



HAL
open science

Réponse optique de nano-objets uniques d'argent : couplage plasmonique et photo-oxydation

Nadia Grillet

► **To cite this version:**

Nadia Grillet. Réponse optique de nano-objets uniques d'argent : couplage plasmonique et photo-oxydation. Optique [physics.optics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 135-2011 . tel-00728160v1

HAL Id: tel-00728160

<https://theses.hal.science/tel-00728160v1>

Submitted on 5 Sep 2012 (v1), last revised 17 Jul 2013 (v2)

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 DE PHYSIQUE ET ASTROPHYSIQUE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 04 Juillet 2011

par

Nadia GRILLET

**REPONSE OPTIQUE DE NANO-OBJETS UNIQUES
D'ARGENT : COUPLAGE PLASMONIQUE ET PHOTO-
OXYDATION**

Directeur de thèse : Emmanuel COTTANCIN

Co-directeur : Michel PELLARIN

JURY : Joël BELLESSA, examinateur
Emmanuel COTTANCIN, directeur de thèse
Alain DEREUX, rapporteur
Wolfgang HARBICH, rapporteur
Michel PELLARIN, co-directeur de thèse
Jean-François ROCH, président du jury
Christian SEASSAL, examinateur

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. Gieres

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. Akkouche

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

Une thèse, c'est un bout de vie et une expérience qui marque parce qu'on a pu la partager avec beaucoup de monde. Je tiens ici à remercier toutes ces personnes qui ont fait en sorte que je passe trois belles années à Lyon.

Je remercie tout d'abord le directeur du Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, **Christian BORDAS**, pour son accueil au sein du laboratoire.

Je remercie également tous les membres de mon jury, **M. BELLESSA**, **M. SEASSAL** ainsi que le président du jury, **M. ROCH** et les rapporteurs de ma thèse, **M. DEREUX** et **M. HARBICH** d'avoir pris le temps de s'intéresser à mon travail et pour leurs félicitations.

Je tiens à adresser un grand merci à un autre membre du jury, directeur de l'équipe Agrégats et Nanostructures et co-directeur de ma thèse, **Michel PELLARIN**, pour sa gentillesse et son dévouement à son travail. J'ai vraiment aimé travailler avec lui et les mots qu'il a prononcés lors de ma soutenance de thèse resteront longtemps dans mon esprit.

Un immense merci à **Emmanuel COTTANCIN**, mon directeur de thèse, pour son soutien durant ces trois années, pour m'avoir permis de m'épanouir professionnellement et pour toutes les discussions que nous avons pu partager au laboratoire ou pendant les longs trajets jusqu'en Corée du Sud. C'est une personne très gentille et dévouée, dont la recherche a besoin pour rester un domaine de partage des connaissances.

Je tiens à remercier également mon compagnon de conférence favori (bien qu'il m'ait abandonnée pour la conférence en Corée du Sud !), celui qui communique avec les écureuils du parc de la tête d'or, **Jean LERME**, pour sa disponibilité, pour les explications très pédagogiques qu'il a su me donner dès que j'en avais besoin, pour son soutien avant mes oraux importants lorsqu'il répondait à toutes mes questions même les plus stupides et pour sa bonne humeur et les taquineries partagées.

Je remercie également toutes les personnes de mon équipe que j'ai vraiment appréciées, **Christophe BONNET**, **Alexis MOSSET**, **Christian CLAVIER**, **Matthias HILLENKAMP**, **Jean-Louis VIALLE** et **Michel BROYER**. Je remercie les anciens membres de l'équipe, **Salem MARHABA** et **Christophe VANNIER**.

Merci également à **Franck Bertorelle** pour son aide et sa disponibilité pour toute la partie chimie de ma thèse et pour avoir su rester motivé au milieu de tous ces physiciens !

Merci à **Delphine** pour avoir apporté une deuxième présence féminine dans l'équipe et pour les discussions agréables qu'on a eues dans le couloir du centre nano lorsqu'on ne supportait plus de rester aussi longtemps seules dans le noir.

Je souhaite remercier tous ceux qui, plus que des collègues, sont devenus des personnes que j'apprécie réellement.

