de 3 points référents sur une cartographie SMS. Cette méthode est mise en oeuvre à l'aide d'un petit programme sous EXCEL qui permet d'estimer rapidement

les coordonnées (X, Y) sur une image TEM de n'importe quel point de coordonnées (x, y) sur la cartographie SMS (et vice-versa).

L'incertitude sur la localisation d'un objet quelconque avec le microscope électronique est ainsi de l'ordre de $2\ \mu\text{m}$. Cela induit une précision d'environ 2° sur la définition d'une direction à partir de points distants d'environ $100\ \mu\text{m}$. En prenant en compte les autres sources d'incertitudes, on peut estimer que l'orientation d'une image TEM par rapport à la direction de polarisation de la lumière est valable à 4° près.

III.3 Nanoparticule quasi-sphérique d'or individuelle : corrélation avec l'image TEM.

Nous avons corrélé la réponse optique linéaire d'une nanoparticule d'or individuelle avec son image en microscopie électronique à transmission. Pour cela nous avons déposé des nanoparticules d'or issues d'une solution colloïdale de diamètre moyen 50 nm sur une grille de silice. Elle est formée par des cases de forme carrée de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$, recouvertes par un film mince de SiO_2 de 40 nm d'épaisseur transparent à la lumière et adapté à la microscopie électronique à transmission.

La figure II.26 présente les deux spectres de section efficace d'extinction d'une de ces nanoparticules d'or pour deux polarisations orthogonales du champ incident, correspondantes aux positions spectrales extrémales de la RPS (et également à ses extrema en amplitude).

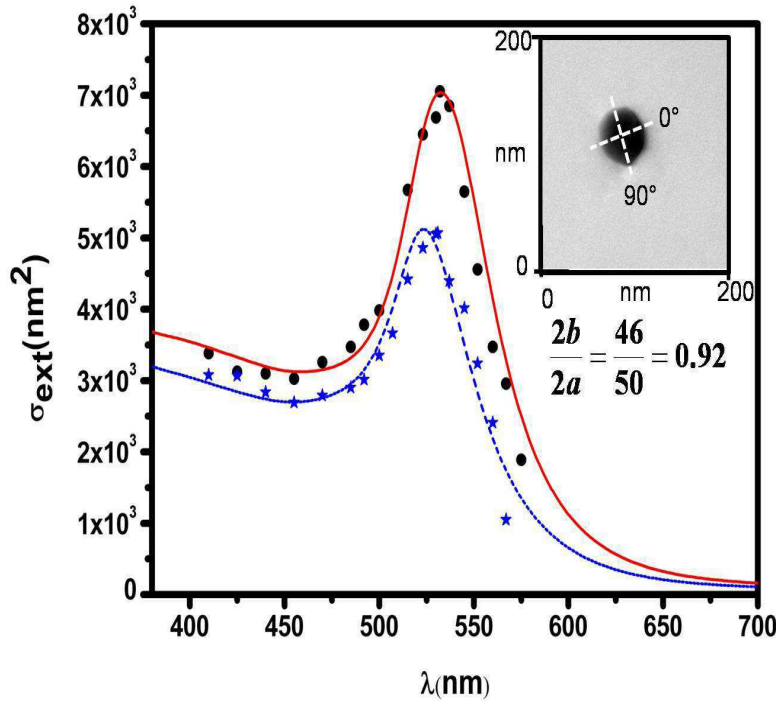


Figure II.26 : Spectres d'extinction d'une nanoparticule d'or en lumière polarisée selon deux directions orthogonales (étoiles et cercles). Les courbes en traits pleins sont des spectres calculés avec un modèle sphéroïdale ($2a = 50$ nm, $2b = 45$ nm). L'image TEM de la même particule est montrée en insert.

La dépendance des spectres d'extinction en polarisation indique que la nanoparticule n'est pas tout à fait sphérique et possède un petit degré d'ellipticité. Pour estimer son rapport d'aspect (b/a) et sa taille à partir des mesures optiques, les spectres ont été comparés à ceux obtenus pour un sphéroïde (voir chapitre I). L'ajustement nous a permis de déduire un rapport d'aspect $\eta = b/a = 0.9$ ($2a = 50$ nm et $2b = 45$ nm), avec un indice effectif $n_{eff} = 1.3$.

L'image de cette particule a pu être réalisée en TEM, et est montrée dans l'insert de la figure II.26. On retrouve la forme légèrement elliptique avec un grand axe de 50 nm et de petit axe de 46 nm. Ces résultats sont en excellent accord avec ceux obtenus par microscopie optique. Les directions des ses axes principaux, déterminées optiquement et par microscopie électronique, sont également en accord (orientation de la particule).

III.4 Nanotores d'or : corrélation avec l'image SEM.

La réponse optique linéaire de nanotores a été l'objet de nombreuses études aussi bien expérimentales que théoriques²⁶⁻³², motivées par la forte sensibilité de leur résonance plasmon de surface à l'indice de réfraction de leur environnement (environ 5 fois plus grande que pour un nano-disque de même diamètre). Cette sensibilité a notamment été mise en évidence lors de mesures d'ensemble sur des systèmes lithographiés immergés dans des liquides de différents indices²⁸. Nous avons effectué des mesures préliminaires de la réponse optique linéaire de nanotores d'or individuels, en corrélation avec leurs images obtenues par SEM. Dans le futur, des mesures résolues en temps sur ces nano-objets sont prévues, afin d'analyser leurs réponse optique non-linéaire.

L'échantillon que nous avons étudié est formé d'une grille rectangulaire en silicium avec des fenêtres carrées de dimension ($100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$) recouvertes par un film de Si_3N_4 de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Dans une de ces cases un réseau de nanotores individuels espacés de $1\ \mu\text{m}$ a été fabriqué. Dans les autres cases un réseau de dimères de nanotores espacés de $1\ \mu\text{m}$, avec différentes distances de séparation (30 nm, 40 nm et 50 nm selon la case) a été crée. Ces échantillons ont été réalisés par lithographie électronique, et caractérisés par SEM par l'équipe de M. El Sayed (USA). La figure II.27 montre une de ces images SEM ainsi qu'un schéma de leurs dimensions : diamètre moyen $D = 120\ \text{nm}$, hauteur moyenne $H = 30\ \text{nm}$ et épaisseur moyenne $T = 25\ \text{nm}$.

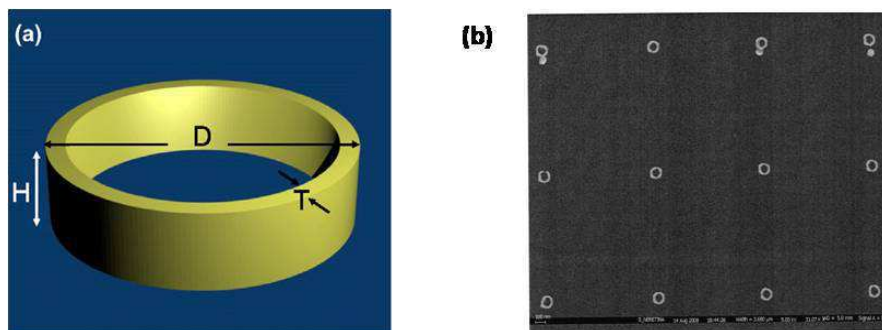


Figure II.27 : (a) Schéma d'un nano-tore de dimensions $D = 120\ \text{nm}$, $T = 25\ \text{nm}$, $H = 30\ \text{nm}$. (b) Image en microscopie électronique à balayage de nano-tores sur un film de Si_3N_4 .

Ces nano-objets présentent une résonance plasmon de surface dans la partie infrarouge du spectre. A titre indicatif la figure II.28 montre le spectre d'extinction d'un nano-tore d'or de mêmes dimensions dans l'air ($n_m = 1$), calculé par méthode DDA par l'équipe américaine.

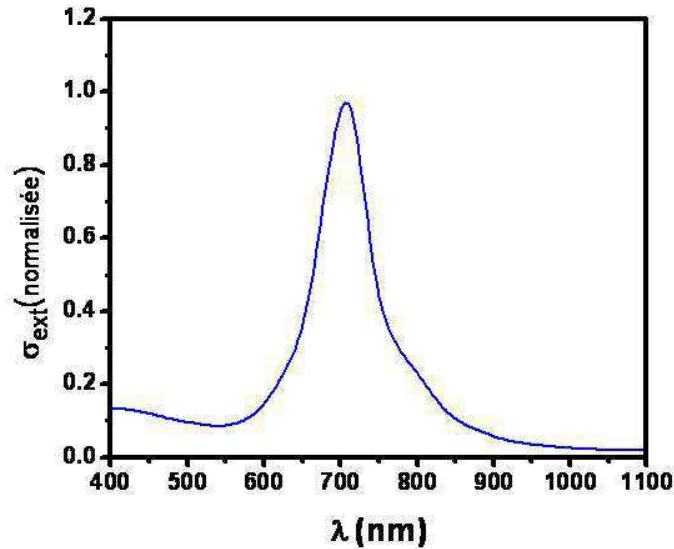
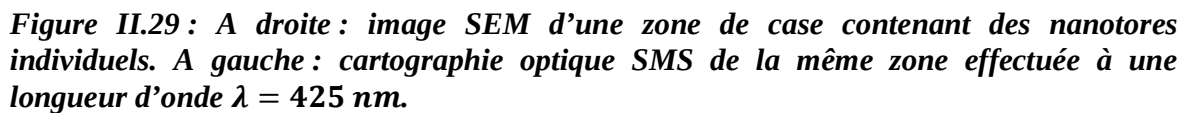
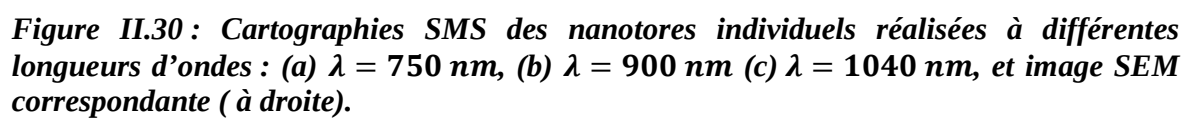


Figure II.28 : Spectre simulé pour un nano-tore de diamètre $D=120 \text{ nm}$, épaisseur $T=30 \text{ nm}$, hauteur $H = 30 \text{ nm}$), par un modèle DDA.

La réponse optique des nano-tores individuels a tout d'abord été mesurée en réalisant une cartographie optique par spectroscopie à modulation spatiale à une longueur d'onde $\lambda = 425 \text{ nm}$, proche des interactions interbandes de l'or. A cette longueur d'onde, tous les nano-objets en or donnent une réponse, quelque soit leur géométrie précise. La figure II.29 montre la corrélation entre l'image optique et celle obtenue par SEM. Le balayage a été effectuée à basse résolution spatiale, mais suffisante pour retrouver la structure périodique de l'échantillon (nanotores espacés de $1 \mu\text{m}$), et corréler les deux images.



Comme la résonance plasmon de surface des nanotores est très sensible à leur taille, à leur forme, et à l'indice de l'environnement^{27,28}, afin de la localiser expérimentalement nous avons réalisé plusieurs cartographies SMS à différentes longueurs d'ondes. La figure II.29 montre trois cartographies d'une même zone pour trois longueurs d'ondes différentes : (a) $\lambda = 750 \text{ nm}$, (b) $\lambda = 900 \text{ nm}$ et (c) $\lambda = 1040 \text{ nm}$.



En comparant les trois cartographies à trois différentes longueurs d'onde avec l'image de la même zone obtenue par SEM, on constate que ces nano-tores lithographiés sur un film de Si_3N_4 (caractérisé par un indice de réfraction assez élevée $n=2.1$) ont une résonance plasmon de surface décalée vers les grandes longueurs d'ondes ($\lambda > 1 \mu\text{m}$). En effet à $\lambda = 1040 \text{ nm}$ la plupart des tores répondent optiquement, alors qu'à $\lambda = 750 \text{ nm}$ ou $\lambda = 900 \text{ nm}$ seuls quelques objets (en particuliers ceux qui présentent des défauts) donnent des signaux importants.

Cela est confirmé par la mesure de spectres pour deux nanotors identifiés par leur image SEM (Fig. II.31). Pour des raisons liées aux sources laser, aux objectifs de focalisation et aux photodiodes de détection, nous n'avons pas pu mesurer le spectre de leur RPS qui devrait se centrer autour de $1.2 \mu\text{m}$. Ces mesures vont être réalisées pour ensuite étudier la réponse optique non-linéaire de ces objets individuels ou en interaction (dimères).

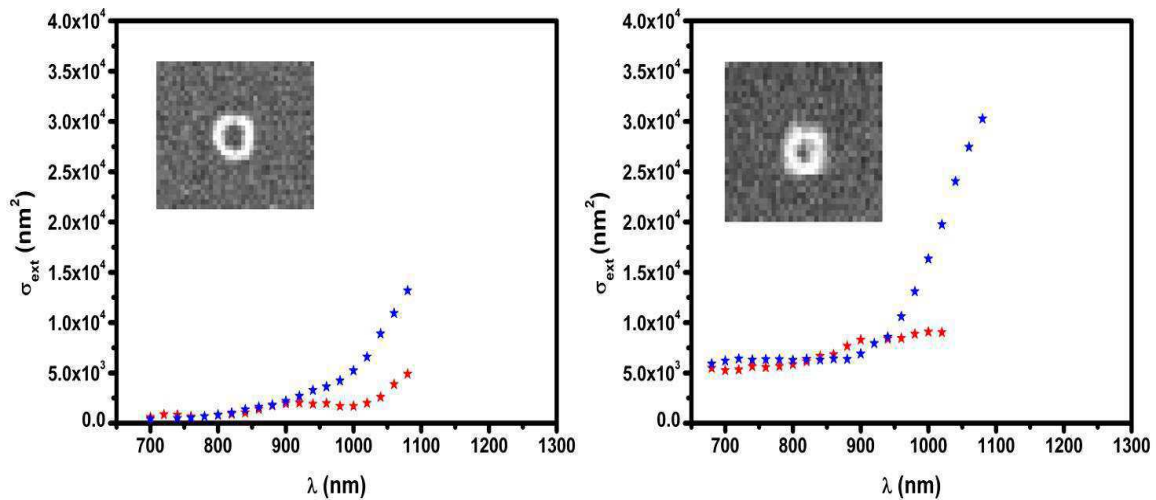


Figure II.31 : Spectres d'absorption, pour deux polarisations orthogonales, limitées en longueur d'onde de deux nano-tores individuels. Insert : leur image SEM.

La plupart des objets présentant une résonance dans la gamme spectrale $700 \text{ nm} - 900 \text{ nm}$ ont une forme complexe. A titre d'exemple, nous présentons une corrélation entre la réponse optique d'un objet présentant une forme de type « croissant » et son image SEM (voir Fig. II.32). Cette comparaison souligne également la sensibilité des mesures optiques aux défauts de forme.

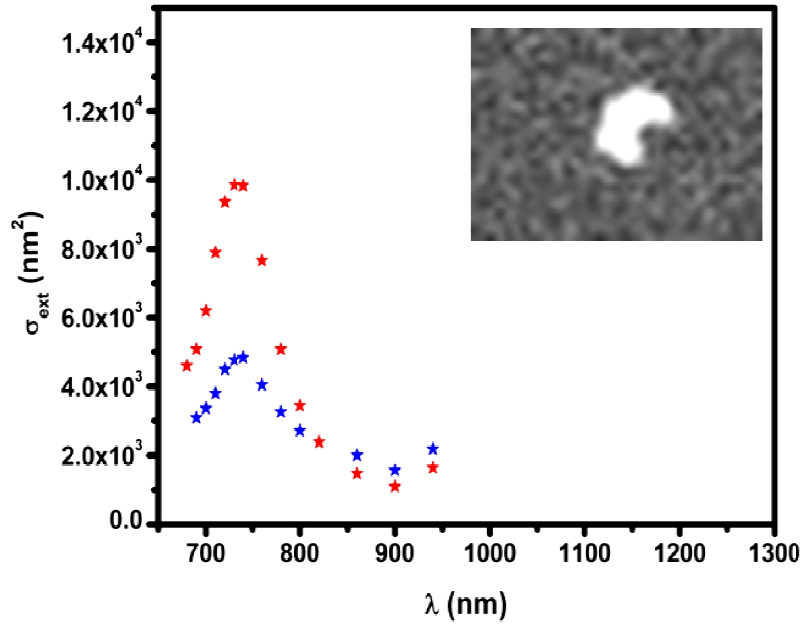


Figure II.32 : Spectres d'extinction pour deux polarisations orthogonales d'une nanoparticule d'or présentant une forme de type croissant. En insert son image SEM.

Cette étude nous a permis de nous familiariser avec les corrélations entre la réponse optique d'un nano-objet individuel et son image en microscopie électronique. En adaptant le système expérimental, l'étude des effets de couplage sur la réponse optique (linéaire et non-linéaire) de dimères de nanotubes en fonction de leur distance de séparation pourra être réalisée, en contrôlant précisément la forme des objets et leur distance. Ce contrôle est clairement nécessaire, même pour des objets fabriqués par lithographie électronique.

IV. Expérience Pompe – Sonde sur une nanoparticule unique.

Outre l'étude des propriétés optiques linéaires de nanoparticules uniques, une partie de ma thèse a été dédiée à l'étude de la dynamique de relaxation électronique, résolue en temps, d'une nanoparticule métallique individuelle. Ceci a été réalisé en combinant la méthode de spectroscopie à modulation spatiale avec un système pompe-sonde femtoseconde. Rappelons tout d'abord le principe de la spectroscopie résolue en temps « pompe-sonde ».

IV.1 Principe de la technique « pompe-sonde ».

Le principe de la spectroscopie pompe-sonde est similaire à celui d'un enregistrement vidéo. En prenant des images successives d'une action (un saut) on peut obtenir des informations sur la dynamique de cette action (Fig. II.33).

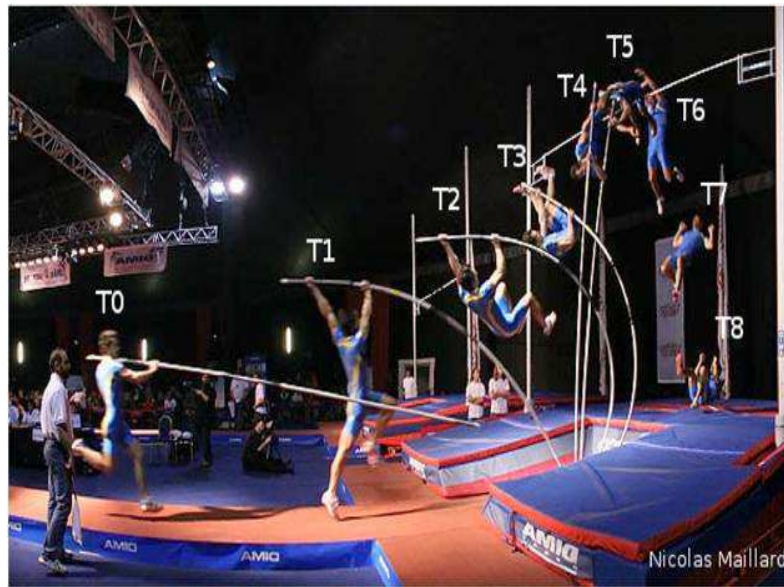


Figure II.33 : Illustration du principe d'une expérience « pompe-sonde » : la chronophotographie. La résolution temporelle doit être adaptée à la dynamique du phénomène à étudier.

Les durées caractéristiques des phénomènes impliqués dans la dynamique électronique et vibrationnelle dans les milieux métalliques vont de quelques femtosecondes ou centaines de femtosecondes^{33,34} (temps de cohérence du plasmon, temps de relaxation des niveaux électroniques...) à quelques picosecondes (période des oscillations acoustiques de nanoparticules métalliques³⁵) voire à quelques dizaines de picosecondes (thermalisation nanoparticule-matrice³⁶). Les composants électroniques et optoélectroniques (photodiodes et circuits électroniques) ne permettent pas d'atteindre des durées aussi faibles (sub-picoseconde). Il est possible d'étudier ces processus en utilisant des impulsions lumineuses femtoseconde de durée courte devant les temps caractéristiques des phénomènes physiques étudiés. La méthode la plus simple consiste à utiliser deux impulsions : pompe (pour exciter le système) et sonde (pour étudier son retour à l'équilibre). La première impulsion (pompe) excite l'échantillon induisant des changements de propriétés dont on désire étudier la dynamique. La deuxième impulsion (sonde), de faible énergie, arrive sur l'échantillon avec un retard variable par rapport à la pompe. Le retard temporel pompe/sonde est fixé par le trajet optique variable de la sonde (ou de la pompe). Afin d'obtenir un retard $\tau = 1$ femtoseconde, on rallonge le chemin optique d'une impulsion lumineuse d'une longueur $l = c\tau = 0.3 \mu m$ (Fig. II.34). Ainsi, en maîtrisant la longueur du chemin optique avec une précision de l'ordre du dixième de micromètre, on peut contrôler un retard de l'ordre de la femtoseconde. Nous avons utilisé cette méthode pompe-sonde pour étudier la réponse optique non-linéaire ultrarapide d'un nano-objet individuel.

IV.2 Montage expérimental.