Merci à **Xav'** pour toutes les courses au parc qu'on a faites ensemble et pour être toujours partant pour toutes les soirées. Merci aussi à **Sad** pour son aide indispensable en informatique et pour les super soirées passées ensemble. Merci à **Francisco**, le spécialiste du foot, pour toutes les discussions qu'on a pu avoir à ce sujet et surtout pour sa bonne humeur et son entrain. Merci à **Estelle** qui a toujours été là quand j'avais besoin d'aide après un don du sang ou pour d'autres situations lors desquelles ses talents d'ACMO ont été plus qu'appréciables. Merci aussi à **Véro** et à **Aurélie** pour leur gentillesse. Merci enfin à **Marc** pour son aide en mécanique.

Je pense également à tous les anciens thésards du labo avec qui on a tant rigolé et fait de sorties inoubliables et qui m'ont beaucoup manqué à leur départ : merci donc à **Amandine** d'avoir toujours été de bonne humeur et d'avoir rigolé avec moi à n'importe quelle blague, merci à **Mimi** pour sa gentillesse, merci à **Julien** pour son humour et ses bons conseils, merci à **Renaud** sur qui on pouvait toujours compter, merci à **Laure** pour avoir été l'autre « blonde » du labo et la souffre douleur de Jean pendant un temps et merci à **Cyril** qui est forcément un gars bien parce que c'est un Stéphanois (Allez les verts !) et qu'en plus il est blond ! ;-)

Je remercie également tous les autres membres du groupe des gens biens et motivés, **Claire** pour nous permettre de toujours passer des bons moments en soirée, **Marion** parce qu'une autre blonde Stéphanoise c'est le top (même si elle n'aime pas le foot...), **Bruno** pour son esprit et son humour et mes co-bureaux **Jérémy** et **Thomas** (mes p'tits loups !) et **Juju** parce que même s'il n'est pas du LASIM, on ne se voit pas faire une soirée avec ceux du labo sans lui !

Je remercie également tous les thésards actuels avec qui j'ai partagé d'excellents moments : **Denis**, **Cécilia**, **Arnaud** et **Vincent**. Merci à tous les gens de la pause café avec qui les discussions variées ont été de très bons moments.

Bien sûr, je n'oublie pas les personnes qui comptent le plus pour moi et sans qui je n'aurais pas pu faire cette thèse parce qu'ils croient en moi plus que moi-même : ma famille. Merci à mon papa, qui a toujours voulu le meilleur pour moi et à ma maman pour son dévouement et tout ce qu'elle a fait pour m'aider pour ma thèse et merci à mon petit frère pour son soutien moral (et parce que je sais qu'il est là si jamais je me retrouve seule dans une ruelle ! ;-)). Un grand merci aussi à papi Paul pour avoir été là le jour de ma soutenance et pour ses encouragements. Je remercie bien sûr aussi mamie Vevette qui a toujours pensé à moi, même quand c'était dur pour elle. J'aurais aimé qu'elle soit là jusqu'au bout. J'espère les avoir rendus fiers de leur petite-fille.

Je remercie également tous les gens qui m'ont permis d'avoir une super vie en dehors du labo : les filles du hand, les gens de la salsa et de la musique et bien sûr tous mes amis qui ont toujours été présents pour moi, **Simon**, **Nounou**, **Virginie**, **Thomas**, **Colombine**, **Loren**, **Elsa** et mon meilleur ami qui a toujours été là, dans les bons comme dans les mauvais moments, **Teddy** (le meilleur pour la fin !).

Merci à tous ceux qui se sont déplacés pour ma soutenance de thèse et qui ont fait de ce moment, ainsi que du pot qui a suivi, un instant mémorable !

Merci enfin à tous ceux que j'oublie et qui ont su être présents pour moi à un instant de ma vie !

TABLE DES MATIERES

Introduction	7
Chapitre I. Modélisation de la réponse optique de nano-objets métalliques	16
Introduction	16
I. Propriétés électroniques des métaux nobles	17
I.1 - Cas des métaux nobles massifs	17
a. Structure électronique	17
b. Transitions optiques dans les métaux nobles	18
c. Réponse optique d'un métal	19
d. Modèle de Drude et plasmon de volume	20
e. Fonction diélectrique associée au modèle de Drude	21
f. Modification du libre parcours moyen dans un système confiné	24
I.2 - Réponse optique d'une nanoparticule	25
a. Le phénomène de Résonance Plasmon de Surface : extinction, diffusion et absorption d'une onde plane par une sphère	25
b. Réponse optique d'une sphère dans l'approximation quasistatique	27
c. Influence de l'environnement, de la taille, de la forme et de la composition des nanoparticules sur la Résonance Plasmon de Surface	32
II. Modèle analytique pour les sphères : théorie de Mie	35
II.1 - Etude théorique d'une sphère métallique : formalisme	36
II.2 - Influence des ordres	36
III. Approches numériques pour l'étude des effets de forme : la méthode DDA	40
III.1 - Principe	40
III.2 - Etude d'un cube unique d'argent	44
IV. Couplage plasmonique et modèle d'hybridation	46
IV.1 - Théorie de Mie généralisée	46
a. Principe	46
b. Système cœur-coquille	47
c. Cas d'un ensemble de N sphères homogènes (indices j , $j=1$ à N)	49
IV.2 - Etude théorique de deux sphères d'or en interaction : influence de la distance interparticule	52
Conclusion	55
Références	56