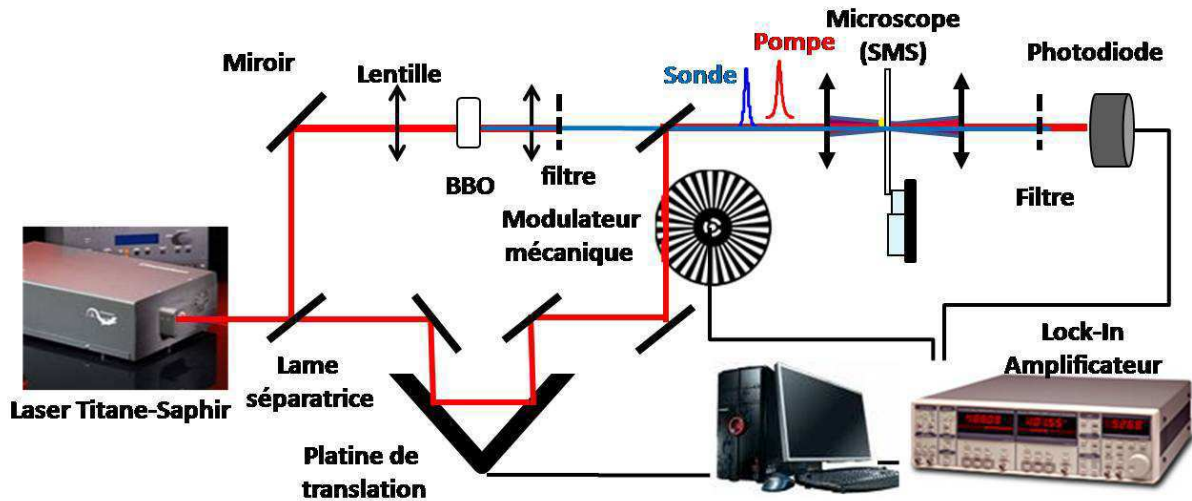


Figure II.34 : Dispositif pompe/sonde en transmission à deux couleurs. Associé au des dispositifs SMS.

La figure II.34 présente le dispositif expérimental, combinaison des montages SMS et pompe-sonde à deux couleurs.

Après détection et caractérisation optique linéaire (spectre d'absorption) d'une nanoparticule individuelle par la technique SMS, nous réalisons une expérience de type pompe-sonde sur la même nanoparticule. Pour cela, la vibration de la position de l'échantillon nécessaire pour repérer et caractériser la nanoparticule est arrêtée et la nanoparticule est placée au centre des deux faisceaux pompe et sonde focalisés. L'utilisation d'un des deux faisceaux femtoseconde pour la caractérisation optique est nécessaire pour localiser sans ambiguïté la nanoparticule qui sera ensuite étudiée par la méthode pompe-sonde. La superposition spatiale des deux faisceaux est contrôlée en temps réel par une caméra CCD qui permet l'observation de la surface de l'échantillon. Le retard τ entre les deux impulsions est contrôlé grâce à un coin cube monté sur une platine de translation (Fig. II.34). Celle-ci est commandée par un moteur pas à pas qui permet de contrôler le chemin optique à $0.4 \mu\text{m}$ près. Le déplacement de la platine est géré par un programme sous DELPHI qui effectue également l'acquisition des données. L'utilisation du

faisceau fondamental et doublé en fréquence pour créer les impulsions pompe et sonde (ou réciproquement) permet d'éliminer simplement le faisceau pompe après l'échantillon par filtrage spectral (Fig. II.34). Le faisceau pompe est modulé à 1.5 kHz, et le changement de transmission de la sonde détecté en utilisant la détection synchrone. Le rapport signal à bruit sur les mesures de changement transitoire de transmission $\Delta T/T$, est typiquement de l'ordre de quelques 10^{-6} pour ce dispositif.

IV.3 Mesure optiques et changement induit de la constante diélectrique.

Au cours de cette expérience pompe-sonde femtoseconde, la grandeur mesurée est le changement de transmission de l'échantillon à la longueur d'onde de la sonde, en fonction du retard imposé entre la pompe et la sonde. Ce changement de transmission est directement relié aux changements de la constante diélectrique complexe de l'échantillon à la même longueur d'onde, sous l'effet de l'excitation de pompe. Dans le cas d'un régime de faible perturbation et lorsqu'une seule nanoparticule individuelle est illuminée par un faisceau focalisé, la transmission de l'échantillon est donnée par $T \approx T_s(1 - \sigma_{ext}(\omega_{PR})/S_{PR})$ où T_s est la transmission de la sonde lorsqu'aucune particule est sous la tache focale et S_{PR} est la surface du profil du laser de sonde focalisé, σ_{ext} étant la section efficace d'extinction de la nanoparticule. Plus précisément pour un faisceau laser gaussien d'intensité $I(x, y)$, focalisé sur une nanoparticule avec une largeur totale à mi-hauteur d_{FWHM} , on écrit :

$$P_{trans} = T_s(P_{inc} - \sigma_{ext}I(0,0)) \quad \text{Eq 2.5}$$

La variation induite par l'impulsion de la pompe sera :

$$\Delta P_{trans} = -T_s I(0,0) \Delta \sigma_{ext} \quad \text{Eq 2.6}$$

Le changement de transmission induit s'écrit :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta P_{trans}}{T_s P_{inc}} = -\frac{I(0,0)}{P_{inc}} \Delta \sigma_{ext} = -\frac{\Delta \sigma_{ext}}{S_{PR}} \quad \text{Eq 2.7}$$

avec $S_{PR} = \frac{P_{inc}}{I(0,0)} = \frac{\iint I(x,y) dx dy}{I(0,0)} = \frac{\pi d_{FWHM}^2}{4 \ln 2}$ pour $I(x,y) = I(0,0) e^{-4 \ln 2 \left(\frac{x^2+y^2}{d_{FWHM}^2} \right)}$

La pompe induit un changement de transmission qui peut s'écrire :

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{\Delta \sigma_{ext}}{S_{PR}} \approx -\frac{1}{S_{PR}} \left(\frac{\partial \sigma_{ext}}{\partial \varepsilon_1} \Delta \varepsilon_1(\omega) + \frac{\partial \sigma_{ext}}{\partial \varepsilon_2} \Delta \varepsilon_2(\omega) \right) \quad \text{Eq 2.8}$$

La mesure du changement relatif de transmission de la nanoparticule induite par une excitation optique permet donc d'accéder au changement de la constante diélectrique de la nanoparticule, c'est-à-dire à sa réponse non-linéaire. Nous étudierons cette réponse dans le cas de nanobâtonnets d'or individuels (voir chapitre IV).

Conclusion.

Les études d'objets individuels qui sont décrits par la suite ont été réalisées en utilisant la technique de spectroscopie par modulation spatiale. Elle permet de localiser et caractériser optiquement des nanoparticules individuelles jusqu'à des tailles de quelques nanomètres. Pendant ma thèse, l'image optique d'un nano-objet métallique, obtenue par SMS, a été corrélée à son image obtenue par des techniques de microscopie électronique (la microscopie électronique à transmission TEM et la microscopie électronique à balayage SEM). Cette technique, qui sera utilisée pour l'étude des effets de confinement quantique dans des nanoparticules d'argent (Chapitre III), permet également de valider la caractérisation optique d'une particule, réalisée via sa signature spectrale quantitative.

Nous avons ensuite combiné la technique de spectroscopie par modulation spatiale avec un système pompe-sonde femtoseconde à haute sensibilité. Cette approche permet d'étudier la réponse optique non-linéaire d'un nano-objet métallique individuel jusqu'à une taille d'environ 20 nm³⁷. Nous l'utiliserons pour étudier un nanobâtonnet d'or (Chapitre IV).

Références :

- (1) Pileni, M. P. *Comptes Rendus Chimie* **2003**, 6, 965.
- (2) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 668.
- (3) Klar, T.; Perner, M.; Grosse, S.; von Plessen, G.; Spirkel, W.; Feldmann, J. *Physical Review Letters* **1998**, 80, 4249.
- (4) Debrabander, M.; Nuydens, R.; Geuens, G.; Moeremans, M.; Demey, J. *Cell Motility and the Cytoskeleton* **1986**, 6, 105.
- (5) Berciaud, S.; Cognet, L.; Blab, G. A.; Lounis, B. *Physical Review Letters* **2004**, 93.
- (6) Berciaud, S.; Lasne, D.; Blab, G. A.; Cognet, L.; Lounis, B. *Physical Review B* **2006**, 73.
- (7) Empedocles, S. A.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *Physical Review Letters* **1996**, 77, 3873.
- (8) Sonnichsen, C.; Geier, S.; Hecker, N. E.; von Plessen, G.; Feldmann, J.; Ditlbacher, H.; Lamprecht, B.; Krenn, J. R.; Aussenegg, F. R.; Chan, V. Z. H.; Spatz, J. P.; Moller, M. *Applied Physics Letters* **2000**, 77, 2949.
- (9) Arbouet, A.; Christofilos, D.; Del Fatti, N.; Vallee, F.; Huntzinger, J. R.; Arnaud, L.; Billaud, P.; Broyer, M. *Physical Review Letters* **2004**, 93.
- (10) Muskens, O. L.; Billaud, P.; Broyer, M.; Fatti, N.; Vallee, F. *Physical Review B* **2008**, 78.
- (11) Wang, Q.; Moerner, W. E. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 99, 23.
- (12) Wagner, M.; Weber, P.; Bruns, T.; Strauss, W. S. L.; Wittig, R.; Schneckenburger, H. *International Journal of Molecular Sciences*, 11, 956.
- (13) Wurtz, G. A.; Im, J. S.; Gray, S. K.; Wiederrecht, G. P. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 14191.
- (14) Hu, M.; Novo, C.; Funston, A.; Wang, H. N.; Staleva, H.; Zou, S. L.; Mulvaney, P.; Xia, Y. N.; Hartland, G. V. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, 1949.
- (15) Zsigmondy, R. *Physikalische Zeitschrift* **1913**, 14, 975.
- (16) Paddock, S.; Mahoney, S.; Minshall, M.; Smith, L.; Duvic, M.; Lewis, D. *Biotechniques* **1991**, 11, 486.
- (17) Raschke, G.; Kowarik, S.; Franzl, T.; Sonnichsen, C.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Nichtl, A.; Kurzinger, K. *Nano Letters* **2003**, 3, 935.

- (18) Sonnichsen, C.; Franzl, T.; Wilk, T.; von Plessen, G.; Feldmann, J.; Wilson, O.; Mulvaney, P. *Physical Review Letters* **2002**, *88*.
- (19) Lindfors, K.; Kalkbrenner, T.; Stoller, P.; Sandoghdar, V. *Phys Rev Lett* **2004**, *93*, 037401.
- (20) Boyer, D.; Tamarat, P.; Maali, A.; Lounis, B.; Orrit, M. *Science* **2002**, *297*, 1160.
- (21) Billaud, P.; Marhaba, S.; Grillet, N.; Cottancin, E.; Bonnet, C.; Lermé, J.; Vialle, J.-L.; Broyer, M.; Pellarin, M. *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS* **2010**, *81*, 043101.
- (22) Moulton, P. F. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **1986**, *3*, 125.
- (23) Langot, P.; DelFatti, N.; Tommasi, R.; Vallee, F. *Optics Communications* **1997**, *137*, 285.
- (24) Muskens, O. L.; Del Fatti, N.; Vallee, F.; Huntzinger, J. R.; Billaud, P.; Broyer, M. *Applied Physics Letters* **2006**, *88*.
- (25) S.Marhaba. Influence de la morphologie sur les proprietes optiques de nano-objets metalliques uniques, Claude bernard -Lyon1, 2008.
- (26) Aizpurua, J.; Hanarp, P.; Sutherland, D. S.; Kall, M.; Bryant, G. W.; Garcia de Abajo, F. J. *Phys Rev Lett* **2003**, *90*, 057401.
- (27) Aizpurua, J.; Blanco, L.; Hanarp, P.; Sutherland, D. S.; Kall, M.; Bryant, G. W.; de Abajo, F. J. G. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **2004**, *89*, 11.
- (28) Larsson, E. M.; Alegret, J.; Kall, M.; Sutherland, D. S. *Nano Letters* **2007**, *7*, 1256.
- (29) Mishra, Y. K.; Kabiraj, D.; Sulania, I.; Pivin, J. C.; Avasthi, D. K. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2007**, *7*, 1878.
- (30) Liu, S. D.; Zhang, Z. S.; Wang, Q. Q. *Optics Express* **2009**, *17*, 2906.
- (31) Zhou, L.; Fu, X. F.; Yu, L.; Zhang, X.; Yu, X. F.; Hao, Z. H. *Applied Physics Letters* **2009**, *94*.
- (32) Banaee, M. G.; Crozier, K. B. *Optics Letters*, *35*, 760.
- (33) Voisin, C.; Del Fatti, N.; Christofilos, D.; Vallee, F. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 2264.
- (34) Del Fatti, N.; Voisin, C.; Achermann, M.; Tzortzakis, S.; Christofilos, D.; Vallee, F. *Physical Review B* **2000**, *61*, 16956.
- (35) Del Fatti, N.; Voisin, C.; Chevy, F.; Vallee, F.; Flytzanis, C. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 11484.
- (36) Juve, V.; Scardamaglia, M.; Maioli, P.; Crut, A.; Merabia, S.; Joly, L.; Del Fatti, N.; Vallee, F. *Physical Review B* **2009**, *80*.
- (37) Muskens, O. L.; Del Fatti, N.; Vallee, F. *Nano Letters* **2006**, *6*, 552.

Chapitre III : Impact du confinement quantique sur la résonance plasmon de surface de nanoparticules d'argent individuelles

Introduction.

Les dépendances de la fréquence de la résonance plasmon de surface (RPS) de nanoparticules de métaux nobles en fonction de leur taille, forme et environnement ont été très largement étudiées au cours des vingt dernières années, notamment grâce à la synthèse de nano-objets très variés¹⁻⁴. La largeur de la résonance plasmon de surface a comparativement été beaucoup moins étudiée, du fait de la difficulté de sa détermination précise lors de mesure d'ensemble. Cette largeur est liée au déphasage du mouvement collectif des électrons et, aux grandes tailles (typiquement supérieures à 25 nm), à la perte d'énergie radiative (amortissement radiatif). En effet, dans la réponse optique d'une telle nanoparticule, la diffusion n'est plus négligeable devant l'absorption. Celle-ci correspond à une perte d'énergie rayonnée par les électrons mis en mouvement par l'onde électromagnétique. Ceci induit un élargissement de la RPS, qui croît avec le volume des nanoparticules et domine aux grandes tailles.

Pour des petites tailles, la largeur de la RPS est dominée par le déphasage du mouvement collectif dû aux interactions électroniques. Il peut être interprété comme une relaxation du mode collectif avec excitation d'une paire électron-trou, soit dans la bande de conduction (mécanisme intrabande), soit dans la bande de conduction (électron) et de valence (trou), si la RPS se superpose aux transitions interbandes. Dans le première cas, la largeur de la RPS reflète directement le taux de collision électronique (Eq 1.36 avec $\varepsilon_2^{IB} = 0$) corrigé par l'interaction électrons-surface. Ce dernier mécanisme s'ajoute à celui provoqué par le déphasage dû aux collisions électrons-électrons et électrons-phonons (Chapitre I). Relié de manière phénoménologique aux collisions électrons-surface, (Chapitre I, III.1), sa probabilité augmente avec le rapport surface/volume, c'est-à-dire en raison inverse du diamètre de la nanoparticule. Il induit donc un élargissement de la RPS avec la réduction de taille des particules (pour les petites tailles). Il est généralement modélisé par l'insertion d'un terme supplémentaire dans le taux de collision, qui fait intervenir un coefficient sans dimension g_s dit « paramètre de confinement » (chapitre I, Eq I.36) :

$$\Gamma_R = \frac{1}{\tau_0} + 2g_s \frac{V_F}{D} \quad \text{Eq 3.1}$$

V_F est la vitesse de Fermi, D le diamètre de la particule sphérique et τ_0 le taux de collision optique électron-électron et électron-réseau. La valeur du coefficient g_s a été estimée théoriquement depuis plus de 50 ans (modèle quantique de Kubo)⁵. Il est la première manifestation des effets de confinement quantique des électrons sur les propriétés optiques des nanoparticules métalliques.

Pour mettre en évidence cet effet, de nombreuses études spectroscopiques de l'élargissement de la RPS pour des nanoparticules d'argent et d'or ont été effectuées⁶. Ces mesures d'ensemble ont mis en évidence cet effet d'élargissement avec la réduction de taille dans le régime de petites tailles ($\leq 20 - 30 \text{ nm}$). Cependant, les ensembles de nanoparticules présentant des dispersions de tailles et formes souvent importantes, les effets d'élargissement inhomogène dominant souvent les largeurs RPS mesurées (Fig. II.1). Il est donc difficile d'obtenir des informations quantitatives sur l'élargissement homogène de la RPS.

De plus une forte dépendance de cette largeur en fonction de l'environnement des nanoparticules (vide, matrice solide ou liquide, présence et nature des surfactants) a été soulignée. Elle a été attribuée à une perturbation des fonctions d'onde électronique (couplage électron-environnement) souvent référée sous le nom d'« amortissement chimique » (« chemical damping »)⁶. Tout ceci conduit à de très fortes variations du facteur g_s estimé dans différentes conditions expérimentales sur différents ensembles de nanoparticules. Pour s'affranchir des effets inhomogènes et minimiser les effets de dispersion d'environnement, nous avons entrepris l'étude de la largeur de la RPS sur des nanoparticules uniques d'environnement contrôlé : des nanosphères d'argent enrobées par une coquille de silice. Elles ont été synthétisées par l'équipe de Luis Liz-Marzan (Université de Vigo).

L'argent a été choisi car sa RPS est bien séparée spectralement des transitions interbandes ($\varepsilon^{IB}(\Omega_{RPS}) \approx 0$). De plus elle présente une forme de raie quasi-Lorentzienne (pour des tailles de nanosphères au delà de quelques nanomètres), permettant une définition aisée de sa largeur (Fig.

III.1). Ce n'est pas le cas de l'or ou du cuivre pour lesquels la superposition de la RPS avec les transitions interbandes conduit à un fort élargissement de celle-ci, avec une forme de raie asymétrique (Fig. II.26).

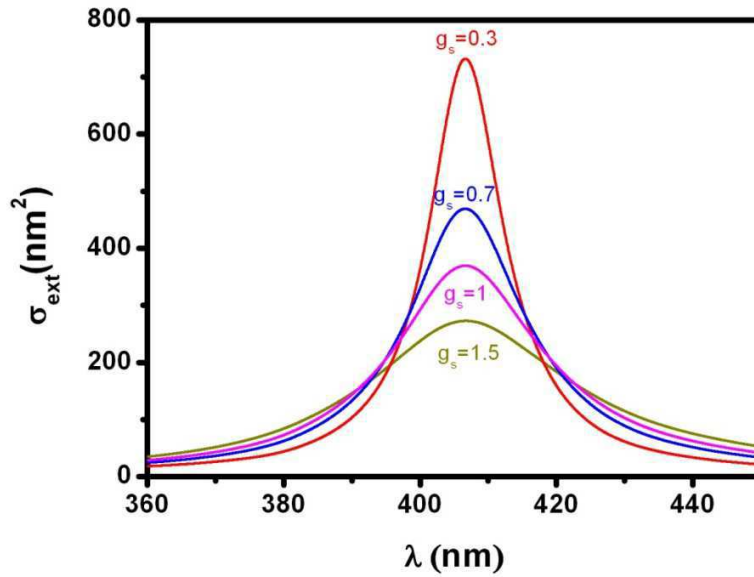


Figure III.1 : Sections efficaces d'extinction calculées dans l'approximation dipolaire pour une nanoparticule d'argent de diamètre 10 nm dans une matrice diélectrique transparente d'indice de réfraction $n_m = 1.5$ avec les valeurs des constantes diélectriques des tables Johnson & Christy⁷, pour différents valeurs de paramètre g_s .

Avant de présenter l'étude de la largeur de la RPS sur ces nanoparticules, considérées comme des systèmes modèles, nous allons détailler l'influence du paramètre g_s sur la largeur de la RPS.

I. Effet du paramètre de confinement g_s et de la fonction diélectrique sur la largeur de la résonance de plasmon de surface de nanoparticules d'argent

Pour mieux mettre en évidence le rôle des différents mécanismes d'élargissement de la RPS, et en particulier, du paramètre de confinement g_s , nous avons simulé la réponse optique d'une nanosphère d'argent individuelle. Pour cela nous avons utilisé la théorie de Mie, pour deux tables de fonctions diélectriques disponibles dans la littérature (Johnson & Christy⁷ ou Palik⁸).

Les calculs ont été effectués en fonction de la taille de la nanoparticule placée dans une matrice d'indice $n_{\text{eff}} = 1,5$ (proche de la valeur d'indice effectif de l'environnement des particules étudiées). Différentes valeurs du paramètre de confinement ont été utilisées ($g_s = 0, 0.45, 0.72, 1, 1.5$). La figure III.2 présente les largeurs totales à mi-hauteur des spectres calculés en fonction de l'inverse du diamètre. Les résultats dépendent très fortement du type de tables utilisées pour la fonction diélectrique du métal.

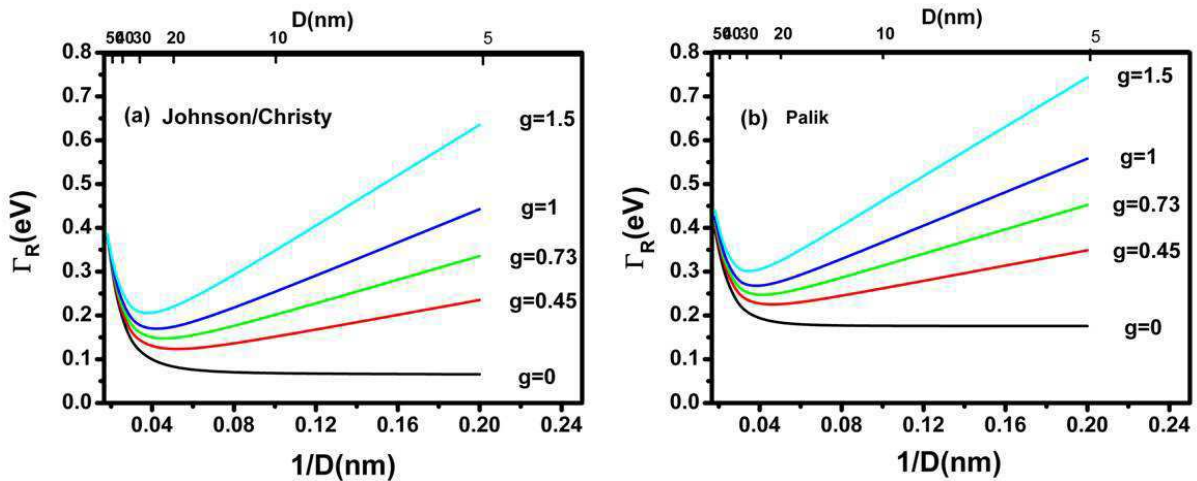


Figure III.2 : Largeur à mi-hauteur (en eV) des spectres calculés avec la théorie de Mie pour des particules d'argent sphériques en fonction de l'inverse de leur taille, en utilisant pour les fonctions diélectriques de l'argent les tables de Johnson & Christy (a) et celles de Palik (b). L'indice effectif du milieu extérieur est $n_{\text{eff}} = 1,5$ et les valeurs du paramètre g_s sont 0, 0.45, 0.73, 1, et 1.5

Les données tabulées par Palik donnent une largeur toujours plus grande que celle obtenue à partir des données de Johnson & Christy (pour la même valeur du paramètre de confinement). Ceci reflète la dispersion des valeurs mesurées de la partie imaginaire ε_2 de la constante diélectrique : ($\varepsilon_2 \approx 0.44$) et ($\varepsilon_2 \approx 0.13$) à 3 eV pour les deux tables, correspondant à $\hbar/\tau_0$ de 150 meV et 50 meV, respectivement (avec également de fortes incertitudes sur chaque mesure). Cette dispersion conduit à des contributions des interactions intrinsèques (électron-électron et électron-phonon) très différentes, et donc à des largeurs estimées différentes de la RPS. Il est à noter que la précision de la détermination de ε_2 est largement reliée à sa très faible valeur à 3 eV dans l'argent (ε_2 reflète uniquement l'absorption intrabande par les électrons de conduction, peu efficace dans la région bleu du spectre).

L'utilisation de différentes valeurs pour ε_2 conduit cependant uniquement à un « offset », les évolutions de la largeur avec la taille étant très similaires quelle que soit la fonction diélectrique utilisée. Lorsque g_s est pris égal à zéro, la largeur de la RPS est tout d'abord constante puis croît avec la taille, lorsque l'amortissement radiatif devient important, (celui-ci est intrinsèquement inclus dans la théorie de Mie). Cette évolution aux grandes tailles se manifeste aussi lorsque g_s est différent de zéro, avec cependant une augmentation de la largeur dans le domaine de petites tailles (diamètre typiquement inférieur à 25 nm). Cette dernière reflète directement les effets d'interaction électron-surface, c'est-à-dire à l'inclusion d'une dépendance en $1/D$ dans le taux de collision électronique (Eq 3.1). Bien évidemment l'influence de ce terme sur la largeur est d'autant plus importante que le facteur g_s est grand (Eq 3.1). En incluant les effets de surface et d'amortissement radiatif, il existe un domaine de taille pour lequel la largeur de la RPS est minimale (autour de 25 nm).

Ces calculs réalisés avec les différentes tables de fonction diélectriques disponibles dans la littérature montrent aussi qu'il est difficile d'extraire le paramètre g_s directement à partir d'un ajustement par la théorie de Mie d'un spectre d'extinction expérimental. Indépendamment de la valeurs de ε , g_s peut être déterminée en mesurant la dépendance de Γ_R en fonction de $1/D$. Cette approche nécessite cependant la connaissance de la taille de la nanoparticule dont le spectre est

mesuré. La technique SMS est ici bien adaptée car elle permet la détermination optique in-situ de la taille de la particule dont le spectre est mesuré.

II. Nanoparticules d'argent dans une coquille de silice.

II.1 Echantillons utilisés.

Les premières estimations de la largeur de la RPS sur des nanoparticules individuelles ont été réalisées dans le cas de l'or^{3,9}. Outre le problème de la définition de cette largeur, celle-ci varie fortement pour une même taille de particule, probablement du fait de la fluctuation de l'environnement. Les particules étudiées avaient été déposées sur un substrat (en présence ou sans polymère) à partir de solutions colloïdales de nanoparticules synthétisées par voie chimique. Outre le problème du choix de la constante diélectrique, moins critique pour l'or que pour l'argent, la reproduction des spectres expérimentaux conduit à des valeurs très différentes de g_s qui varient de 0.2 à 2 pour une même taille de particule³. Ceci souligne la nécessité de réaliser des mesures sur des nanoparticules métalliques ayant un environnement contrôlé, c'est-à-dire qui varie peu d'une particule à l'autre. Pour cela nous avons utilisé des sphères d'argent enrobées par une coquille de silice d'épaisseur uniforme (Ag @ SiO₂) (Fig. III.3).

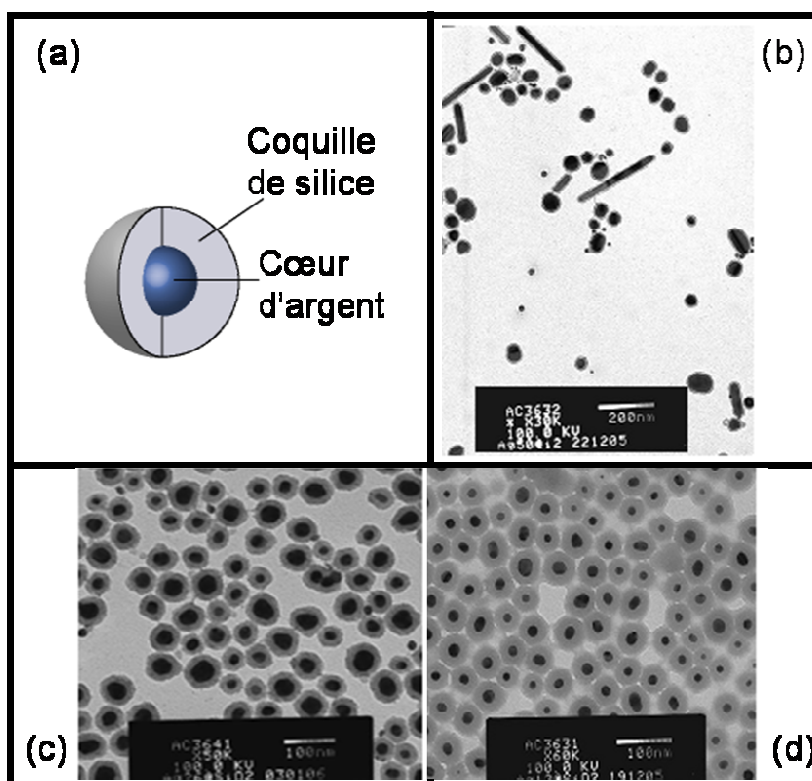


Figure III.3 : (a) Structure des nanoparticules Ag@SiO_2 . (b), (c), (d) Images en Microscopie Electronique à Transmission des trois solutions utilisées ici. L'épaisseur de la coquille est de 15 nm quelle que soit la solution. Le diamètre moyen $\langle D \rangle$ du cœur métallique est : 50 nm, 26 nm, et 12 nm, pour les solutions (b), (c) et (d), respectivement.

Nous avons étudié des nanoparticules individuelles provenant de trois solutions différentes d' Ag@SiO_2 dispersées dans l'éthanol. La figure III.3 montre les images en microscopie électronique à transmission de ces trois échantillons, pour lesquelles les diamètres moyens $\langle D \rangle$ des cœurs métalliques valent respectivement 12 nm, 26 nm et 50 nm, avec une dispersion relative en taille d'environ 30%. Les cœurs métalliques présentent également une dispersion en forme avec une déviation, parfois importante, par rapport à une sphère. L'épaisseur de la couronne de silice est d'environ 15 nm, quelle que soit la solution.

La synthèse a été effectuée par l'équipe de L. Liz-Marzan à Vigo. La solution colloïdale de diamètre moyen $\langle D \rangle = 12$ nm a été synthétisée selon la procédure rapportée par Thearith Ung et

coll.¹⁰, et celle de $\langle D \rangle = 26$ nm, suivant celle de Silvert et coll.¹¹, leur revêtement de silice ayant été réalisé selon la méthode de C. Graf et coll.¹² Enfin, la solution colloïdale de diamètre de 50 nm a été préparée par la méthode de Turkevich¹³ avec pour le revêtement de silice, la procédure décrite par Kobayashi¹⁴. Cette dernière solution, présente de nombreux nano-objets de forme non-sphérique (nanobâtonnets, Fig. III.3 b). Leur réponse optique étant très différente de celle d'une quasi-sphère, ils peuvent être identifiés optiquement. Ils n'ont pas été pris en compte dans l'étude d'objets individuels qui suit.

II.2 Spectres d'ensemble.

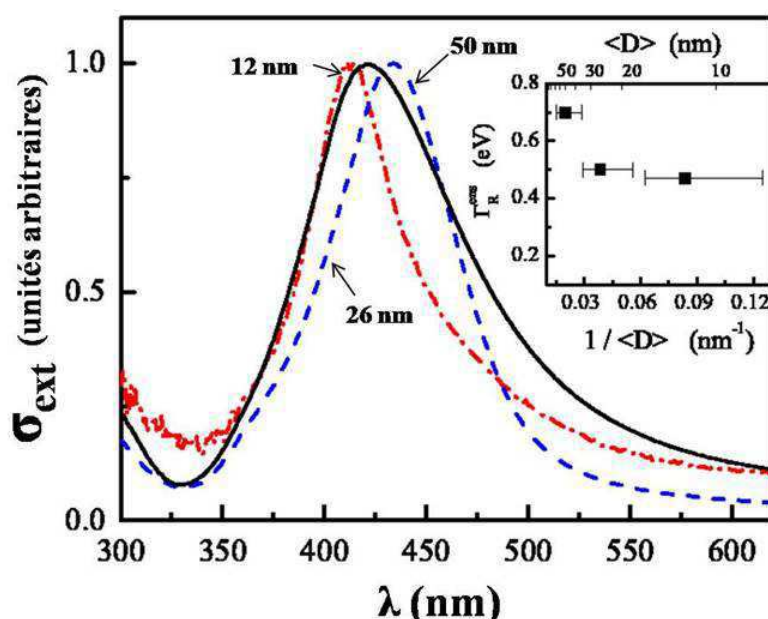


Figure III.4 : Spectres d'absorption d'ensemble des trois échantillons Ag@SiO₂. Les diamètres moyens des cœurs d'argent sont 12 nm (Trait-point rouge), 26 nm (pointillés bleus) et 50 nm (ligne noire). La RPS est observée autour de 420 nm (la remontée des spectres en dessous de 320 nm est due à l'apparition des transitions interbandes). Insert : largeur totale à mi-hauteur de la RPS de la solution en fonction de l'inverse du diamètre moyen pour les trois solutions. Les barres d'erreur indiquent la dispersion en taille dans chaque échantillon.

Les spectres d'absorption d'ensemble de ces trois échantillons présentent une résonance autour de 420 nm. Comme nous l'avons discuté dans le chapitre I (paragraphe, III.2.3), pour une

nanoparticule de type cœur-coquille, la RPS dépend de l'indice de réfraction de son environnement qui l'entoure sur une distance de l'ordre du rayon du cœur^{3,15,16}. Pour les deux premières solutions ($\langle D \rangle = 12$ nm et 26 nm à comparer à une épaisseur de silice de 15 nm), on a donc une résonance proche de celle attendue pour des particules d'argent de même taille dans une matrice de silice. Le déplacement vers le rouge de la RPS pour les plus grande taille $\langle D \rangle = 26$ nm (par rapport à $\langle D \rangle = 12$ nm), et son élargissement est probablement relié au début de l'apparition des effets multipolaires, et/ou à une plus grande dispersion en forme.

Pour la solution de diamètre moyen 50 nm, les effets multipolaires sont plus marqués et la RPS devrait être encore plus décalée vers la rouge que celle de la solution de diamètre moyen 26 nm. Cependant la couche de silice étant d'épaisseur constante (15 nm), elle n'est plus suffisante pour « masquer » l'environnement extérieur (c'est-à-dire le solvant). En conséquence, l'indice moyen vu par les cœurs métalliques est plus faible que celui de la silice (entre 1.3 et 1.5, le solvant étant de l'éthanol). Cette réduction d'indice déplace la RPS vers le bleu (par rapport à la solution d'argent de diamètre de 26 nm) contrebalançant les effets multipolaires.

II.3 Elargissement inhomogène dans les spectres d'ensembles.

La largeur de la RPS montre une décroissance monotone de cette largeur avec la taille moyenne du cœur métallique (insert Fig. III.4). L'effet d'élargissement dû à l'augmentation des interactions électron-surface aux petites tailles n'apparaît pas. Dans ces solutions les effets d'élargissement inhomogène (dispersion en forme) dominant masquant cet effet sur la largeur intrinsèque. Ceci est confirmé par la comparaison du spectre d'extinction d'une nanoparticule d'argent individuelle avec celle du spectre d'ensemble de la même solution (Fig. III.5). La réponse d'ensemble, beaucoup plus large que celle individuelle, correspond à la somme des réponses d'un grand nombre de particules dont la position de la RPS varie du fait des effets de forme.

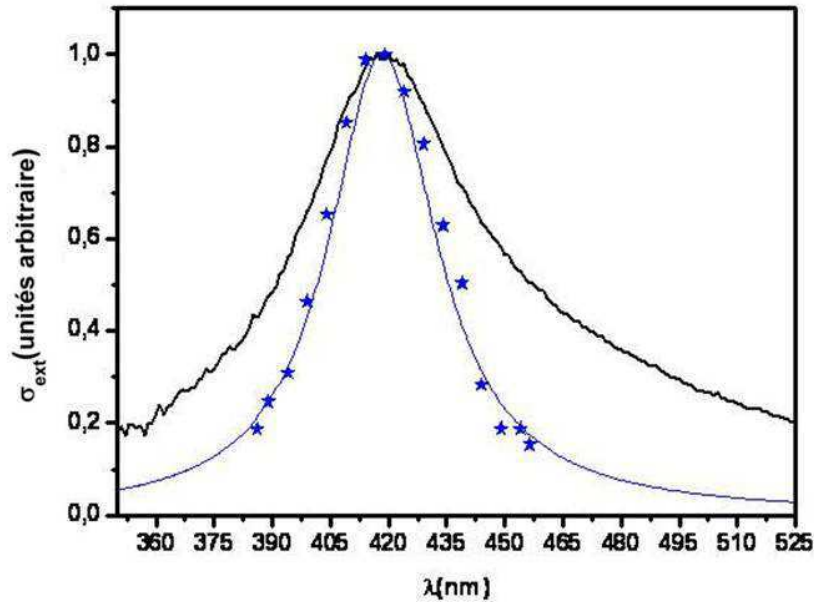


Figure III.5 : Comparaison du spectre d’extinction d’une nanoparticule et du spectre d’ensemble pour des nanoparticule Ag@SiO₂ de diamètre moyen de 12 nm. La largeur du spectre d’ensemble est affectée par les effets inhomogènes.

II.4 Sélection des nanoparticules étudiées.

Certaines nanoparticules présentent une forme complexe, particulièrement pour l'échantillon de plus grand taille pour lequel de nombreuses particules ont des formes allongées (Fig. III.3 b). Expérimentalement, nous nous sommes intéressés à des nanoparticules de faible ellipticité, c'est –à dire avec un rapport d'aspect compris entre 0.9 et 1. Cette ellipticité a été déterminée à partir de mesures systématiques en fonction de la direction de polarisation linéaire de la lumière incidente. Elle est prise en compte dans l'analyse ultérieure, pour l'étude quantitative de la largeur de la RPS en fonction de la taille des nanoparticules.

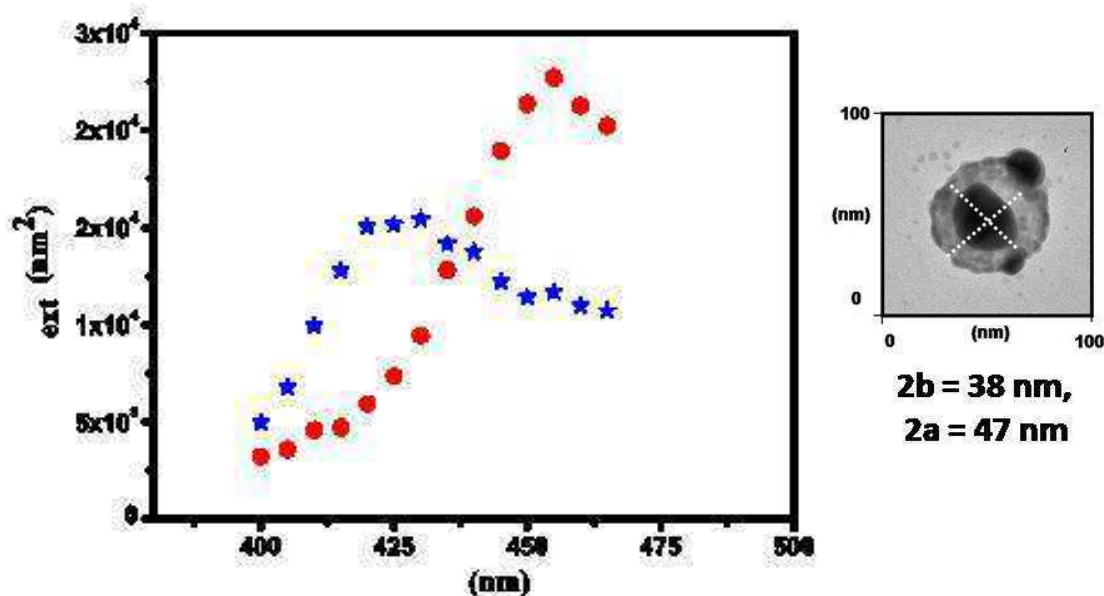


Figure III.6 : Spectre d'extinction d'une nanoparticule d'argent de forme complexe enrobée dans une matrice de silice, pour deux polarisations de lumière perpendiculaires. Son image par microscopie électronique à transmission est présentée à droite. 2a et 2b sont les longueurs des axes de la nanoparticule métallique.

La signature optique de nanoparticule de géométrie non sphérique est illustrée Fig. III.6. Dans cet exemple, l'image en microscopie électronique montre la forme complexe de la particule, avec deux petites particules métalliques sur la couronne de silice. Ceci rend l'interprétation de la signature optique impossible. Ce type de réponse a été exclu de notre traitement de données.

III. Spectres d'extinctions de nanoparticules Ag@SiO₂ uniques.

Les nanoparticules d'argent ont été déposées sur une lamelle de verre par spin-coating afin d'obtenir une densité inférieure à une particule par micromètre carré compatible avec la résolution spatiale de la méthode SMS. Les plus petites particules ($\langle D \rangle = 12$ nm et 26 nm) ont été étudiées sur le dispositif SMS, utilisant une source laser, les plus grosses ($\langle D \rangle = 50$ nm) sur celui utilisant une lampe blanche. Le premier dispositif étant plus sensible, les petites tailles sont

plus facilement détectables. Leur réponse étant faible, elles ont été déposées sur le support le plus « propre » optiquement, c'est-à-dire celui qui introduit le moins de diffusion : une lamelle de verre de microscope. Les plus grosses nanoparticules ont été déposées sur une grille de microscopie en Formvar, ce qui a permis de corréler les spectres d'extinction avec les images TEM des nanoparticules.

Dans la figure III.7, nous présentons à titre d'exemple les spectres des sections efficaces d'extinction absolues de deux nanoparticules d'Ag@SiO₂ issues des solutions colloïdales de diamètre moyen $\langle D \rangle = 12$ et 26 nm mesurées, au voisinage de la résonance plasmon de surface pour deux polarisations orthogonales.

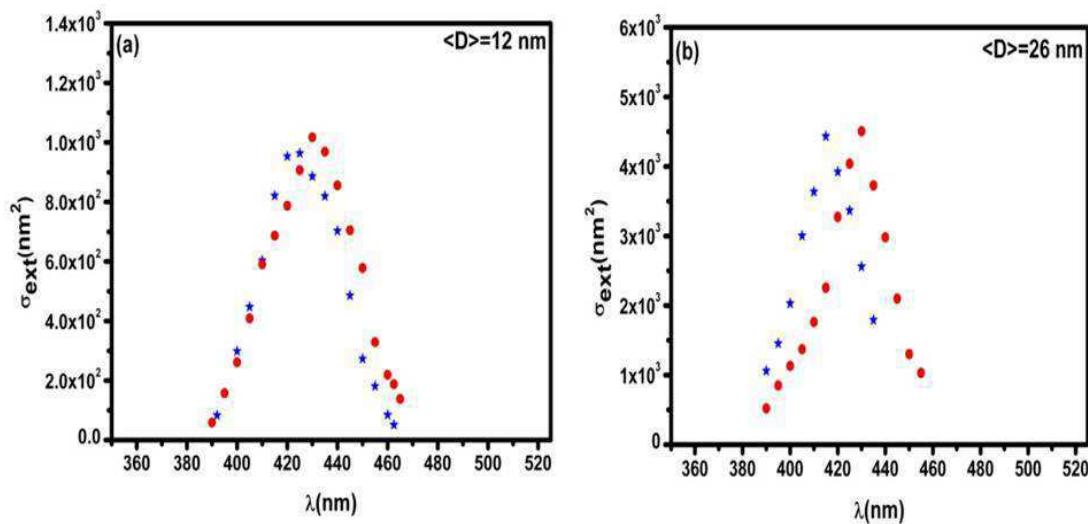


Figure III.7 : Spectres d'extinction de deux nanoparticules d'Ag@SiO₂ quasi-sphériques mesurés pour deux directions de polarisations orthogonales correspondantes au petit et grand axe de la particule (étoiles et cercles). La particule est issue de la solution colloïdale de diamètre moyen 12 nm. (a) ou 26 nm (b).