Chapitre II. La Spectroscopie à Modulation Spatiale en corrélation avec la Microscopie Electronique à Transmission 60

Introduction 60

I. La Spectroscopie à Modulation Spatiale 60

I.1 - Principe.....	61
I.2 - Dispositif expérimental	65
a. La source lumineuse.....	65
b. L'optique de focalisation.....	66
c. L'échantillon et la platine piézoélectrique	67
d. Le système de détection	68
I.3 - Mesures d'extinction absolues sur des nano-objets uniques avec une lampe blanche	70
a. Détection des nanoparticules.....	70
a.1 - Réalisation d'une cartographie rapide.....	70
a.2 - Réalisation d'une cartographie avec oscillations	70
a.3 - Acquisition d'un spectre d'extinction	72
b. Calibrage du signal expérimental pour des mesures de section efficace d'extinction absolue	73
b.1 - Approximation locale.....	74
b.2 - Profil de spot dans le plan focal : détermination expérimentale et numérique.....	74
b.3 - Procédure finale : passage des spectres bruts à la section efficace d'extinction absolue	77
c. Etude des nanoparticules en lumière polarisée	80
d. Limites de la détection du montage optique.....	81
e. Effets de l'amplitude de modulation sur la Résonance Plasmon de Surface	82
f. Effet de l'ouverture des fentes	83

II. Corrélation SMS/MET 84

II.1 - Principe.....	86
a. Echantillons très dilués.....	87
b. Echantillons très denses	88
II.2 - Illustrations de la complémentarité des deux techniques.....	89
II.3 - Détérioration du substrat en MET : contraintes sur le montage optique.....	90
II.4 - Développement de la MET 3D : vers une meilleure connaissance de la morphologie des objets étudiés	93
a. L'acquisition des images.....	94
b. L'alignement	95
c. La reconstruction.....	96
d. La visualisation	97

III. Préparation des échantillons..... 98

III.1 - Technique du spin-coating : obtention d'échantillons dilués.....	98
III.2 - Choix du substrat ; comparaison entre le formvar et la silice	100

IV. Systèmes étudiés : méthode d'élaboration..... 101

IV.1 - Doublets or-argent.....	102
--------------------------------	-----

a.	Différentes méthodes utilisées	102
a.1 -	Mélange de solutions colloïdales commerciales.....	102
a.2 -	Greffage chimique	102
a.2-1	Synthèse sur support.....	102
a.2-2	Synthèse à partir de ponts thiolés	102
b.	Exemple de résultats	103
IV.2 -	Dimères d'argent.....	104
a.	Dimères sphériques d'argent	104
a.1 -	Synthèse à base de citrate	104
a.2 -	Synthèse à base de PVP	104
b.	Dimères de cubes d'argent.....	105
b.1 -	Méthode de synthèse de cubes uniques d'argent.....	105
b.2 -	Méthode de synthèse des dimères de cubes d'argent	106
IV.3 -	Nanocoques : cœur constitué d'eau et coquille d'alliage or-argent.....	107

Conclusion	108
-------------------------	------------

Références	109
-------------------------	------------

Chapitre III. Etude de nanoparticules uniques d'argent : effets de forme et photo-oxydation

114

I. Introduction

114

II. Evolution temporelle d'une sphère d'argent sous éclairage

115

II.1 -	Etude expérimentale sous atmosphère enrichie en oxygène.....	116
II.2 -	Influence des paramètres expérimentaux sur la réponse optique : rôle des stabilisateurs.....	117
II.3 -	Suivi du vieillissement d'une nanoparticule sphérique d'argent en MET.....	118
II.4 -	Comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie de Mie cœur-coquille	120

III. Réponse optique d'un nanocube unique d'argent

125

III.1 -	Effets de forme.....	125
a.	Comparaison avec la méthode DDA ; passage d'un cube à une sphère.....	125
b.	Etude d'un nanocube en fonction de la polarisation.....	126
c.	Evolution de la réponse optique en fonction de la taille.....	127
d.	Evolution de la réponse optique en fonction du rayon de courbure	130
III.2 -	Evolution de la réponse optique d'un nanocube unique d'argent sous éclairage.....	132

IV. Suivi de l'évolution morphologique des nanocubes d'argent en fonction du temps par Microscopie Electronique à Transmission

135

IV.1 -	Phénomène d'oxydation et de sphérisation des nanocubes sous éclairage ...	135
IV.2 -	Corrélation avec les spectres expérimentaux.....	137
IV.3 -	Etude des images de diffraction en MET.....	138
a.	Principe	138
b.	Images obtenues.....	139

V. Mise en évidence de l'influence de la partie UV-bleu du spectre dans le processus de vieillissement.....	141
V.1 - Evolution de la réponse optique de doublets de nanocubes d'argent en fonction de la polarisation	142
V.2 - Etude expérimentale avec des filtres UV	143
Conclusion.....	146
Références	148

Chapitre IV. Etude du couplage plasmonique de dimères cube/cube ou cube/sphère d'argent..... 152

Introduction	152
I. Le couplage plasmonique	152
I.1 - Etat de l'art	152
a. Etude et interprétation du couplage plasmonique entre deux nano-objets	152
b. Applications du couplage plasmonique.....	159
I.2 - Etudes antérieures sur les doublets sphériques d'or.....	160
a. Effet de la distance interparticule	160
b. Transition vers le contact métallique : nécessité de la corrélation SMS/MET ..	161
II. Résultats expérimentaux sur le couplage plasmonique de deux nanoparticules d'argent.....	163
II.1 - Doublets cube/sphère	163
II.2 - Doublets cube/cube	165
a. Cas simple	165
b. Cas de cubes rognés	166
III. Interprétation théorique : influence de la forme des nanoparticules	167
III.1 - Couplage entre nanoparticules de même forme	167
a. Doublets sphériques	167
b. Doublets de cubes.....	168
III.2 - Couplage entre nanoparticules de forme différente	169
a. Evolution en fonction de la distance interparticule	169
b. Influence de la courbure au niveau de l'interface	170
IV. Discussion des résultats expérimentaux.....	172
IV.1 - Doublets cube/sphère	173
IV.2 - Doublets cube/cube : cas des cubes quasi-parfaits.....	174
IV.3 - Cas des autres cubes	174
a. Taille relative des deux nanocubes constituant le doublet	174
b. Décalage d'un nanocube par rapport à l'autre	175
c. Rotation d'un nanocube par rapport à un autre	177
d. Effets de rognage des cubes	178
IV.4 - Couplage plasmonique entre nanoparticules d'argent : effets capacitifs	182

Conclusion	185
Références	186
Conclusion et perspectives.....	189
Annexe I	193
Annexe II.....	199
Annexe III	201
Annexe IV.....	207

Introduction

Les propriétés optiques originales des nanoparticules métalliques sont utilisées depuis l'antiquité. En effet, des couleurs de verres fascinantes, telles que le rouge rubis, ont pu être obtenues empiriquement par inclusion de poudres métalliques et ont été exploitées pour colorer des objets d'art tels que la célèbre coupe de Licurgus datant du IV^{ème} siècle qui apparaît verte lorsqu'elle est éclairée en réflexion et rouge par l'arrière. Au début du XIII^{ème} siècle, les célèbres vitraux ornant la cathédrale de Chartres ont été fabriqués en utilisant ce savoir-faire. Il existe encore de nos jours des domaines d'application de ces propriétés de coloration des verres tels que la parfumerie de luxe. Ces palettes infinies de couleurs obtenues à partir de nanoparticules métalliques sont une conséquence du confinement diélectrique des nanoparticules dont la taille finie est inférieure à la longueur d'onde de la lumière excitatrice. Ceci est à l'origine du phénomène de Résonance Plasmon de Surface (RPS) qui correspond à l'oscillation collective des électrons de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique, se traduisant ainsi par une bande de résonance dans le domaine UV-visible. La position spectrale de cette résonance dépend de nombreux paramètres tels que la taille ou encore la forme des nanoparticules considérées¹.