Les deux directions de polarisation orthogonales sont celles pour lesquelles les signaux présentent des valeurs extrêmes en position. Cette variation du signal avec la direction de polarisation est la signature d'une déviation de la forme des particules par rapport à une sphère. Elle est caractéristique d'une forme légèrement elliptique dans le plan du substrat¹⁷. Les spectres présentés correspondent donc aux RPS pour des excitations lumineuses de polarisations parallèles

au grand axe et au petit axe de l'ellipse, respectivement (voir III.2.2, chapitre I). Le déplacement spectral pour les polarisations extrêmes permet de déterminer le rapport d'aspect de la particule étudiée ainsi que son orientation sur la surface, comme démontré pour des nanoparticules d'or³.

IV. Détermination expérimentale de la valeur de g_s .

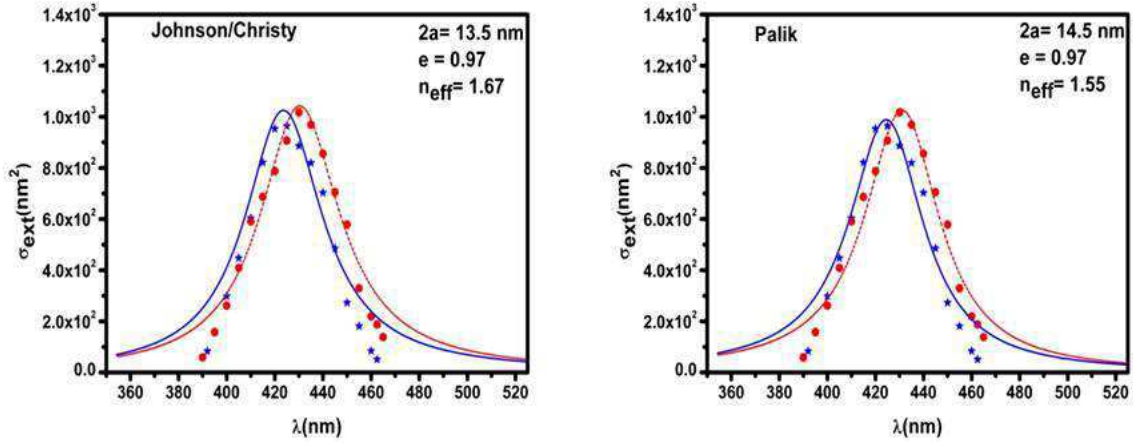
La section efficace d'extinction des nanoparticules étant mesurée de façon absolue (chapitre II), son amplitude et sa dépendance en fonction de la polarisation nous permettent de déterminer la morphologie du cœur métallique (taille et anisotropie de forme). Pour cela, nous avons procédé de la manière suivante. Pour chaque nanoparticule, nous avons mesuré son spectre absolu d'extinction, en cherchant les deux directions de polarisations croisées de la lumière correspondant au décalage spectral maximum de la RPS, c'est-à-dire, parallèles aux deux axes du sphéroïde. A partir de chaque paire de spectres, nous avons mesuré la largeur expérimentale Γ_R de la résonance (pour chaque polarisation), par un ajustement des spectres avec une fonction quasi-Lorentzienne. La largeur de la résonance varie peu avec la position spectrale, et a été définie comme la moyenne des largeurs des deux résonances mesurées pour des polarisations orthogonales (nous rappelons que seuls des nanoparticules présentant une faible dépendance en polarisation ont été étudiées). Nous avons déduit le diamètre équivalent D_{eq} de la nanoparticule par un ajustement des spectres avec ceux obtenus par la théorie de Mie pour les grandes tailles (typiquement supérieures à 25 nm de diamètre), et dans l'approximation dipolaire pour les petites tailles (inférieures à 25 nm). Les particules étant légèrement elliptiques, nous avons défini leur taille par un « diamètre équivalent » D_{eq} , correspondant à celui d'une sphère de même volume ($D_{eq} = a\eta^{2/3}$ pour une forme prolata). Pour les grosses nanoparticules, leur taille a également été mesurée par microscopie électronique. Cela nous a permis de remonter à la dépendance de la largeur Γ_R en fonction du diamètre équivalent D_{eq} .

Plus précisément, à l'aide des deux tables des fonctions diélectriques de l'argent (Johnson & Christy⁷ et Palik⁸) corrigées par le confinement (Eq 1.12 et Eq 1.21), les spectres mesurés sont reproduits en utilisant l'Eq 1.39 de la section efficace d'extinction d'un sphéroïde dans l'approximation quasi-statique (valables pour les petites tailles, qui nous intéressent le plus.)⁶

Dans cette équation, les paramètres sont le volume V de la particule, son rapport d'aspect η et l'indice de l'environnement n_{eff} . Le volume est essentiellement déterminé par l'amplitude de σ_{ext} . Le rapport d'aspect qui est indépendant de la taille du nano-objet, est déterminé par le décalage spectral des deux résonances, obtenues en polarisations « croisées ». L'indice effectif de l'environnement est déterminé par la position spectrale moyenne de la résonance plasmon de surface⁶. Comme nous l'avons montré dans le chapitre II, cette méthode a donné des résultats en excellent accord avec les études en microscopie électronique à transmission pour les nanoparticules d'or et d'argent¹⁸.

Pour une particule quasi-sphérique de forme légèrement oblate ou prolata, les paramètres extraits de cette procédure d'ajustement dépendent de la fonction diélectrique utilisée (table de Johnson & Christy⁷ ou Palik⁸). La donnée la plus sensible est la valeur de ϵ_m (constante diélectrique de la matrice $\epsilon_m = n_{eff}^2$). Nous l'avons utilisée comme paramètre libre bien qu'elle soit à priori fixée par la présence de la couronne de silice (pour les petites particules). Sa valeur fixe en fait la position de la RPS, et permet de compenser les incertitudes sur la valeur des constantes diélectriques dans l'argent (l'erreurs sur ϵ_1 est compensé par une correction de n_{eff}).

A



B

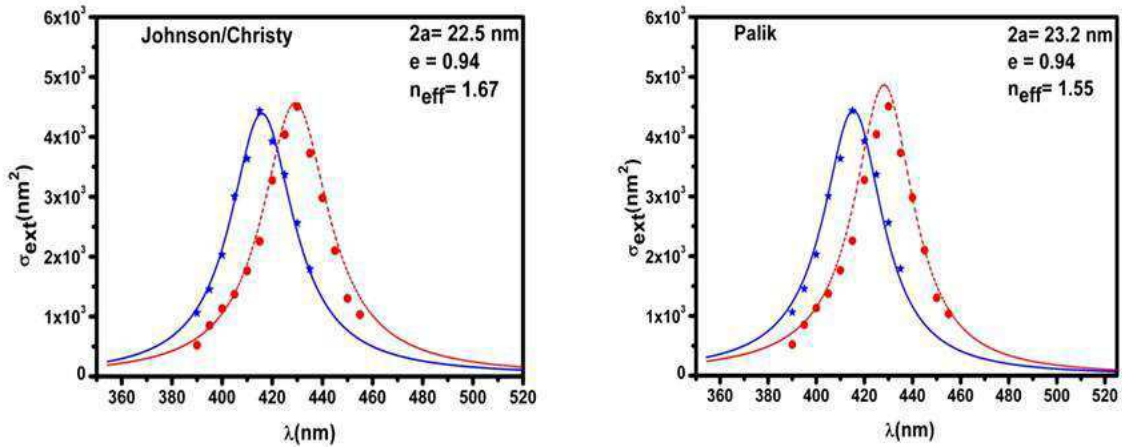


Figure III.8 : Spectres d'extinction expérimentaux (étoiles et cercles) pour deux particules Ag@SiO₂ (A et B). Pour chaque particule, les spectres sont mesurés pour deux directions de polarisations orthogonales correspondant à son petit et grand axe. Les lignes sont calculées avec la théorie de Mie dans l'approximation dipolaire pour un ellipsoïde prolate avec les deux tables de fonctions diélectriques. Les paramètres extraits de cet ajustement théorique sont indiqués dans les figures (rapport d'aspect η , dimension du grand axe $2a$, et indice de réfraction de l'environnement n_{eff}).

Le résultat de cette procédure d'ajustement est illustré Fig. III.8, pour deux nanoparticules de forme supposée prolata (des résultats similaires sont obtenus pour une forme oblate³). La

fonction diélectrique de la matrice environnante dépend effectivement des tables utilisées (avec une différence relative inférieure à 10%). Elle reste cependant indépendante de la nanoparticule étudiée, confirmant que la coquille de silice assure un environnement homogène, pour les petites nanoparticules. Le rapport d'aspect est indépendant de la table des fonctions diélectriques utilisée ($\eta = 0.97$ pour la nanoparticule A et $\eta = 0.94$ pour la nanoparticule B de la Fig. III.8). On obtient en revanche des tailles de cœur légèrement différentes selon la table, avec des écarts cependant inférieurs à 10% (les données de Palik conduisent systématiquement à des tailles légèrement supérieures).

Cette procédure d'ajustement conduit par contre à des variations très importantes du facteur g_s , en fonction du choix de la table de constante diélectrique (pour la particule A, par exemple, $g_s = 1$ ou $g_s = 0.4$ avec la table de Johnson & Christy ou de Palik). De façon similaire à n_{eff} , la valeur de g_s compense l'erreur sur la détermination expérimentale de ε_2 , c'est-à-dire la surestimation ou la sous-estimation des effets des interactions intrinsèques des électrons. La valeur de g_s déduite directement de la procédure d'ajustement (de l'ordre de l'unité) n'a donc pas de réalité physique en termes de diffusion électrons-surface.

Pour éviter l'ambiguïté du choix de ε et g_s sur la détermination de D_{eq} , nous avons utilisé une autre méthode pour déterminer la taille du cœur d'argent à partir du spectre mesuré. En effet, pour des petites nanoparticules celui ci est bien reproduit par une forme quasi – Lorentzienne (Eq 1.38). L'aire de cette courbe est proportionnelle au volume de la nanoparticule, et indépendante de sa largeur (donc de la fonction diélectrique ε et de g_s) :

$$\int \sigma_{ext}(\omega) d\omega = \frac{9\pi V \varepsilon_m^{3/2} \Omega_R^4}{(2\omega_p^2 c)} \quad \text{Eq 3.2}$$

Il est ainsi possible de déterminer le volume équivalent de la nanoparticule en calculant l'aire sous son spectre expérimental d'extinction. Cette méthode a donné des résultats en excellent accord avec ceux obtenus précédemment, avec des différences en taille inférieures à 10% (Fig. III.10).

Pour les nanoparticules d'argent de diamètre supérieur à 30 nm, cette méthode ne peut pas être utilisée à cause de l'apparition d'effets inhomogènes liés aux fluctuations d'environnement, et des effets multipolaires. Dans ce cas, la corrélation avec la microscopie électronique à transmission a permis d'obtenir directement la taille comme illustré figure III.9¹⁹. Le meilleur ajustement avec un modèle sphéroïdale multipolaire pour une particule prolata (chapitre I) est obtenu avec $2a = 47.5 \text{ nm}$ et $n_{eff} = 1.47$ (données de Johnson & Christy) ou $2a = 50.5 \text{ nm}$ et $n_{eff} = 1.36$ (données de Palik), avec le même rapport d'aspect $\eta = 0.94$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues à partir de l'image TEM de la particule : $2a = 49 \text{ nm}$ et $\eta = 0.94$ (Fig. III.9 B).

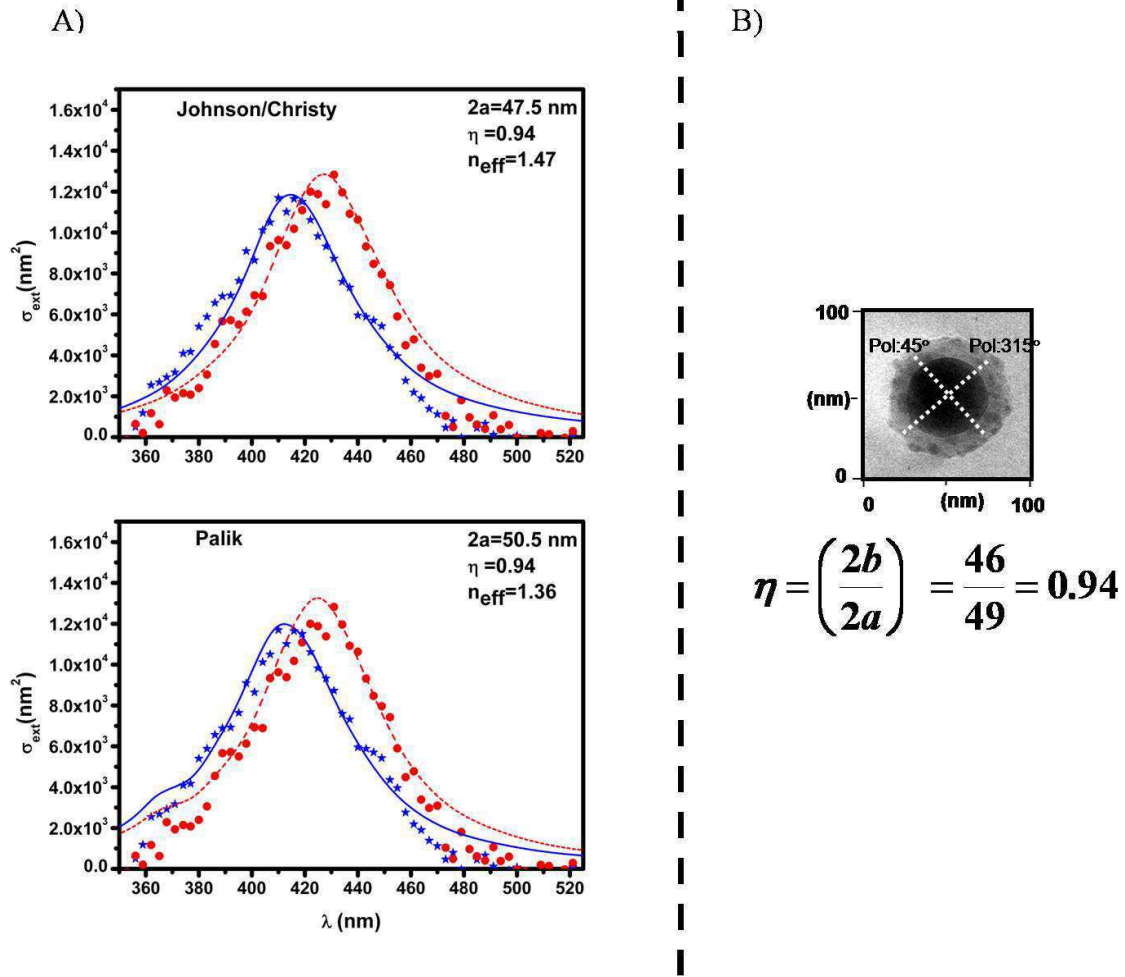


Figure III.9 : A) Spectres d'extinction d'une nanoparticule d'Ag@SiO₂ quasi-sphérique de rapport d'aspect $\eta = 0.94$ issue de la solution colloïdale de diamètre moyen 50 nm pour deux directions de polarisations orthogonales. Les traits pleins sont les spectres calculés avec le modèle sphéroïdale multipolaire, avec les deux tables de fonctions diélectriques. B) Image obtenue par TEM de la même nanoparticule indiquant ses deux directions principales.

L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans la figure III.10 qui montre la dépendance de la largeur à mi-hauteur de la RPS en fonction de l'inverse du diamètre équivalent D_{eq} de la nanoparticule, estimé par les différentes approches explicitées ci-dessus.

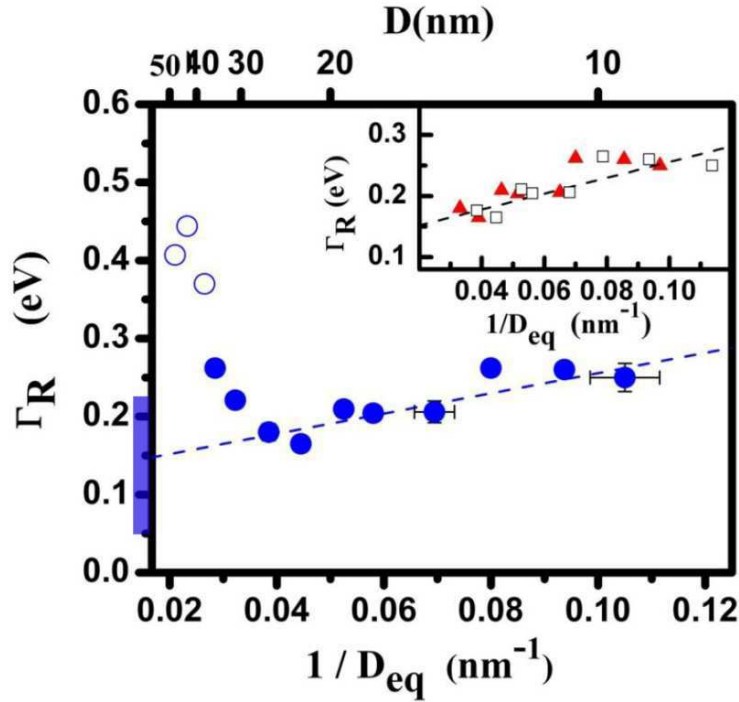


Figure III.10 : Largeur expérimentale de la RPS mesurée pour des nanoparticules d'Ag individuelles en fonction de l'inverse de leur diamètre équivalent D_{eq} . Ce dernier est obtenu par un ajustement du spectre, en utilisant les valeurs de fonction diélectrique de Johnson & Christy (points). Pour les trois plus grosses nanoparticules (points ouverts), la taille est déduite de la mesure TEM. Insert : Même données en fonction de D_{eq} obtenu avec la même procédure, mais avec la fonction diélectrique de Palik (triangles), ou avec la méthode de l'intégrale du spectre mesuré (carrés ouverts). La ligne pointillée est un ajustement linéaire en utilisant l'équation 3.1 avec $g_s=0.7$ et $\hbar/\tau_0 = 0.125$ eV. La zone colorée indique l'incertitude sur la valeur de $\hbar/\tau_0$ estimée dans l'argent massif à partir des différentes données expérimentales.

En accord avec le modèle théorique (Fig. III.2), la largeur passe par un minimum pour une valeur de diamètre d'environ 25 nm (Fig. III.10). Pour les nanoparticules de taille supérieure, Γ_R augmente rapidement avec la taille à cause de l'augmentation de l'amortissement radiatif. Pour les nanoparticules inférieures à 25 nm, Γ_R augmente avec la réduction de taille reflétant l'apparition d'effets de surface (Eq 3.1). Cet effet qui n'avait pas pu être mis en évidence dans des mesures d'ensemble (insert de la Fig. III.4), apparaît ici clairement. La dépendance linéaire en fonction de l'inverse du diamètre de la nanoparticule observée pour les petites tailles permet la mesure du facteur de proportionnalité g_s .

En effectuant un ajustement linéaire des points expérimentaux (Fig. III.10) pour des tailles inférieures à 25 nm (pour lesquelles l'amortissement radiatif est faible), on obtient le paramètre de confinement $g_s = (0.7 \pm 0.1)$. Ce résultat est indépendant de la manière dont on extrait la taille des nanoparticules (Fig. III.10). Cette valeur du paramètre de confinement représente la première mesure expérimentale précise réalisée au niveau de nano-objets individuels. Elle est identique à celle calculée par le modèle quantique de Kubo⁵ : $g_s = 0.73$ pour $\hbar\Omega_{RPS} = 2.9 \text{ eV}$ (III.1.2, chapitre I). La valeur de l'ordonnée à l'origine obtenue expérimentalement, $\hbar/\tau_0 = 0.125 \text{ eV}$, est compatible avec les mesures expérimentales dans le métal massif.

V. Interactions électrons – phonons : impact du confinement.

Bien que la valeur expérimentale de g_s soit en accord avec celle calculée par Kubo, ces résultats doivent être analysés avec précaution. En effet, nous avons entièrement attribué la variation de Γ_R aux petites tailles aux processus d'interaction électron-surface induits par le confinement. Ceci suppose que le taux de collision intrinsèque τ_0 des électrons est constant, indépendant de la taille (Eq 3.1). Sa dépendance en fonction de la taille des nanoparticules n'a jamais été étudiée expérimentalement ou théoriquement. Ce terme étant dominé par l'interaction électrons – réseau, nous pouvons néanmoins le rapprocher d'une grandeur expérimentalement accessible : le temps de transfert d'énergie électrons-réseau. Ce temps, bien que différent du précédent, fait intervenir les interactions élémentaires électrons-phonons, et nous renseigne sur celles-ci. L'étude du transfert d'énergie électrons-réseau dans les nanoparticules métalliques avec une technique pompe – sonde femtoseconde a montré que le taux de transfert d'énergie augmente quand la taille des agrégats diminue²⁰. La figure III.11 présente les résultats de ces mesures dans des nanoparticules d'argent et d'or en fonction de l'inverse de leur diamètre. Ce taux présente une augmentation linéaire avec l'inverse du diamètre des nanoparticules (Fig. III.11).