Depuis les expériences pionnières de Faraday sur les colloïdes d'or² et les travaux théoriques de Mie et Maxwell-Garnett³, l'engouement pour les nanoparticules n'a cessé de croître. Depuis une trentaine d'années notamment, grâce au développement de diverses sources d'agrégats^{4, 5} et de nouvelles méthodes de synthèse chimique, de nombreuses études optiques ont été réalisées sur des assemblées de nanoparticules métalliques. Cependant, la très grande sensibilité des propriétés optiques des nanoparticules métalliques aux paramètres tels que leur taille, leur forme ou encore leur environnement proche rend délicate l'étude de leurs propriétés intrinsèques par des techniques de mesure réalisées sur un grand nombre d'entre elles simultanément (matériaux nanostructurés). En effet, les inhomogénéités de morphologie et d'environnement au sein d'un échantillon entraînent un élargissement de la réponse optique et seules des informations d'ensemble peuvent être extraites de ces résultats⁶.

L'étude de nanoparticules uniques permet de s'affranchir de ces effets de moyennage. Cependant, leur détection nécessite de disposer de techniques ultra-sensibles. Ainsi, depuis une dizaine d'années, des expériences en champ proche et en champ lointain ont été

Introduction

développées pour étudier les propriétés linéaires ou non linéaires des nanoparticules en corrélation avec leurs caractéristiques morphologiques telles que leur taille ou leur forme.

Lorsqu'une nanoparticule est excitée par un champ électrique incident, le champ diffracté donne lieu à une onde évanescente au voisinage de la nanoparticule et à des ondes propagatives à grande distance.

Pour pouvoir sonder le champ proche d'une nanoparticule, diverses techniques de microscopie (SNOM pour Scanning Near-Field Optical Microscopy) ont été développées^{7, 8}. Elles mettent en jeu une pointe à l'intérieur de laquelle se trouve une fibre optique qui peut être soit utilisée pour illuminer les nano-objets (le champ diffusé est alors collecté en réflexion ou en transmission), soit pour collecter le champ proche autour de la nanoparticule (l'excitation étant réalisée par une onde propagative ou par une onde évanescente). La résolution inférieure à la limite de Rayleigh reste cependant limitée au diamètre de la pointe optique et est aussi corrélée à la distance séparant la pointe des nanoparticules considérées. Néanmoins, les techniques d'élaboration des pointes se sont nettement améliorées et des résolutions de l'ordre de la vingtaine de nanomètres ont pu être atteintes⁷. Récemment, des techniques dites « apertureless » ont fait leur apparition^{9, 10}. Celles-ci permettent d'obtenir des résolutions pouvant atteindre la dizaine de nanomètres.

L'inconvénient majeur de ces techniques provient du fait que l'interaction entre la pointe et les nanoparticules modifie les propriétés intrinsèques de l'échantillon, l'insertion de la pointe perturbant le champ local. Dans le cas des techniques apertureless, la pointe étant métallique, on obtient une forte interaction métal/métal avec les nanoparticules. Des techniques sont en développement pour s'affranchir de ces problèmes en créant par exemple des « capes d'invisibilité » autour de la pointe, excepté à son embout, afin de réduire les interactions parasites¹¹.

Une autre approche pour sonder des nanoparticules uniques consiste à effectuer la spectroscopie de nanoparticules uniques en champ lointain. La technique en champ lointain la plus répandue est la microscopie confocale en champ sombre. Celle-ci consiste à obturer la partie centrale d'un condenseur puis à récolter la lumière diffusée par l'échantillon par un objectif de faible ouverture numérique qui n'est pas éclairé par le faisceau transmis^{12, 13}. Des nanoparticules de dimension allant jusqu'à la vingtaine de nanomètres ont ainsi pu être étudiées. Néanmoins, seules des mesures de diffusion sont possibles par ce biais ce qui limite la taille des nanoparticules pouvant être détectées. Afin d'étudier la réponse optique de nanoparticules de petites tailles, il est nécessaire de pouvoir enregistrer l'absorption ou

Introduction

l'extinction (qui est la somme de l'absorption et de la diffusion). Ainsi, la Microscopie à Modulation de Polarisation (PMM en Anglais) permet de mesurer l'absorption de nanoparticules anisotropiques en tournant très rapidement la polarisation du faisceau lumineux¹⁴. Par ailleurs, l'imagerie hétérodyne photothermique (PHI en Anglais) permet également de réaliser la spectroscopie d'une nanoparticule unique. En effet, lorsqu'une nanoparticule est initialement chauffée par un faisceau laser dont la longueur d'onde est proche de sa résonance plasmon (pompe), la dissipation de la chaleur va modifier l'indice de réfraction du milieu environnant. Un faisceau sonde est alors envoyé sur la nanoparticule et grâce à une détection synchrone, on peut mesurer le signal d'interférence entre la pompe et la sonde et ainsi remonter à l'absorption des nanoparticules considérées^{15,16}.