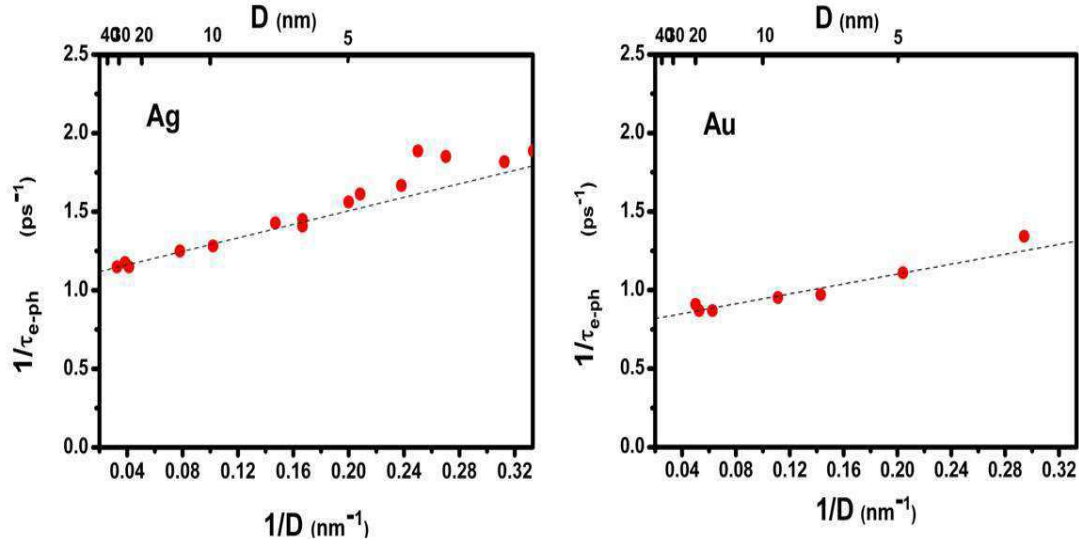


Figure III.11 : Variation du taux de transfert d'énergie des électrons vers le réseau dans des ensembles de nanoparticules d'argent et d'or en fonction de l'inverse de leur diamètre.

De façon phénoménologique la variation expérimentale peut donc s'écrire :

$$\frac{1}{\tau_{e-ph}(D)} = \frac{1}{\tau_{e-ph}^{bulk}} + \left(\frac{D_0}{\tau_{e-ph}^{bulk}} \right) \times \frac{1}{D} = \frac{1}{\tau_{e-ph}^{bulk}} \left(1 + \frac{D_0}{D} \right) \quad \text{Eq 3.3}$$

où $1/\tau_{e-ph}(D)$ et $1/\tau_{e-ph}^{bulk}$ désignent respectivement les taux de transfert d'énergie électrons-réseau dans une nanoparticule de diamètre D et dans le solide massif. Le coefficient $D_0 \approx 2 \text{ nm}$ est extrait à partir de l'ajustement des mesures expérimentales de la figure III.11 pour l'argent.

Cette dépendance suggère une variation du taux de collision électrons-phonon, introduit dans la largeur de la RPS. En supposant, en première approximation, que sa dépendance en taille est identique à celle de τ_{e-ph} , la largeur de la RPS d'une nanosphère d'argent dans l'approximation dipolaire devient :

$$\Gamma_R = \frac{1}{\tau_0} + \frac{D_0/\tau_0 + 2g_s^c V_F}{D} \quad \text{Eq 3.4}$$

où τ_0 ne dépend pas de la taille et est le temps de collision intrinsèque dans le métal massif.

En utilisant cette expression pour ajuster la dépendance de Γ_R en fonction de $1/D_{eq}$ (Fig. III.10), on obtient alors une valeur corrigée $g_s^c = 0.5 \pm 0.1$, inférieure à celle déduite du modèle de Kubo⁵ ($g_s = 0.73$). L'approche utilisée ici pour estimer la dépendance en taille du taux de collision optique des électrons est cependant très préliminaire. Sa détermination expérimentale est nécessaire pour corriger la valeur de g_s de façon plus réaliste.

VI. Modèles plus réalistes pour la largeur de la résonance plasmon de surface.

A partir de l'approche quantique proposée par Kubo pour une sphère, différentes valeurs du paramètre de confinement g_s ont été déterminées, variant typiquement de 0.3 à 4^{5,21-23}. Cette dispersion des résultats est associée aux différentes géométries utilisées, et aux différentes approximations de calcul pour obtenir une expression analytique. Ces modèles de type « boîte quantique » supposent que les électrons quasi-libres de la bande de conduction sont confinés dans le nano-objet par un puits de potentiel infini (dans le modèle de Kubo, le nano-objet a une forme sphérique). Ces modèles ne prennent pas en compte l'environnement de la particule, la forme réelle du potentiel de confinement des électrons, ou les électrons de cœur (les électrons de la bande d). J. Lermé au LASIM a modélisé la réponse optique de nanoparticules en utilisant un potentiel de confinement plus réaliste qui tient compte de l'écrantage par les électrons d et du milieu environnant. Ces calculs ont été réalisés par une approche numérique TDLDA (Time-Dependent local-density approximation). Les prédictions théoriques de ce modèle indiquent que le facteur de confinement g_s dépend de la matrice, variant de 0.32 à 0.42 pour une matrice en silice ou en alumine, respectivement. Cette dépendance provient du fait que les électrons « débordent » à l'extérieur la sphère ionique (effet de spill-out), sondant l'environnement de la particule. Leur réponse à une excitation optique est donc sensible aux détails du potentiel proche

de la surface et donc à la matrice. Nos résultats expérimentaux se rapprochent de ce modèle plus réaliste, si l'on tient compte de la dépendance en taille de l'élargissement intrinsèque : $g_s^c \approx 0.5 \pm 0.1$ à comparer à $g_s = 0.32$ calculé théoriquement. Il convient cependant de noter que la surface de nos nanoparticules n'est pas « parfaite », des effets résiduels pouvant conduire à un élargissement additionnel de la RPS. Par ailleurs, la dépendance de g_s en fonction de l'matrice est consistante avec l'effet d'amortissement chimique, introduit par différents auteurs. Sa détermination quantitative serait intéressante, mais représente un challenge expérimental pour la synthèse d'échantillons.

Conclusion.

La conséquence principale du confinement électronique sur la réponse optique des nanoparticules est un élargissement de la résonance plasmon de surface, lorsque la taille diminue (proportionnel à l'inverse du diamètre pour des nanosphères). Modélisé depuis bientôt 40 ans dans le cas des nanosphères, son étude détaillée n'avait jamais été réalisée, car elle nécessite des mesures sur des nanoparticules uniques (pour éviter l'élargissement inhomogène de la résonance dû aux dispersions en forme et environnement), une connaissance de la taille de chaque particule étudiée, et un contrôle de leur environnement. Notre approche expérimentale, qui permet de mesurer de façon absolue la section efficace d'extinction d'une nanoparticule, s'est montrée particulièrement bien adaptée à cette étude. Nous l'avons appliquée à un système modèle : des nanoparticules formées par une sphère d'argent encapsulée dans une couronne de silice (Ag@SiO_2), synthétisées par l'équipe de L. Liz-Marzan à l'Université de Vigo en Espagne. Ce système modèle assure un environnement diélectrique contrôlé pour le cœur métallique ainsi qu'une résonance plasmon de surface bien définie avec une forme spectrale quasi-Lorentzienne.

Les déterminations indépendantes de la largeur de la résonance plasmon de surface et de la taille de chaque particule étudiée nous ont permis d'analyser l'augmentation de la largeur de la résonance plasmon de surface avec la réduction de taille (pour des tailles inférieures à 25 nm). Nous avons ainsi quantifié la valeur du paramètre de confinement $g_s \approx 0.7$. Cette valeur est environ deux fois supérieure à celle estimée à partir d'un modèle théorique développé au laboratoire. Cette surestimation expérimentale est probablement due d'une part à la modification des interactions électroniques intrinsèques avec la réduction de taille. L'introduction de cet effet supplémentaire conduit à une valeur de g_s plus proche de celle obtenue théoriquement. D'autre part, l'élargissement dû à des effets de surface résiduels, contribue très probablement à la valeur de g_s expérimentale. L'extension de ces mesures à différents types d'environnement permettrait de mieux comprendre l'origine de l'« amortissement chimique » introduit phénoménologiquement pour expliquer l'élargissement de la RPS, notamment après greffage de surfactant.

Références :

- (1) Pileni, M. P. *Comptes Rendus Chimie* **2003**, 6, 965.
- (2) Liz-Marzan, L. M. *Langmuir* **2006**, 22, 32.
- (3) Muskens, O. L.; Billaud, P.; Broyer, M.; Fatti, N.; Vallée, F. *Physical Review B* **2008**, 78, 205410
- (4) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 668.
- (5) Kawabata, A.; Kubo, R. *Journal of the Physical Society of Japan* **1966**, 21, 1765.
- (6) U.Kreibig; M.Vollmer. Optical properties of metal clusters; Springer ed. Berlin, 1995.
- (7) Johnson, P., B.; R. W., Christy. *Phy, Rev, B* **1962**, 6, 4370.
- (8) E.D.Palik. handbook of optical constants of solids; academic Press, 1985.
- (9) Berciaud, S.; Cognet, L.; Tamarat, P.; Lounis, B. *Nano Letters* **2005**, 5, 515.
- (10) Ung, T.; Liz-Marzan, L. M.; Mulvaney, P. *Langmuir* **1998**, 14, 3740.
- (11) Silvert, P. Y.; HerreraUrbina, R.; Duvauchelle, N.; Vijayakrishnan, V.; Elhsissen, K. T. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, 6, 573.
- (12) Graf, C.; Vossen, D. L. J.; Imhof, A.; van Blaaderen, A. *Langmuir* **2003**, 19, 6693.
- (13) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, 55.
- (14) Kobayashi, Y.; Katakami, H.; Mine, E.; Nagao, D.; Konno, M.; Liz-Marzan, L. M. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 283, 392.
- (15) McFarland, A. D.; Van Duyne, R. P. *Nano Letters* **2003**, 3, 1057.
- (16) Evanoff, D. D.; White, R. L.; Chumanov, G. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 1522.
- (17) C.F.Bohren; D.R.Huffman *absorption and scattering of light by Small Particles*, John Wiley ed.New-York, 1998.
- (18) Billaud, P.; Marhaba, S.; Cottancin, E.; Arnaud, L.; Bachelier, G.; Bonnet, C.; Del Fatti, N.; Lerme, J.; Vallée, F.; Vialle, J. L.; Broyer, M.; Pellarin, M. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 978.
- (19) S.Marhaba. Influence de la morphologie sur les proprietes optiques de nano-objets metalliques uniques, thèse de doctorat de l'université Claude bernard -Lyon1, 2008.
- (20) Voisin, C.; Christofilos, D.; Loukakos, P. A.; Del Fatti, N.; Vallee, F.; Lerme, J.; Gaudry, M.; Cottancin, E.; Pellarin, M.; Broyer, M. *Physical Review B* **2004**, 69, 121306
- (21) Del Fatti, N.; Vallée, F.; Flytzanis, C.; Hamanaka, Y.; Nakamura, A. *Chemical Physics* **2000**, 251, 215.

- (22) Ruppin, R.; Yatom, H. *Physica Status Solidi B-Basic Research* **1976**, 74, 647.
- (23) Yannouleas, C.; Broglia, R. A. *Annals of Physics* **1992**, 217, 105.

Chapitre IV : Réponse non-linéaire ultrarapide d'un nanobâtonnet d'or

Introduction.

La spectroscopie résolue en temps à l'échelle femtoseconde s'est très largement développée ces vingt dernières années, notamment grâce au développement de sources lasers performantes en termes de durée d'impulsions, d'accordabilité en longueur d'onde et de stabilité. Dans le cas des matériaux non luminescents, elle est basée sur la réponse optique non-linéaire électronique du troisième ordre du milieu étudié (où les modifications optiques induites dans le matériau dépendent de l'intensité de l'onde pompe excitatrice). Elle a permis d'obtenir de très nombreuses informations sur les mécanismes fondamentaux régissant les propriétés électroniques, magnétiques ou vibrationnelles de matériaux massifs ou nanostructurés¹⁻⁴.

Dans ces derniers, comme dans le cas de l'optique linéaire, la très grande majorité des études résolues en temps à l'échelle picoseconde ou subpicoseconde a été réalisée sur des ensembles de nano-objets. Ce n'est que très récemment qu'elles ont été étendues à l'étude de nano-objets individuels (par nano-objet nous entendons ici un objet dont les dimensions sont inférieures à 100 nm), essentiellement par l'approche la plus simple de type pompe-sonde résolue en temps (chapitre II, paragraphe IV). Les principales difficultés sont ici liées d'une part à la nécessité d'une grande sensibilité du système expérimental, pour pouvoir étudier des nano-objets de taille aussi faible que possible, et d'autre part à la conservation d'une résolution temporelle aussi bonne que possible au niveau de l'échantillon.

Ce type d'études nécessitant la localisation de l'objet, et si possible sa caractérisation optique, elles reposent sur la combinaison d'une approche de détection et de spectroscopie linéaire d'un nano-objet unique avec un système pompe-sonde à haute sensibilité. Dans le cas des métaux, la microscopie optique en champ proche a tout d'abord été utilisée pour étudier des nanobâtonnets d'or de grande taille (180 x 30 nm)⁵, avec une approche similaire à celle développée pour des nanostructures semi-conductrices^{6,7}. La grande difficulté expérimentale de ces expériences, ainsi que (comme pour l'optique linéaire) la difficulté de leur interprétation dans le cas des métaux, ont limité leur développement. Des approches optiques en champ lointain basées sur la diffusion ou l'absorption ont ensuite été démontrées, dans des nanosphères de diamètre supérieur ou égal à 50 nm avec une résolution picoseconde^{8,9}. Les

méthodes utilisant la diffusion ont récemment été étendues au domaine femtoseconde dans des sphères d'or de 80 nm de diamètre¹⁰ et nanobâtonnets de taille similaire¹¹. L'étude d'objets de plus petites tailles a orienté le développement de méthodes entièrement basées sur l'absorption. La combinaison de la technique SMS et d'une méthode de détection résolue en temps de type pompe-sonde, basée sur la mesure du changement d'absorption transitoire, a permis l'étude des échanges d'énergie électrons-réseau dans des nanoparticules d'argent jusqu'à 20 nm de diamètre, avec une résolution temporelle femtoseconde¹². Cette méthode a été étendue à l'étude dans le domaine temporel des modes de vibration de paires uniques de nanoprismes¹³. Une approche similaire pour la détection temporelle a ensuite permis l'étude des modes de vibration acoustiques d'objets individuels : nanobâtonnets, nanocubes ou nanofils¹⁴⁻¹⁶.

Nous avons utilisé ici la combinaison de la méthode SMS et d'une méthode pompe-sonde pour étudier la réponse optique ultrarapide d'un nanobâtonnet d'or. Ce système est particulièrement intéressant en plasmonique car sa résonance plasmon de surface peut être déplacée dans la gamme spectrale visible – proche infrarouge en fonction de son rapport d'aspect. Nous avons analysé ici l'amplitude de sa réponse optique ultrarapide et son origine physique. L'approche SMS est ici à nouveau bien adaptée car elle permet une caractérisation optique du nanobâtonnet étudié. Dans ces études, nous avons donc tout d'abord mesuré le spectre d'extinction du bâtonnet au voisinage de sa résonance plasmon de surface, autour de 810 nm pour les rapports d'aspect sélectionnés. Une expérience de type pompe-sonde est ensuite réalisée, la modification induite de la réponse optique du bâtonnet due à l'excitation par l'impulsion de pompe étant suivie par l'impulsion sonde au voisinage de sa résonance plasmon de surface. Le signal mesuré traduit la modification induite par la pompe de la section efficace d'extinction à la longueur d'onde de sonde, λ_s , c'est-à-dire, de la constante diélectrique $\Delta\epsilon(\lambda_s)$ du métal à λ_s . Il correspond donc à une réponse optique non-linéaire électronique de type Kerr (troisième ordre) dont l'amplitude et l'origine physique peuvent être précisément analysées. Comme la réponse optique linéaire, la réponse optique non-linéaire transitoire est exaltée par l'effet de champ local au voisinage de la résonance plasmon de surface, permettant une détection plus sensible de $\Delta\epsilon(\lambda_s)$.

En suivant la démarche expérimentale, la mesure quantitative du spectre d'extinction d'un nanobâtonnet d'or individuel par la technique SMS sera tout d'abord présentée, ainsi que

sa reproduction par un modèle théorique¹⁷. Les mesures de son changement d'extinction transitoire dans une expérience pompe-sonde, utilisant le système expérimental décrit précédemment (chapitre II, paragraphe IV), seront ensuite discutées et interprétées en utilisant un modèle théorique de la réponse optique non-linéaire d'origine électronique dans les métaux^{2,18,19}.

I. Echantillons et propriétés optiques d'ensemble.

Les nanobâtonnets d'or que nous avons utilisés ont été synthétisés en utilisant la procédure rapportée dans les références^{20,21}, la synthèse est basée sur la réduction d'un sel d'or en présence d'un surfactant le CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium). Cette synthèse n'est pas totalement sélective et des nanoparticules de différentes formes sont également présentes dans la solution colloïdale. Ceci est illustré par les images de microscopie électronique d'échantillons issus des deux solutions que nous avons utilisées (Fig. IV.1-B). Dans les deux cas, une majorité de nanobâtonnets est observée, avec quelques particules d'autres formes (nanocubes, ...). Leur longueur L varie de 40 à 60 nm avec une largeur D entre 10 et 20 nm, correspondant à des rapports d'aspect $\eta = L/D$ variant typiquement de 2 à 4 (en moyenne, proche de 2 pour la première solution, et de 3.5 pour la seconde).

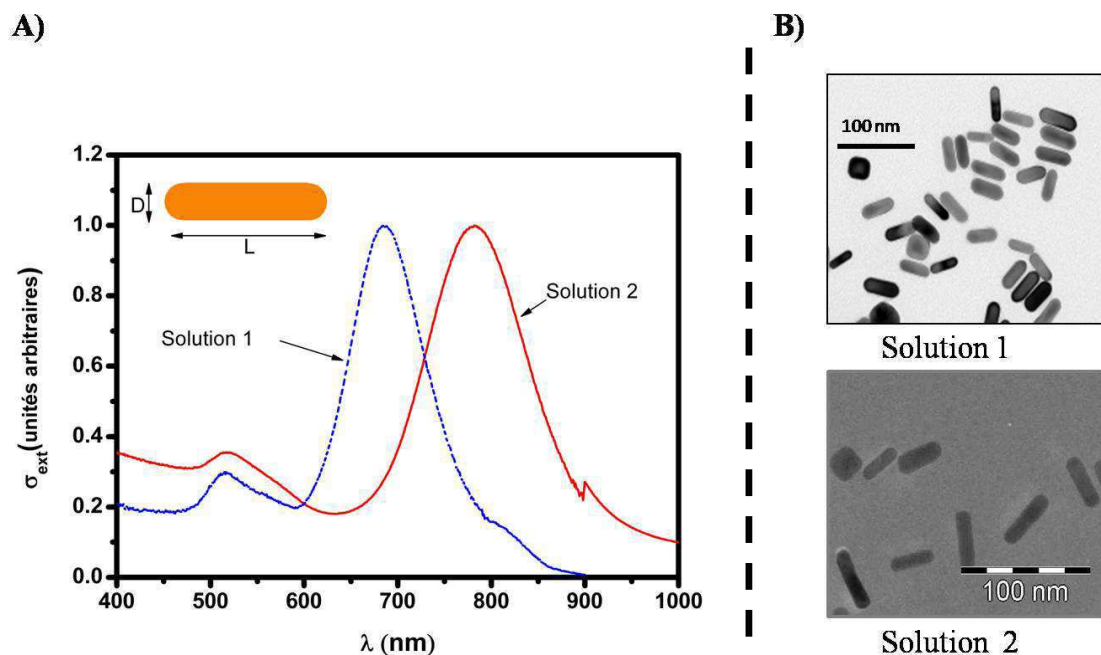


Figure IV.1 : A) Spectres d'extinction des deux solutions colloïdales utilisées dans cette étude, de rapport d'aspect moyen 2 (solution 1) et 3,5 (solution 2) B) Image TEM de nanoparticules provenant de ces solutions.

Les spectres d'absorption d'ensemble présentent une résonance principale autour de 680 nm et 790 nm, respectivement pour les solutions colloïdales 1 et 2, (figure IV.1). Elle correspond à la résonance plasmon de surface longitudinale, associée à une lumière polarisée le long du grand axe des nanobâtonnets. Sa position spectrale reflète, pour un environnement fixé, le rapport d'aspect moyen des bâtonnets de chaque solution. La deuxième résonance, autour de 515 nm (pour les deux solutions), est compatible avec la longueur d'onde estimée pour la RPS transverse d'un ellipsoïde, correspondant à une lumière polarisée le long de son axe court. Son amplitude dans ces spectres d'ensemble est cependant trop importante par rapport à celle de la résonance longitudinale. Elle correspond en fait à une contribution d'autres nanoparticules (de forme sphérique ou cubique) présentes dans les solutions colloïdales, ce qui explique également sa forte asymétrie.

II. Réponse linéaire d'un nanobâtonnet individuel

Pour les étudier de façon individuelle, les objets ont été dispersés sur une lamelle de verre par spin-coating, après addition d'un polymère polyvinylalcool (PVA) dans la solution initiale. Ceci permet de créer un film de polymère englobant une faible densité de nano-objets, dont l'environnement assure également une meilleure évacuation de l'énergie injectée par les impulsions femtosecondes lors des mesures résolues en temps.

Les particules sont détectées et leurs spectres d'extinction sont mesurés en fonction de la polarisation de la lumière incidente au voisinage de la RPS longitudinale des nanobâtonnets. Ceci permet de sélectionner, parmi les différentes formes présentes dans la solution initiale, uniquement des nanobâtonnets. Les résultats sont illustrés Fig. IV-2 pour deux bâtonnets et deux polarisations orthogonales de la lumière incidente correspondant à leur petit et grand axe. Cette polarisation est déterminée en cherchant la polarisation de la lumière maximisant ou minimisant l'amplitude du signal mesuré à la RPS longitudinale, autour de 630 et 810 nm, respectivement pour les bâtonnets de la figure IV.2-a et b. Contrairement à la RPS longitudinale, la résonance transverse autour de 520 nm se superpose aux transitions interbandes de l'or. Elle est donc très peu marquée par rapport au plasmon longitudinal, étant très fortement atténuée et élargie.

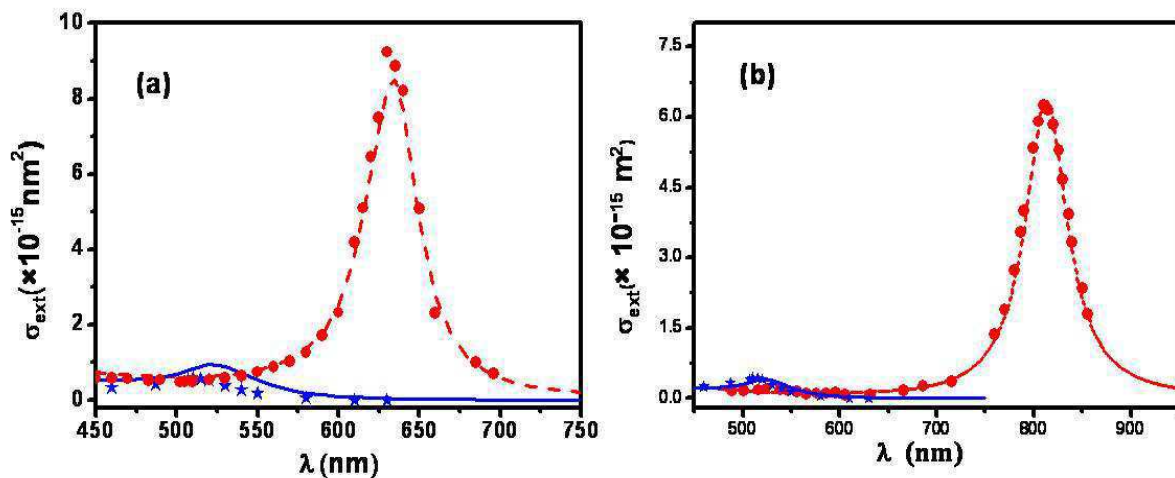


Figure IV.2 : (a) et (b) Spectres d'extinction de deux nanobâtonnets individuels provenant des solutions 1 et 2, respectivement. Les mesures ont été réalisées pour deux polarisations orthogonales de la lumière correspondant au petit axe (étoiles) et grand axe (points) du nanobâtonnet. Les lignes pleines et pointillées sont les spectres calculés numériquement par éléments finis. La longueur et le rapport d'aspect déduits de ces calculs sont $L \approx 20,5 \text{ nm}$ et $\eta \approx 2$, et $L \approx 43 \text{ nm}$ et $\eta \approx 3,6$, respectivement pour les bâtonnets (a) et (b).

La forte dépendance en polarisation de la résonance plasmon de surface longitudinale apparaît encore plus clairement en portant l'amplitude de la section efficace d'extinction au voisinage de la longueur d'onde de la RPS longitudinale et transverse en fonction de la direction α de polarisation de la lumière, définie dans le référentiel du laboratoire (Fig. IV.3). La RPS longitudinale a un comportement dipolaire avec un taux de contraste de polarisation élevée (100:1 en amplitude pour les polarisations "extrêmes"). Cette dépendance en polarisation est bien sûr absente dans les mesures d'ensemble à cause de l'orientation aléatoire des bâtonnets dans la solution. La section efficace d'extinction à la longueur d'onde de la RPS transverse présente par contre un faible contraste en polarisation¹⁷. Dans cette gamme spectrale, l'effet de résonance même est faible et elle est dominée par l'absorption interbande qui est indépendant de la polarisation de la lumière (Fig. IV.3).

Comme discuté précédemment, l'amplitude maximale de l'extinction au voisinage de la RPS longitudinale correspond à une polarisation de la lumière le long du grand axe du bâtonnet. Son orientation α_L sur le substrat peut alors être déterminée précisément, en

reproduisant la dépendance en direction de polarisation α de la section efficace d'extinction mesurée par:

$$\sigma_{ext}(\alpha) = \sigma_{ext}^{//} \cos^2(\alpha - \alpha_L) + \sigma_{ext}^{\perp} \sin^2(\alpha - \alpha_L) \quad \text{Eq 4.1}$$

ce qui donne l'orientation du bâtonnet étudié Fig. IV.3 ($\alpha_L = 87^\circ \pm 1$ par rapport à un repère choisi du laboratoire).

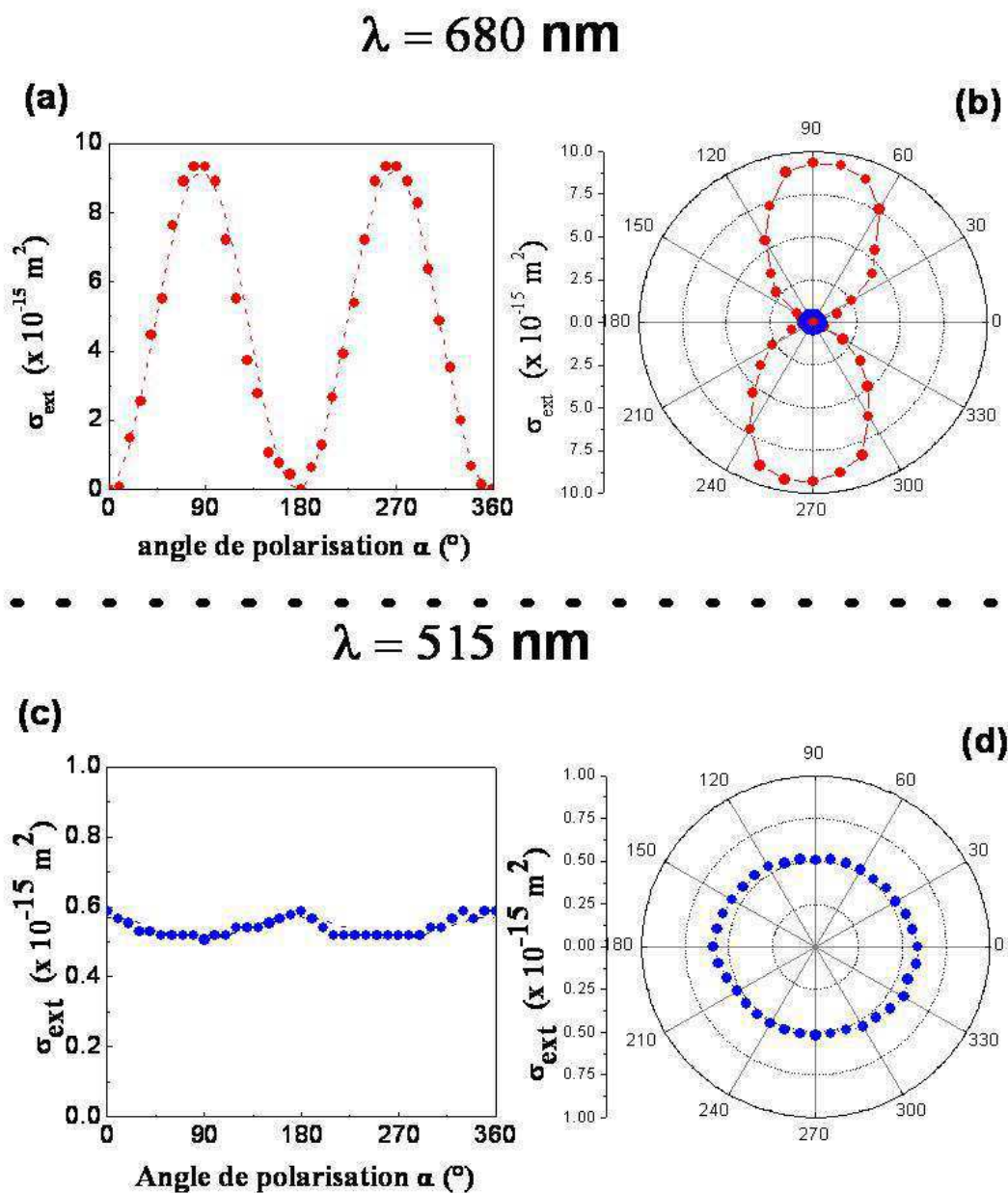


Figure IV.3 : Dépendance en polarisation de la lumière de la section efficace d'extinction du nanobâtonnet de la figure IV.2-a en représentation linéaire (a et c) et polaire (b et d) au voisinage de sa RPS longitudinale $\lambda \approx 680 \text{ nm}$ (a) et (b), et transverse $\lambda = 515 \text{ nm}$, (c) et (d). L'angle de polarisation de la lumière α est défini avec une origine arbitraire dans le repère du laboratoire. Les lignes pointillées dans (a) et (c) sont des ajustements des mesures en utilisant (4.1) donnant l'orientation du bâtonnet: $\alpha_L = 87^\circ \pm 1^\circ$.

Les mesures de spectre pour une polarisation donnée de la lumière ont été reproduites par des calculs numériques par éléments finis (FEM, Chapitre I, paragraphe III.4.2) la section efficace d'extinction d'un cylindre terminé par deux demi-sphères (géométrie quasi-cylindrique). Cette géométrie, illustrée dans l'insert de la Figure IV.1 A correspond à une forme assez proche de celle des bâtonnets observés en microscopie électronique. L'environnement est déterminé par le film de polymère d'indice $n_m = 1.45$ proche de celui du substrat en verre, justifiant l'utilisation d'un environnement homogène dans les simulations. L'amplitude de la section efficace mesurée permet de déterminer le volume du bâtonnet, son rapport d'aspect étant fixé par la position spectrale de la RPS. Comme pour les nanosphères d'argent, les données de la constante diélectrique ϵ de l'or mesurée dans des films²², ont été corrigées pour introduire l'effet de réduction de taille (Chapitre 3). Cette correction est faible et a été utilisée comme un paramètre pour reproduire la largeur de la résonance (elle contribue pour environ 10% de la largeur expérimentale en utilisant les valeurs de ϵ reportées par Johnson & Christy²²). Ainsi, l'ajustement des spectres d'extinction des deux nanobâtonnets présentés figure IV.2, permet de déterminer leur longueur et diamètre (insert de la Figure IV.1): $L \approx 20,5$ nm et $D \approx 10,2$ nm ($\eta \approx 2$), et $L \approx 43$ nm et $D \approx 12$ nm ($\eta \approx 3,6$) pour les bâtonnets de la figure IV.2-a et -b, respectivement. A partir de cette caractérisation optique, on peut déduire le volume du deuxième bâtonnet, qui sera étudié par technique pompe-sonde par la suite (sa résonance étant proche des longueurs d'onde accessibles avec un laser Ti: Saphir, $\lambda_{RPS} = 813$ nm) : $V \sim 4400$ nm³. Celui-ci est le paramètre important pour déterminer l'élévation de température par absorption de l'impulsion pompe dans les expériences résolues en temps.

La reproduction des résultats expérimentaux a été réalisée numériquement pour introduire une géométrie réaliste des bâtonnets. Des résultats très similaires sont obtenus, notamment en ce qui concerne le volume des objets, en supposant une forme ellipsoïdale prolata. Les calculs pouvant alors être fait de façon beaucoup plus rapide en utilisant la théorie de Mie généralisée (Chapitre I), ou son approximation dipolaire. Dans le premier cas (approche ellipsoïdale multipolaire) on obtient une caractérisation optique très similaire de celle numérique pour une forme quasi-cylindrique, avec un volume estimé $V' = 4000$ nm³. Il est à noter que l'approximation dipolaire conduit à des volumes légèrement sous estimés pour les bâtonnets les plus longs, soulignant l'intervention d'une (faible) contribution multipolaire

pour les tailles étudiées. Comme pour les nanosphères d'argent, la forme de raie de la résonance étant considérée dans ce cas comme quasi-Lorentzienne, le volume du bâtonnet peut également être déterminé indépendamment de la largeur de la résonance à partir de la valeur absolue de l'aire sous la raie (les deux approches conduisent au même volume).

III. Réponse non-linéaire ultrarapide d'un nanobâtonnet d'or

Après avoir mesuré le spectre d'extinction d'un nanobâtonnet d'or et l'avoir caractérisé optiquement à partir de sa réponse optique linéaire (extraction du volume et du rapport d'aspect en particulier), nous avons analysé la réponse optique ultrarapide de ce même nano-objet.

Pour cela, nous avons utilisé le système expérimental décrit au chapitre II (paragraphe IV), qui associe un système pompe – sonde femtoseconde à la technique SMS. Le laser qui a été utilisé pour mesurer le spectre du nanobâtonnet est la source femtoseconde dans l'infrarouge proche qui constitue également le faisceau sonde. Sa longueur d'onde peut être accordée dans une large gamme spectrale autour de sa résonance plasmon de surface longitudinale (chapitre IV, et spectre mesuré de la Fig.IV.2-b). Le faisceau pompe est obtenu par doublage de fréquence de cette même source et est modulé en intensité à l'aide d'un modulateur mécanique. Il est rendu parallèle et est superposé au faisceau sonde avant l'objectif de microscope du système SMS (Fig. II.34) : les deux faisceaux peuvent ainsi être focalisés simultanément sur le nano-objet. La position de la nanoparticule, qui n'est plus modulée spatialement pour les mesures non-linéaires (arrêt du vibreur), a été fixée de manière à la placer au centre des taches focales. Un filtre coloré permet de sélectionner, à la sortie du microscope, le faisceau sonde dont le changement de transmission est mesuré à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone.

En présence d'une seule nanoparticule sous les faisceaux, le signal mesuré dans une expérience pompe – sonde résolue en temps reflète le changement de sa section efficace d'extinction induit par la pompe (voir Chapitre II - éq. 2.8) :

$$\left. \frac{\Delta T}{T} \right|_{\lambda_s}(t) = - \frac{\Delta \sigma_{ext}(\lambda_s, t)}{S_{PR}(\lambda_s)} \quad \text{Eq 4.2}$$

où S_{PR} est la surface équivalente de la tâche focale de sonde.

La Fig. IV.4 montre le changement de transmission mesuré dans le nanobâtonnet décrit précédemment (Fig. IV.2-b), excité par une impulsion de pompe de durée 130 fs et de puissance moyenne $P_p \approx 1 \mu\text{W}$ (à une cadence de répétition de 76 MHz, ceci correspond à une énergie par impulsion d'environ 13 fJ). Lorsque la longueur d'onde de sonde est accordée dans l'infrarouge autour de la RPS ($\lambda_{RPS} = 813 \text{ nm}$) sur une gamme 770 – 850 nm, la longueur d'onde de pompe varie aussi (c'est la seconde harmonique, qui varie de 385 à 425 nm). La puissance absorbée par le nanobâtonnet reste cependant quasiment constante, et égale à environ 2 nW (avec, pour ce bâtonnet, une valeur mesurée de $\sigma_{abs}(400 \text{ nm}) \approx 200 \text{ nm}^2$, dominée par l'absorption interbande de l'or). Dans nos expériences pompe-sonde, nous avons limité la puissance absorbée à de faibles valeurs, entre 0.5 et 2 nW (ce qui correspond à des puissances de pompe comprises entre 0.25 μW et 1 μW), ceci pour éviter la dégradation des nanoparticules qui sont très sensibles au flux incident dans le régime d'impulsions courtes. Pour les mêmes raisons, pour favoriser l'évacuation de la chaleur apportée aux nanobâtonnets, nous les avons inclus dans un film de polymère, PVOH, au lieu de les déposer directement sur le substrat en verre.

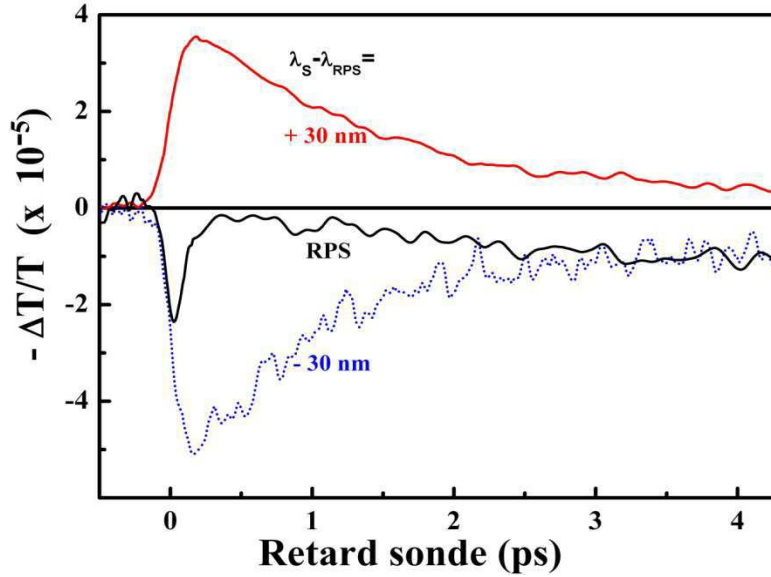


Figure IV.4 : Changement de transmission induit par l'excitation femtoseconde du nanobâtonnet d'or de la Fig. IV.2b , mesuré pour trois longueurs d'onde de sonde autour de la résonance plasmon de surface : $\lambda_S = \lambda_{RPS} = 813$ nm (trait noir), $\lambda_S = 843$ nm (trait rouge), $\lambda_S = 783$ nm (pointillé bleu). L'écart $\lambda_S - \lambda_{RPS}$ est indiqué dans la figure, en nanomètres. La durée des impulsions est de ~ 130 fs. La puissance incidente de pompe est $P_p = 1$ μ W.

L'évolution temporelle du changement d'extinction induit, $\Delta\sigma_{ext}(\lambda_S)$, normalisé à une puissance absorbée de 1 nW, est tracée pour plusieurs longueurs d'onde de sonde Fig. IV.5. Elle est obtenue à partir des mesures expérimentales du changement de transmission $\Delta T/T(\lambda_S)$ (Eq. 4.2) en tenant compte de la taille réelle du faisceau sonde $S_{PR}(\lambda_S)$, mesurée indépendamment. L'objectif de microscope de focalisation présentant des aberrations chromatiques, dans nos expériences pompe-sonde à deux couleurs (pompe dans la partie bleu-UV du spectre, et sonde IR proche) nous avons choisi de focaliser le faisceau « pompe » à sa limite de diffraction sur le nano-objet. Le faisceau sonde est donc légèrement défocalisé par rapport à sa limite de diffraction. Nous avons mesuré ce facteur de défocalisation, c'est à dire $S_{PR}(\lambda_S)$ pour différentes longueurs d'onde : il est négligeable pour les plus grandes longueurs d'ondes utilisées, proches de 850 nm, mais se rapproche de 2 à 770 nm (c'est-à-dire lorsque la longueur d'onde de pompe est 385 nm, dans l'UV). Sa prise en compte est donc nécessaire

pour pouvoir extraire quantitativement les changements de section efficace d'extinction (Fig. IV.5-a).

Le signal induit $\Delta\sigma_{ext}(\lambda_s)$ est positif lorsque la longueur d'onde de sonde est supérieure à celle de la RPS (côté rouge du spectre d'absorption), et négatif de l'autre côté. Ceci suggère que la réponse non-linéaire du nanobâtonnet correspond à un « déplacement » transitoire de sa RPS vers les grandes longueurs d'onde, associé généralement à un « élargissement » de celle-ci. Une réponse similaire à une excitation femtoseconde a été observée précédemment dans des ensembles de nanoparticules de métaux nobles^{2,23,24}. Pour la plupart des longueurs d'onde sondées, les signaux décroissent avec une constante de temps d'environ une ps, qui est liée à la perte d'énergie électronique vers le réseau (temps de transfert d'énergie électrons – réseau)^{25,26}. En revanche, lorsque l'on sonde au maximum de la RPS (courbe noire dans les Fig. IV.4 et IV.5), le signal présente un transitoire très court, limité par la durée des impulsions, et suivi d'une montée lente avec le même temps caractéristique d'environ une picoseconde (Fig. IV.4).