Ces deux techniques nécessitent l'utilisation d'une source laser et la deuxième permet de détecter de très petits objets (tels qu'un ensemble de 67 atomes d'or¹⁵) mais ne permet pas d'avoir accès à des spectres large bande.

Une autre possibilité pour réaliser l'étude optique de nano-objets uniques est la Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS) qui s'avère être une technique très versatile car elle peut être utilisée avec différentes sources telles qu'un laser¹⁷, une lampe blanche¹⁸ ou encore un supercontinuum¹⁹. Elle consiste à mesurer le signal réfléchi ou transmis (configuration qui a été adoptée dans notre équipe) par un échantillon dont la position est modulée sous le faisceau lumineux incident. Ce signal peut ensuite être relié à la section efficace d'extinction (absolue ou non) ou de diffusion de la nanoparticule étudiée²⁰. D'autre part, la réponse optique des nano-objets étudiés peut être corrélée à leur morphologie

C'est cette technique, développée initialement au sein d'une collaboration entre l'équipe « Agrégats et Nanostructures » et l'équipe « FemtoNanoOptics », qui a servi de support à mon travail de thèse. D'autre part, la réponse optique des nano-objets étudiés peut être corrélée à leur morphologie grâce à leur caractérisation en Microscopie Electronique à Transmission (MET).

La majorité des expériences réalisées sur les nano-objets uniques se sont surtout focalisées sur les propriétés optiques de nanoparticules d'or. En revanche, celles sur l'argent sont moins nombreuses car sa synthèse à l'échelle nanométrique est plus délicate.

Néanmoins l'argent, de par la haute sensibilité de sa RPS vis-à-vis de son environnement proche (molécules à proximité) en fait un matériau prometteur dans le domaine du « bio-sensing »²¹. Mais il est également très sensible chimiquement à la lumière qui peut être utilisée pour modifier la forme des nanoparticules²² mais qui peut aussi altérer son caractère

Introduction

métallique. L'un des chapitres de cette thèse sera d'ailleurs consacré à l'étude du vieillissement sous éclairage en regardant notamment l'évolution des propriétés optiques par SMS de nanoparticules uniques ainsi que l'évolution de leur morphologie par MET.

Par ailleurs, la combinaison des techniques de SMS et de MET nous permet d'étudier la réponse optique de nano-objets plus complexes, comme celle de paires de nanoparticules en interaction (générant un couplage plasmonique). La connaissance grâce aux images de microscopie à une échelle subnanométrique de la morphologie des objets sondés optiquement nous permet d'explorer un régime de couplage fort où les nanoparticules en interaction (synthétisées par voie chimique) sont proches du contact et où la morphologie de la zone interparticule est critique vis-à-vis de la réponse optique. C'est ce que nous mettrons en évidence dans l'étude qui a été réalisée sur les dimères d'argent.

Dans le Chapitre I, nous rappellerons tout d'abord les propriétés optiques et électroniques des systèmes métalliques massifs et confinés. Puis nous introduirons les formalismes utilisés pour la modélisation des résultats expérimentaux, à savoir la théorie de Mie, la méthode DDA et la théorie de Mie généralisée.

Dans le Chapitre II, nous décrivons en détails la technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale ainsi que la méthode de calibration permettant d'obtenir la section efficace d'extinction absolue de nanoparticules uniques. Nous expliquerons également la procédure employée pour corréler la réponse optique d'une nanoparticule à son image correspondante obtenue par MET. Un aperçu de la méthode de MET en trois dimensions permettant une meilleure corrélation entre la réponse optique et la morphologie de la nanoparticule sera esquissée. Puis nous effectuerons une description des méthodes utilisées pour fabriquer les échantillons.

Le Chapitre III sera consacré à l'étude du vieillissement de l'argent. Nous mettrons en évidence l'influence de l'oxygène ainsi que de la partie UV de la lumière sur l'évolution de la réponse optique de nanosphères et de nanocubes uniques d'argent au cours du temps en corrélation avec la MET.