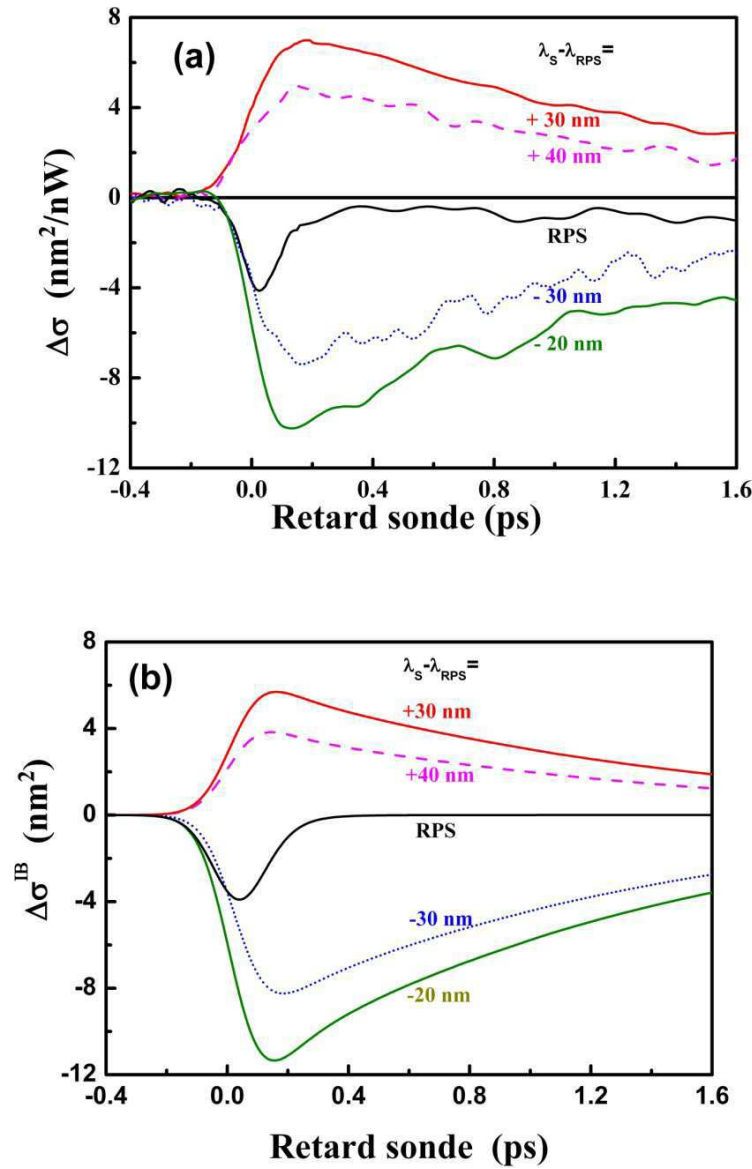


Figure IV.5 : (a) Evolution temporelle de la section efficace d'extinction d'un nanobâtonnet d'or, déduite des mesures expérimentales du changement de transmission (fig. IV.4). Les longueurs d'onde de sonde varient dans la gamme spectrale 780 - 850 nm (l'écart $\lambda_S - \lambda_{RPS}$ est indiqué dans la figure, en nanomètres). Les courbes sont normalisées à une puissance de pompe absorbée $P_{abs} = 1$ nW. (b) Simulations numériques de la contribution interbande au changement de section efficace d'extinction, calculées à partir de l'éq. (4.4) et des évolutions temporelles de la constante diélectrique interbande dans l'or après excitation femtoseconde ($\Delta T_{exc} = 125$ K).

L'origine physique de cette non-linéarité est à associer aux modifications des propriétés électroniques qui déterminent la constante diélectrique du métal. Comme décrit à la fin du Chapitre I, le changement des propriétés optiques est lié aux changements de la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique du métal confiné, via ses contributions interbande et intrabande. Celles-ci peuvent être calculées à partir de l'évolution temporelle de la distribution électronique.

Après excitation ultrarapide par une impulsion de pompe, les électrons de la bande de conduction sont portés hors équilibre. Pour des photons bleu – UV, l'absorption interbande est le mécanisme d'excitation dominant dans l'or. Elle conduit à la création de paires électrons – trous qui relaxent très vite par effet Auger (environ 30 fs), en induisant une modification similaire à celle obtenue par absorption intrabande (voir Chapitre I). La distribution électronique n'est alors plus décrite par une fonction de Fermi-Dirac et sa température électronique ne peut pas être définie. Les collisions électroniques permettent la thermalisation de la distribution à une température (T_{exc}) supérieure à l'initiale (T_0), en un temps de quelques centaines de femtosecondes. L'apport d'énergie par le faisceau de pompe détermine cette élévation de température. Sachant que la capacité calorifique des électrons de conduction est proportionnel à leur température ($c_e = c_0 T_e$, avec $c_0 = 66 \text{ J K}^{-2} \text{ m}^{-3}$ pour l'or²⁷), la température d'excitation après absorption d'une densité volumique d'énergie u_{abs} vaut :

$$T_{exc} = \sqrt{T_0^2 + 2u_{abs}/c_0} \quad \text{Eq 4.3}$$

Dans le cas du bâtonnet précédent (Fig. IV.6a), de volume $V \sim 4400 \text{ nm}^3$ déduit en utilisant une forme quasi-cylindrique, la densité d'énergie absorbée induit une élévation de température $\Delta T_{exc} = T_{exc} - T_0 \sim 125 \text{ K}$ ($u_{abs} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ J / m}^3$ pour 1 nW de puissance moyenne absorbée, déduite en utilisant la section efficace d'absorption mesurée par SMS à la longueur d'onde de pompe). Pour évaluer la sensibilité de l'estimation de ΔT_{exc} à la forme supposée de l'objet, nous avons calculé l'élévation de température attendue en supposant une forme ellipsoïdale prolata et en utilisant le modèle multipolaire. La forme est alors moins adaptée à celle réelle des nano-objets observés en microscopie électronique. Les résultats sont cependant similaires, un volume $V' \sim 4000 \text{ nm}^3$ étant obtenu, correspondant à $\Delta T_{exc} \sim 135 \text{ K}$ (soit une erreur d'environ 10%).

Les collisions électrons-réseau permettent le refroidissement de la distribution électronique sur un temps caractéristique τ_{e-ph} (environ 1.2 ps dans l'or massif et dans les nanoparticules de grandes tailles, telles que le bâtonnet étudié ici). La température finale du système thermalisé est égale à $T_f - T_0 = u_{abs}/(c_L + c_e) \sim 1.2 K$, où c_L est la capacité thermique du réseau, beaucoup plus élevée que celle des électrons ($c_L = 2.4 \cdot 10^6 J K^{-1} m^{-3}$ pour l'or²⁷). Ces expériences ont été réalisées dans un régime de « faible perturbation », où l'élévation de température électronique et du réseau reste faible devant T_0 . L'amplitude des signaux est alors proportionnelle à la densité d'énergie en excès des électrons ou encore à l'élévation de la température électronique, mais leur cinétique est indépendante de la perturbation, et caractéristique du système métallique. En particulier le changement de transmission expérimental, qui est proportionnel à l'excitation de pompe, décroît avec la constante de temps caractéristique τ_{e-ph} , quelle que soit la longueur d'onde de sonde (sauf pour celle qui correspond à la position centrale de la RPS, qui sera discutée plus loin).

Un programme développé sous Delphi permet de simuler la cinétique électronique, déterminée par l'excitation optique et redistribuée par les collisions électrons – électrons et électrons – phonons. Il est basé sur la résolution numérique de l'équation de Boltzmann pour les électrons (Chapitre I). A partir de l'évolution temporelle calculée de la distribution électronique et en utilisant un modèle de structure de bande (modèle de Rosei²⁸), la contribution « interbande » à la constante diélectrique, $\Delta\epsilon_1^{IB}$ et $\Delta\epsilon_2^{IB}$, peut être calculée numériquement et quantitativement. Sa partie imaginaire, directement liée au changement d'absorption interbande, reflète la modification de la fonction d'occupation électronique. En effet, le principe d'exclusion de Pauli ne permet des transitions à partir des états remplis (bandes d) que vers des états disponibles dans la bande de conduction. L'échauffement des électrons modifie l'occupation des états au voisinage du niveau de Fermi, et donc l'absorption interbande. La partie réelle est calculée à partir de la partie imaginaire en utilisant la relation de Kramers-Krönig²⁸. La contribution interbande au changement de section efficace d'extinction du nanobâtonnet est alors obtenue en supposant une faible modification :

$$\Delta\sigma^{IB}(\lambda_s, t) = \left. \frac{\partial\sigma_{ext}}{\partial\epsilon_1} \right|_{\lambda_s} \Delta\epsilon_1^{IB}(\lambda_s, t) + \left. \frac{\partial\sigma_{ext}}{\partial\epsilon_2} \right|_{\lambda_s} \Delta\epsilon_2^{IB}(\lambda_s, t). \quad \text{Eq 4.4}$$

Les coefficients de proportionnalité sont calculés à partir de la réponse optique linéaire du bâtonnet. Comme décrit précédemment, celle-ci est reproduite quantitativement soit en utilisant un modèle analytique d'ellipsoïde (Eq. 1.39 du Chapitre I), soit avec un modèle numérique d'éléments finis pour une forme quasi-cylindrique (FEM, Fig. IV.6a). Dans le premier cas, l'expression des dérivées partielles a une forme analytique, dans le deuxième elle peut être calculée numériquement. Les deux méthodes donnent des résultats similaires, qui diffèrent de 15% maximum (surestimation de ces coefficients dans le cas analytique de l'ellipsoïde). Pour analyser nos résultats nous utiliserons le modèle numérique, qui correspond à une forme plus réaliste du nano-objet. La Fig. IV.6-b montre la dispersion spectrale de ces coefficients. Les prédictions de ce modèle (changement induit des constantes diélectriques et de la section d'extinction pour la nanoparticule étudiée) sont présentées Fig. IV.6c et d, respectivement, en fonction de la longueur d'onde de sonde, à deux instants donnés ($t = 0$ fs et $t = 200$ fs). Les évolutions temporelles, pour des longueurs d'onde de sonde fixées, sont reproduites Fig. IV.5b et comparées aux cinétiques expérimentales.

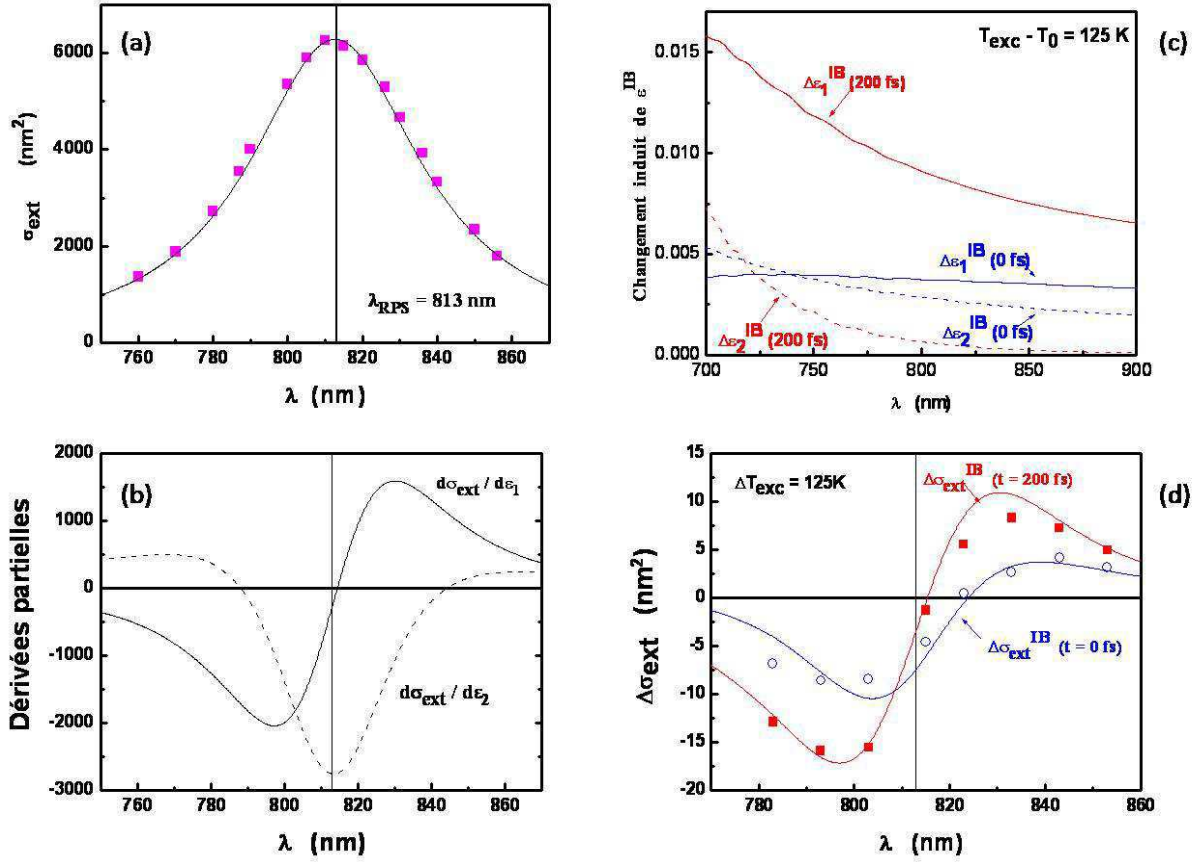


Figure IV.6 : (a) Section efficace d'extinction expérimentale, $\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$, du nanobâtonnet étudié au paragraphe précédent. La ligne représente un ajustement du spectre avec un modèle numérique (FEM). Le trait vertical indique la longueur d'onde de la RPS. (b) Dérivées partielles de $\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$ par rapport à la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique, calculées numériquement à partir de l'ajustement du spectre. (c) Simulations numériques du changement de la constante diélectrique interbande de l'or, pour $t = 0$ fs et $t = 200$ fs après l'excitation par l'impulsion pompe. La température d'excitation est de 420K ($\Delta T_{\text{exc}} = 125$ K) et la durée de l'impulsion de pompe est de 130 fs. (d) Changement du spectre d'extinction du nanobâtonnet d'or pour $t = 0$ fs et $t = 200$ fs : mesures expérimentales (points) et simulations numériques (lignes). Les courbes expérimentales sont normalisées à une puissance de pompe absorbée $P_{\text{abs}} = 1$ nW.

Un excellent accord « quantitatif » est obtenu entre les mesures expérimentales du changement d'extinction du nanobâtonnet individuel, et les prédictions théoriques déduites

des changements calculés de distribution électronique (Fig. IV.6-d). Cet accord quantitatif ne peut pas être obtenu dans des mesures d'ensemble, à cause des dispersions en taille et forme des nanoparticules, de leur orientation aléatoire, et de la difficulté de déterminer leur concentration. La caractérisation préalable du nano-objet étudié permet par contre une telle comparaison détaillée avec le modèle théorique.

Dans le cas d'un nanobâtonnet d'or, dont la RPS est éloignée des transitions interbandes, le signal est dominé par l'augmentation de la partie réelle de la constante diélectrique interbande $\Delta\epsilon_1^{\text{IB}}$ (Fig. IV.6-c). Sa partie imaginaire contribue aux temps très courts, pendant la durée de l'excitation de pompe, mais relaxe très vite à zéro (après 200 fs, le changement principal est dominé par $\Delta\epsilon_1^{\text{IB}}$). La forme spectrale du changement d'extinction induit reproduit alors la dispersion « type dérivée première » du coefficient $\partial\sigma_{\text{ext}}(\lambda_s)/\partial\epsilon_1$: le signal est négatif (diminution de l'extinction) lorsque l'on sonde à des longueurs d'onde inférieures à la RPS, et positif (augmentation de l'extinction) du côté rouge de la RPS. Ainsi, l'augmentation de $\Delta\epsilon_1^{\text{IB}}$ se traduit par un déplacement vers le rouge du spectre d'extinction, induit par l'échauffement de la distribution électronique.

La contribution transitoire $\Delta\epsilon_2^{\text{IB}}$ est non nulle pendant la durée de l'excitation. La distribution électronique est alors athermale. Le nombre d'occupation d'états électroniques d'énergie très inférieure à l'énergie de Fermi est alors réduit, induisant une absorption interbande transitoire à la longueur d'onde de la résonance plasmon de surface (des états électroniques d'énergie environ 0,8 eV en dessous du niveau de Fermi sont impliqués ici). Ces états relaxent très rapidement, en quelques femtosecondes, conduisant à un effet observable uniquement lorsque l'impulsion pompe est présente. Cette absorption interbande induite conduit à un élargissement de la RPS, une nouvelle voie de relaxation interbande étant ouverte. Dans la modélisation ci-dessus, cet effet est proportionnel à $\partial\sigma_{\text{ext}}(\lambda_s)/\partial\epsilon_2$, dont la dispersion « type dérivée seconde » conduit à une réduction de l'extinction proche du centre de la RPS, et à une augmentation aux bords (Fig. IV.6b) : c'est le profil attendu pour un élargissement spectral. C'est l'origine du signal transitoire observé dans la cinétique quand on sonde très proche de la RPS (signaux noirs dans les courbes Fig. IV.5), le signal dû à $\Delta\epsilon_1^{\text{IB}}$ étant alors nul. Cette contribution se manifeste également par un léger changement de forme spectrale (décalage du passage à zéro) pour $\Delta\sigma_{\text{ext}}^{\text{IB}}$ entre $t = 0$ fs et $t = 200$ fs (Fig. IV.6-d). Cet effet est moins

marqué lorsque les impulsions sont plus longues, comme montré Fig. IV.7, obtenue pour une durée des impulsions pompe et sonde d'environ 350 fs. Dans ce cas, les collisions électrons – électrons (dont le temps caractéristique est ~ 500 fs dans l'or¹⁸) thermalisent de façon plus importante la distribution électronique durant l'excitation, ce qui réduit la contribution de cet effet athermal.

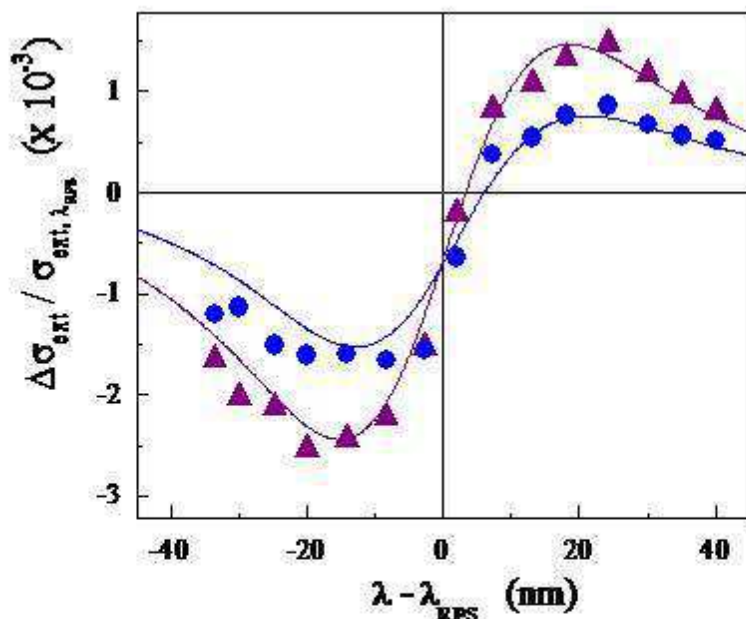


Fig. IV.7 : Changement relatif du spectre d'extinction d'un nanobâtonnet d'or individuel, mesuré pour $t = 0$ fs et $t = 200$ fs, pour une élévation de température électronique $\Delta T_{exc} = 125$ K. La durée des impulsions est de 350 fs.

La figure IV.7 résume les résultats expérimentaux obtenus sur un autre nanobâtonnet issu de la même solution. Les signaux, tracés en fonction du décalage spectral de la sonde par rapport au centre de leur RPS, ont été normalisés à son extinction maximale. Des résultats similaires ont été obtenus sur d'autres nanobâtonnets. Nous en déduisons une réponse non-linéaire caractéristique d'un nanobâtonnet d'or, dont la valeur maximale dans le temps et en longueur d'onde vaut quantitativement : $|\Delta\sigma_{ext} / \sigma_{ext}(\lambda_{RPS})| \approx 2.5 \cdot 10^{-5} K^{-1}$. Ceci correspond, pour le bâtonnet de la figure IV.6 à une modification de son extinction de : $|\Delta\sigma_{ext}| \approx 0.15 nm^2 / K$ (obtenue pour un retard pompe-sonde proche de la durée de l'impulsion, soit 200 fs, et pour un décalage spectral par rapport au centre de la RPS de -20

nm, proche du point d'inflexion du spectre individuel). Cette valeur reste valable en régime de faible perturbation, pour lequel le signal non-linéaire est proportionnel à l'énergie apportée par l'excitation et, en première approximation, également à l'élévation de température électronique induite. Elle correspond à la réponse non-linéaire intrinsèque du métal (changement des constantes diélectriques de l'or induites par l'excitation femtoseconde) fortement exaltée, proche de la RPS, par la réponse optique résonnante de la nano-particule individuelle.

Jusqu'ici nous avons comparé les mesures résolues en temps aux contributions interbandes du signal optique. Sur des temps plus longs ($t > \tau_{e-ph}$, donc au-delà de quelques ps pour l'or), la distribution électronique se thermalise avec le réseau à une température commune T_f très proche de la température initiale : $T_f - T_0 \sim 1.2$ K pour le bâtonnet étudié. La contribution électronique interbande au signal devient alors négligeable (environ 100 fois plus faible que sa valeur maximale, aux temps courts). Le signal résiduel est alors dominé par le changement de la constante diélectrique intrabande (modèle de Drude, voir Chapitre I, Eq. 1.15) :

$$\Delta\sigma^{Drude}(\lambda_s, t) = \left. \frac{\partial\sigma_{ext}}{\partial\varepsilon_1} \right|_{\lambda_s} \Delta\varepsilon_1^{Drude}(\lambda_s, t) + \left. \frac{\partial\sigma_{ext}}{\partial\varepsilon_2} \right|_{\lambda_s} \Delta\varepsilon_2^{Drude}(\lambda_s, t). \quad \text{Eq 4.5}$$

Ce terme est beaucoup plus complexe à estimer car il fait intervenir l'échauffement du réseau. Une contribution importante directe de cet échauffement au changement de la partie imaginaire est liée à l'augmentation du taux de collision optique des électrons, γ (Eq. 1.16). L'élévation de température du système peut cependant conduire à un changement de la fréquence plasma, ω_p , dont la valeur et la dispersion en fréquence sont cependant difficiles à prédire, comme montré lors de travaux récents sur des films d'argent²⁹.