Enfin, dans le Chapitre IV, nous présenterons les résultats de l'étude du couplage plasmonique entre deux nano-particules d'argent. En particulier, l'utilisation de dimères cube/cube et cube/sphère dont les distances interparticules sont faibles nous permettra de

Introduction

regarder précisément l'influence de la morphologie des nano-objets sur l'évolution de la réponse optique.

Références

- 1 U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, 1995).
- 2 M. Faraday, *Experimental relations of gold (and other metals) to light*, Proc. Roy. Soc. London, 145 (1857).
- 3 G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, Ann. Phys. **25**, 377 (1908).
- 4 K. Sattler, J. Mühlbach, and E. Recknagel, *Generation of Metal Clusters Containing from 2 to 500 Atoms*, Physical Review Letters **45**, 821 (1980).
- 5 P. Milani and W. A. d. Heer, *Improved pulsed laser vaporization source for production of intense beams of neutral and ionized clusters*, Review of Scientific Instruments **61**, 1835 (1990).
- 6 E. Cottancin, G. Celep, J. Lermé, et al., *Optical properties of noble metal clusters as a function of the size : comparison between experiments and a semi-quantal theory*, Theoretical Chemistry Accounts **116**, 514 (2006).
- 7 T. Klar, M. Perner, S. Grosse, et al., *Surface plasmon resonance in single metallic nanoparticles*, Physical Review Letters **80**, 4249 (1998).
- 8 K. Lindfors, T. Kalkbrenner, P. Stoller, et al., *Detection and Spectroscopy of Gold Nanoparticles Using Supercontinuum White Light Confocal Microscopy*, Physical Review Letters **93**, 037401 (2004).
- 9 A. Bek, R. Vogelgesang, and K. Kern, *Apertureless scanning near field optical microscope with sub-10 nm resolution*, Review of Scientific Instruments **77**, 043703 (2006).

Introduction

- ¹⁰ R. Esteban, R. Vogelgesang, and K. Kern, *Full simulations of the apertureless scanning near field optical microscopy signal: achievable resolution and contrast*, *Optics Express* **17**, 2518 (2009).
- ¹¹ F. Bilotti, S. Tricarico, F. Pierini, et al., *Cloaking apertureless near-field scanning optical microscopy tips*, *Optics Letters* **36**, 211 (2011).
- ¹² G. Raschke, S. Kowarik, T. Franzl, et al., *Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering*, *Nano Letters* **3**, 935 (2003).
- ¹³ C. Sönnichsen and A. P. Alivisatos, *Gold Nanorods as Novel Nonbleaching Plasmon-Based Orientation Sensors for Polarized Single-Particle Microscopy*, *Nano Letters* **5**, 301 (2004).
- ¹⁴ C. R. Carey, T. LeBel, D. Crisostomo, et al., *Imaging and Absolute Extinction Cross-Section Measurements of Nanorods and Nanowires through Polarization Modulation Microscopy*, *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 16029 (2010).
- ¹⁵ S. Berciaud, L. Cognet, G. A. Blab, et al., *Photothermal Heterodyne Imaging of Individual Nonfluorescent Nanoclusters and Nanocrystals*, *Physical Review Letters* **93**, 257402 (2004).
- ¹⁶ S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat, et al., *Observation of intrinsic size effects in the optical response of individual gold nanoparticles*, *Nano Letters* **5**, 515 (2005).
- ¹⁷ A. Arbouet, D. Christofilos, N. Del Fatti, et al., *Direct Measurement of the Single-Metal-Cluster Optical Absorption*, *Physical Review Letters* **93**, 127401 (2004).
- ¹⁸ P. Billaud, S. Marhaba, E. Cottancin, et al., *Correlation between the extinction spectrum of a single metal nanoparticle and its electron microscopy image*, *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 978 (2008).

Introduction

- ¹⁹ O. L. Muskens, P. Billaud, M. Broyer, et al., *Optical extinction spectrum of a single metal nanoparticle: Quantitative characterization of a particle and of its local environment*, Phys. Rev. B **78**, 205410 (2008).
- ²⁰ P. Billaud, S. Marhaba, N. Grillet, et al., *Absolute optical extinction measurements of single nano-objects by spatial modulation spectroscopy using a white lamp*, Review of Scientific Instruments **81**, 043101 (2010).
- ²¹ S. Acimovic, M. P. Kreuzer, M. U. Gonzalez, et al., *Plasmon Near-Field Coupling in Metal Dimers as a Step toward Single-Molecule Sensing*, ACSNano **3**, 1231 (2009).
- ²² R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, et al., *Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms*, Science **294**, 1901 (2001).