Si on se limite à estimer une contribution moyenne liée à l'augmentation du taux de collision électronique, celle-ci modifie la partie imaginaire (2^{ème} terme de l'Eq. 4.5) :

$$\Delta\varepsilon_2^{Drude,\gamma}(\lambda_s, t) = \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \Delta\gamma = \varepsilon_2^{Drude} \left(\frac{\gamma_{e-ph}}{\gamma} \right) \left(\frac{\Delta\gamma_{e-ph}}{\gamma_{e-ph}} \right) \quad \text{Eq 4.6}$$

où la contribution principale à $\Delta\gamma$ est due à l'augmentation des collisions électrons-réseau γ_{e-ph} (γ_{e-ph} contribue pour environ 90% du taux de collision électronique total γ ; voir Chapitre I). Sa

variation relative est approximativement proportionnelle à la variation relative de température, $(T_f - T_0) / T_0 \sim 4 \times 10^{-3}$ pour le nanobâtonnet étudié. Cette contribution intrabande au changement de section efficace d'extinction est montrée Fig. IV.8, avec la contribution interbande simulée, et comparée aux mesures expérimentales à $t = 5$ ps. On remarquera tout d'abord que la contribution interbande est négligeable pour ces temps longs. En revanche l'amplitude calculée pour la variation intrabande surestime les mesures (facteur ~ 2.3). Ceci peut être dû à plusieurs effets, tels que l'incertitude dans l'estimation de $\Delta\gamma_{e-ph}$ (γ_{e-ph} n'est qu'en première approximation proportionnel à la température du réseau, et celle-ci peut aussi être inférieure à celle estimée, du fait du transfert d'énergie vers le polymère environnant), et la possible variation de ω_p ²⁹. Ce dernier ajouterait une contribution principalement liée à la modification de la partie réelle ϵ_1^{Drude} , et donc contribuerait aussi à un changement de forme du signal, qui se rapprocherait plus de celui mesuré pour des temps longs (Fig. IV.8, avec une contribution additionnelle de type « dérivée première » ou déplacement de la RPS, plutôt qu'un élargissement).

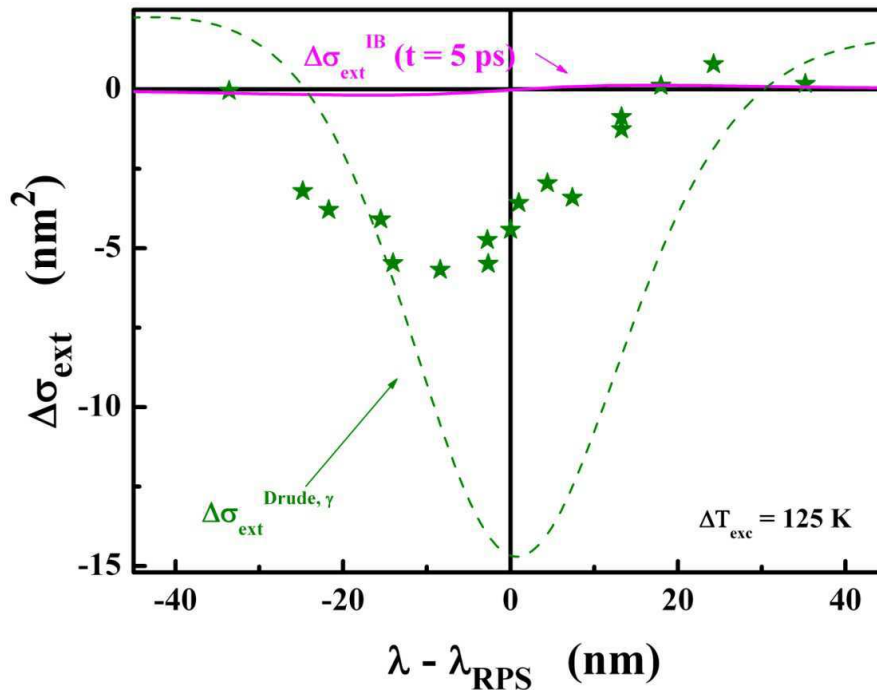


Fig. IV.8 : Changement du spectre d'extinction pour un retard pompe-sonde $t = 5$ ps : mesures expérimentales (étoiles) et simulations numériques du changement de la constante diélectrique interbande (ligne magenta) ou intrabande (pointillé vert), pour $\Delta T_{exc} = 125$ K et $\sigma_{ext}(\lambda_{RPS}) = 6200 \text{ nm}^2$.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la réponse optique non-linéaire ultrarapide d'un nanobâtonnet d'or individuel. Comme dans le cas de sa réponse linéaire, l'étude de la réponse optique non-linéaire d'un nano-objet individuel de taille et géométrie connue permet d'interpréter quantitativement les données expérimentales en les comparant à un modèle théorique. Dans nos expériences, après caractérisation du nanobâtonnet par la technique SMS, le même système expérimental est utilisé pour son étude par spectroscopie pompe-sonde résolue en temps. Le signal mesuré ici, le changement de transmission d'une impulsion de sonde induit par excitation du milieu par une impulsion de pompe, reflète le changement induit de la section efficace d'extinction $\sigma_{\text{ext}}(\lambda_{\text{pr}})$ du bâtonnet à la longueur d'onde de la sonde. L'énergie absorbée par les électrons excités par l'impulsion de pompe pouvant être déterminée précisément, ces mesures permettent de déterminer ce changement $|\Delta\sigma_{\text{ext}}(\lambda_{\text{pr}})|/\sigma_{\text{ext}}(\lambda_{\text{pr}}) \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (à la longueur d'onde correspondant au changement maximum).

Les mesures réalisées en fonction de la longueur d'onde de sonde nous ont permis de déterminer l'origine physique de ce changement d'extinction, suivant l'échelle de temps considérée. Aux temps courts, lorsque l'élévation de la température électronique est beaucoup plus élevée que celle du réseau, ce changement est essentiellement associé à un déplacement vers le rouge de la résonance plasmon de surface. Il reflète l'augmentation de la contribution interbande à la partie réelle de la constante diélectrique à la longueur d'onde de sonde induite par la pompe, c'est-à-dire un effet de type Kerr. A cette contribution s'ajoute un élargissement interbande transitoire de la RPS pendant la durée de l'impulsion pompe. Aux temps longs, lorsque les électrons et le réseau sont thermalisés, l'effet principal est l'échauffement du réseau, conduisant en particulier à une augmentation du taux de collision optique électrons-phonons, ce qui induit un élargissement de la RPS. Cet effet est en accord qualitatif avec la signature spectrale mesurée. D'autres contributions peuvent également intervenir, mais difficiles à quantifier, une interprétation quantitative des mesures aux temps longs ne pouvant pas être réalisée.

La réponse mesurée aux temps courts est en excellent accord avec un modèle théorique permettant de calculer le changement de la contribution interbande de l'or massif. Comme

pour la réponse linéaire, pour les tailles de nanoparticules étudiées ici, l'origine physique de la non-linéarité optique reste inchangée, son amplitude étant en revanche amplifiée par l'effet de champ local associé à la RPS (ainsi, l'absorption linéaire à la RPS est, comme pour le métal massif, due à l'absorption intrabande amplifiée par le champ local). Cet effet, qualitativement souligné lors d'études d'ensemble³⁰, est précisément mis en évidence dans nos mesures. L'extension de ces études à d'autres formes et tailles de nano-objets permettrait une analyse quantitative de ces effets d'exaltation en fonction de l'amplitude et de la distribution du champ électromagnétique interne aux nano-objets.

References.

- (1) *Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor*; J.Shah, Ed.; Springer, 1996.
- (2) Voisin, C.; Del Fatti, N.; Christofilos, D.; Vallee, F. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 2264.
- (3) Beaupaire, E.; Merle, J. C.; Daunois, A.; Bigot, J. Y. *Physical Review Letters* **1996**, *76*, 4250.
- (4) Dhar, L.; Rogers, J. A.; Nelson, K. A. *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 157.
- (5) Imura, K.; Nagahara, T.; Okamoto, H. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 16344.
- (6) Nechay, B. A.; Siegner, U.; Morier-Genoud, F.; Schertel, A.; Keller, U. *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 61.
- (7) Guenther, T.; Emiliani, V.; Intonti, F.; Lienau, C.; Elsaesser, T.; Notzel, R.; Ploog, K. H. *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 3500.
- (8) Matsuo, Y.; Sasaki, K. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **2001**, *40*, 6143.
- (9) Meindert A. van Dijk; Markus Lippitz; Michel Orrit. *Condensed Matter arXiv:cond-mat/0506401v1*.
- (10) Itoh, T.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 1667.
- (11) Pelton, M.; Liu, M. Z.; Park, S.; Scherer, N. F.; Guyot-Sionnest, P. *Physical Review B* **2006**, *73*, 2075.
- (12) Muskens, O. L.; Del Fatti, N.; Vallee, F. *Nano Letters* **2006**, *6*, 552.
- (13) Burgin, J.; Langot, P.; Del Fatti, N.; Vallee, F.; Huang, W.; El-Sayed, M. A. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 11231.
- (14) Staleva, H.; Hartland, G. V. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 7535.
- (15) Staleva, H.; Hartland, G. V. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 3809.
- (16) Zijlstra, P.; Tchebotareva, A. L.; Chon, J. W. M.; Gu, M.; Orrit, M. *Nano Letters* **2008**, *8*, 3493.
- (17) Muskens, O. L.; Bachelier, G.; Del Fatti, N.; Vallee, F.; Brioude, A.; Jiang, X. C.; Pileni, M. P. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 8917.
- (18) Voisin, C.; Christofilos, D.; Loukakos, P. A.; Del Fatti, N.; Vallee, F.; Lerme, J.; Gaudry, M.; Cottancin, E.; Pellarin, M.; Broyer, M. *Physical Review B* **2004**, *69*, 195416.
- (19) Del Fatti, N.; Voisin, C.; Achermann, M.; Tzortzakis, S.; Christofilos, D.; Vallee, F. *Physical Review B* **2000**, *61*, 16956.
- (20) Jiang, X. C.; Pileni, M. P. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *295*, 228.

- (21) Jiang, X. C.; Brioude, A.; Pileni, M. P. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, 277, 201.
- (22) Johnson, P., B.; R, W., Christy. *Phy, Rev, B* **1962**, 6, 4370.
- (23) Bigot, J. Y.; Merle, J. C.; Cregut, O.; Daunois, A. *Physical Review Letters* **1995**, 75, 4702.
- (24) Bigot, J. Y.; Halte, V.; Merle, J. C.; Daunois, A. *Chemical Physics* **2000**, 251, 181.
- (25) Halte, V.; Bigot, J. Y.; Palpant, B.; Broyer, M.; Prevel, B.; Perez, A. *Applied Physics Letters* **1999**, 75, 3799.
- (26) Arbouet, A.; Voisin, C.; Christofilos, D.; Langot, P.; Fatti, N. D.; Vallee, F.; Lerme, J.; Celep, G.; Cottancin, E.; Gaudry, M.; Pellarin, M.; Broyer, M.; Maillard, M.; Pileni, M. P.; Treguer, M. *Phys Rev Lett* **2003**, 90, 177401.
- (27) Aschcroft, N., W; Mermin, N., D *Solid State Physics*, Holt Saunders International ed., 1976.
- (28) Rosei, R.; Antonang.F; Grassano, U. M. *Surface Science* **1973**, 37, 689.
- (29) Daniel T. Owens; Canek Fuentes-Hernandez; Joel M. Hales; Perry, J. W.; Kippelen, B. *J. Appl. Phys.* **in press**.
- (30) Hache, F.; Ricard, D.; Flytzanis, C. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **1986**, 3, 1647.

Conclusion générale

Conclusion générale

La spectroscopie de nano-objets uniques, largement utilisée dans le cas de systèmes luminescents, n'a été développée que récemment pour les systèmes non luminescents. Principalement motivée par l'étude des nanoparticules métalliques, elle s'est tout d'abord basée sur des techniques mesurant la diffusion des nano-objets puis, plus récemment, sur des approches mesurant leur absorption, ce qui a permis son extension à des objets de plus petite taille. C'est dans ce cadre que se place mon travail de thèse, lors duquel je me suis intéressé tout d'abord à la réponse optique linéaire de nanoparticules métalliques uniques par la technique de spectroscopie par modulation spatiale (SMS).

Dans la première partie de ma thèse, j'ai mis en place le système expérimental dans la nouvelle salle d'expérience de l'équipe FemtoNanoOptics qui venait d'arriver à Lyon, et je l'ai caractérisé en réalisant des mesures combinées optique – microscopie électronique sur le même nano-objet métallique. En effet, l'approche SMS permet à priori de caractériser optiquement (géométrie et volume) une nanoparticule individuelle de forme simple (sphère, ellipsoïde, bâtonnet, par exemple). Cette caractérisation, réalisée en comparant les résultats expérimentaux (valeur absolue de la section efficace d'extinction, spectre et dépendance en polarisation de la lumière) à un modèle théorique, avait été validée en comparant les statistiques obtenues optiquement et par microscopie électronique. Nous avons confirmé la validité de cette approche en corrélant l'image optique d'un nano-objet individuel déduite de la mesure par SMS, à celle obtenue par des techniques de microscopie électronique (la microscopie électronique à transmission TEM et la microscopie électronique à balayage SEM). Cette comparaison a été réalisée sur des nanoparticules de taille relativement importante, de l'ordre de 50 nm. La mauvaise qualité optique des substrats compatibles avec des mesures optiques et par microscopie électronique en transmission rend difficile cette corrélation pour les plus petites tailles. Cependant cette validation nous permet d'utiliser la caractérisation optique dans ce régime.

C'est cette approche que nous avons utilisée pour étudier l'impact de la taille d'une particule sur la largeur de sa résonance plasmon de surface. En effet, dans le régime des petites tailles, inférieures à environ 20 nm, la réduction de taille se traduit par un élargissement de la résonance plasmon de surface. Cet effet, proportionnel à l'inverse du diamètre pour des nanosphères, est la conséquence principale du confinement quantique des électrons (associé à l'augmentation des interactions électrons-surface dans un modèle classique) sur la réponse optique des nanoparticules. Bien que Modélisé depuis plus de 40 ans dans le cas des nanosphères, son étude expérimentale quantitative n'avait jamais été réalisée car elle nécessite à la fois des mesures sur des nanoparticules uniques (pour éviter l'élargissement inhomogène de la résonance dû aux dispersions en taille, forme et environnement), de minimiser les fluctuations locales d'environnement d'une nanoparticule à l'autre, et une connaissance de la taille de chaque particule étudiée. Nous avons réalisé ces études dans des nanosphères d'argent encapsulées dans une couronne de silice (Ag@SiO_2). Nous avons mesuré pour des tailles inférieures à 25 nm une augmentation de la largeur de la résonance de plasmon de surface, proportionnellement à l'inverse du diamètre de la particule, et ainsi déterminé expérimentalement l'amplitude de cet effet (via la détermination du paramètre de confinement).

Bien qu'en bon accord avec la prédiction du modèle théorique quantique de Kubo pour une nanosphère métallique, la valeur expérimentale du paramètre g décrivant les effets de surface est environ deux fois plus grande que celle déterminée à partir de calculs quantiques plus complets utilisant un potentiel de confinement plus réaliste. Cette différence, en partie attribuée à la variation des interactions électroniques intrinsèques (électrons-réseau principalement) peut également faire intervenir des interactions de surface dans nos échantillons, réalisés par synthèse chimique. Cette sensibilité aux conditions de surface, confirmée par le modèle théorique, est en accord avec les forts élargissements observés lors de mesures d'ensemble, en changeant l'environnement des nanoparticules (effet d'« amortissement chimique »). Elle pourrait être testée expérimentalement en réalisant des mesures sur des nanosphères uniques placées dans différents environnements, ceci se heurtant cependant à une difficulté importante pour leur synthèse. L'extension de ces mesures à d'autres géométries (bâtonnet d'or, par exemple) serait particulièrement intéressante, à la fois pour les applications ou d'un point de vue fondamental, seuls des modèles théoriques classiques très approchés existent pour des géométries non-sphériques.

Au cours de mon travail de thèse, je me suis également intéressé à la réponse optique linéaire de nano-objets hybrides métal - semi-conducteur, formés par un nanobâtonnet de semi-conducteur (CdS) terminé par une sphère d'or à l'une de ses extrémités. Ces objets, synthétisés par voie chimique par l'équipe d'U. Banin à Jérusalem, sont particulièrement intéressants dans le domaine de l'optique non-linéaire, car ils devraient permettre de combiner les effets classiques d'exaltation du champ électromagnétique dans le métal à ceux quantiques du confinement électronique dans le semi-conducteur. Outre les possibilités d'application, ces systèmes posent également de nombreuses questions fondamentales (couplage entre la résonance plasmon de surface et l'exciton confiné, par exemple). Les propriétés optiques de tels objets sont encore très peu connues car leurs fluctuations de taille et structure des nanoparticules synthétisées sont encore importantes. Elles nécessitent de les étudier à l'échelle d'un objet unique en corrélant les spectres mesurés aux formes déterminées par microscopie électroniques. C'est ce que nous avons entrepris pour la réponse linéaire en utilisant la technique SMS. Ces études sont cependant difficiles, les objets étant petits (diamètres des bâtonnets de l'ordre de 4 nm avec des sphères d'or de 4 à 7 nm), et ont posé de nombreux problèmes techniques. Les résultats préliminaires obtenus n'ont pas été présentés dans ce manuscrit, les études expérimentales sont actuellement poursuivies.

La réponse optique non-linéaire ultrarapide d'un nano-objet unique n'a été que très peu étudiée, à cause de la difficulté expérimentale de telles mesures. Les premiers résultats ont été obtenus très récemment avec des résolutions femtosecondes ou picosecondes, apportant des informations sur les échanges d'énergie électrons-réseau et les modes de vibration d'une nanoparticule métallique unique. En combinant une technique pompe-sonde femtoseconde à haute sensibilité avec la méthode SMS j'ai étudié la réponse optique non-linéaire ultra-rapide d'un nanobâtonnet d'or individuel. Comme pour les nanoparticules Ag@SiO_2 , la nanoparticule étudiée a été caractérisée optiquement en utilisant sa signature optique. Sa réponse optique non-linéaire a ensuite été déterminée quantitativement (changement de sa section efficace d'extinction en fonction de l'élévation de température photoinduite) et sa relaxation ultrarapide étudiée. Ceci nous a permis de déterminer précisément son origine physique en le comparant à un modèle théorique. Ces études ouvrent de nombreuses perspectives pour l'analyse par spectroscopie non-linéaire résolue en temps des transferts d'énergie à l'échelle nanométrique.

Résumé : Ce travail porte sur l'étude expérimentale de la réponse optique linéaire et non-linéaire de nanoparticules métalliques individuelles. Pour cela une technique optique originale en champ lointain, basée sur la modulation spatiale de l'échantillon, a été mise en place et combinée avec une technique pompe-sonde résolue en temps à l'échelle femtoseconde.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la caractérisation optique de nanoparticules modèles formées par une nanosphère d'argent encapsulée dans une couronne de silice. Nous avons mis en évidence la conséquence principale du confinement quantique électronique sur la réponse optique des nanoparticules : l'élargissement de leur résonance plasmon de surface avec la réduction de la taille (proportionnel à l'inverse du rayon, pour des nanosphères). Cette étude détaillée n'avait jamais été réalisée, car elle nécessite des mesures sur des nanoparticules uniques (pour s'affranchir des effets d'élargissement inhomogène de la résonance dus aux dispersions en taille, géométrie et environnement) et de taille connue. Ceci a été possible grâce à la mesure quantitative de leur section efficace d'extinction et/ou à la corrélation directe de l'image optique du nano-objet avec son image par microscopie électronique.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la réponse optique linéaire et non-linéaire résolue en temps de nanobâtonnets d'or. Ces systèmes sont particulièrement intéressants car leurs propriétés optiques peuvent être contrôlées en modifiant leur géométrie (rapport d'aspect en particulier). Leur spectre d'extinction et sa dépendance en polarisation ont tout d'abord été étudiés au niveau de l'objet individuel. La comparaison de cette réponse optique linéaire avec des modèles théoriques a permis d'obtenir des informations sur leur orientation et géométrie. La réponse optique non-linéaire ultrarapide du même nanobâtonnet a ensuite été mesurée par une technique pompe-sonde femtoseconde à très haute sensibilité. La nanoparticule étudiée étant totalement caractérisée optiquement, une mesure quantitative de sa non-linéarité a ainsi pu être réalisée, et son origine physique déterminée à partir d'un modèle théorique.

Mots-clés: Nanoparticule unique, métaux nobles, spectroscopie Pompe/sonde, laser femtoseconde, interaction électron-réseaux.

Abstract: This work focuses on the experimental study of linear and nonlinear optical responses of single metal nanoparticles. For this, an original far field optical technique, based on the spatial modulation of the sample, was set-up and combined with a femtosecond time-resolved pump-probe technique.

We have first investigated the optical properties of model nanoparticles, formed by a silver nanosphere coated with a silica shell. We have highlighted the main consequence of electronic quantum confinement on the optical response of a nanoparticle: the broadening of its localized surface plasmon resonance with size reduction (proportional to the inverse of the radius, for nanospheres). This detailed study had never been realized, because it requires measurements on single nanoparticles (to eliminate the influence of inhomogeneous effects on the resonance due to size, geometry and environment dispersions) and of known size. This was possible thanks to the quantitative measurement of extinction cross-section and / or correlation of the optical image of the nano-object with its electron microscopy image.

The second part of this work has been devoted to the study of the linear and time-resolved non-linear optical responses of gold nanorods. These systems are particularly interesting because their optical properties can be controlled by changing their geometry (in particular their aspect ratio). First, the extinction spectrum and its polarization dependence have been studied on individual objects. Comparison of the linear optical response with theoretical models provides information on orientation and geometry of the nanorod. The ultrafast nonlinear optical response of the nanorod was then measured with a high sensitivity femtosecond pump-probe technique. The investigated nanoparticles being fully characterized optically, a quantitative measurement of their non-linearity could be achieved, and its physical origin determined using a theoretical model.

Keywords: single nanoparticle, noble metals, Pump/Probe spectroscopy, femtosecond lasers, Electron-Lattice interaction.