Chapitre I

Chapitre I. Modélisation de la réponse optique de nano-objets métalliques

Introduction

Ce chapitre va consister à introduire toutes les notions théoriques importantes qui interviennent dans l'étude des propriétés optiques d'un nano-objet métallique unique et de deux objets en interaction.

Ces développements théoriques s'avèreront nécessaires pour interpréter les résultats expérimentaux qui seront présentés dans les chapitres III et IV ainsi que leur modélisation.

Dans ce chapitre, on rappellera pour commencer quelques propriétés électroniques des métaux nobles. On dressera ensuite un aperçu des transitions optiques qui peuvent intervenir au sein du métal. On présentera également le modèle de Drude qui est un modèle phénoménologique permettant de déterminer la contribution provenant des électrons de conduction dans la fonction diélectrique du métal massif homogène.

Après s'être intéressés au cas du métal massif, on verra comment les propriétés optiques sont modifiées dans le cas de systèmes confinés avec notamment l'émergence d'une résonance géante dans les nanoparticules métalliques : la Résonance Plasmon de Surface (RPS).

On définira ensuite ce phénomène de Résonance Plasmon de Surface ainsi que les notions importantes pour la compréhension des résultats expérimentaux, à savoir les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction. On expliquera en quoi l'approximation quasistatique s'avère limitée aux petites tailles pour décrire de façon précise la réponse optique d'un métal confiné et on exposera donc la théorie de Mie qui palliera cette insuffisance, en considérant le cas d'une sphère métallique excitée par une onde plane électromagnétique monochromatique. On étudiera en outre l'influence de l'environnement, de la forme et de la composition des nanoparticules sur la Résonance Plasmon de Surface.

Après avoir décrit les modèles analytiques que sont l'approximation quasistatique et la théorie de Mie, on présentera une approche numérique afin d'étudier plus précisément les effets de forme. On exposera le principe de la méthode DDA qui est simple conceptuellement et qui peut être appliquée à des nano-objets de toute forme ou taille.

Les principaux effets du confinement diélectrique ayant été introduits dans le cas de nano-objets uniques, pour lesquels existent des modélisations simples (formules quasi-statiques,

théorie de Mie), on s'intéressera par la suite à la réponse optique de nanoparticules en interaction. Les propriétés optiques sont beaucoup plus complexes lorsque le système est constitué de plusieurs nano-objets en interaction, en particulier les dimères, car, dans ces systèmes composites, chaque nano-objet individuel est soumis aux champs diffusés par les autres sous-systèmes. Le couplage plasmonique qui résulte de ces interactions sera modélisé par la théorie de Mie généralisée. Cette théorie sera également introduite dans le cas d'un système multicouches, en particulier pour modéliser la réponse optique d'un système cœur-coquille. L'ensemble des courbes qui seront présentées dans le cadre des différentes théories (Mie et DDA) ont été obtenues à partir de programmes réalisés par Jean LERME.

I. Propriétés électroniques des métaux nobles

I.1 - Cas des métaux nobles massifs

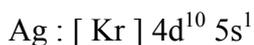
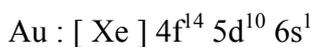
Afin de décrire les propriétés optiques des nanoparticules de métaux nobles, il est d'abord nécessaire de présenter les propriétés électroniques et optiques des métaux nobles massifs et de détailler les modèles pouvant être utilisés pour reproduire au mieux leur réponse optique lorsqu'ils sont soumis à une onde électromagnétique¹.

a. Structure électronique

Le terme de noblesse pour caractériser un métal concerne son aptitude à résister à la corrosion et à l'oxydation. Parmi les métaux nobles on peut compter les éléments les plus connus comme l'or, l'argent et le platine mais également le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium et l'iridium.

Dans la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'or et l'argent.

L'or et l'argent possèdent une structure électronique similaire, à savoir l'orbitale (n-1)d remplie et l'orbitale ns possédant un seul électron. En physique atomique, on écrit ainsi :



Les électrons s de la couche externe occupent la bande de plus haute énergie, c'est-à-dire la bande de conduction. Ce sont des électrons délocalisés dans le réseau cristallin, donc pouvant être assimilés à des électrons quasi-libres. On peut par conséquent représenter leur diagramme d'énergie dans un diagramme de bande (k,E(k)) par une parabole. Les électrons s sont responsables de la plupart des propriétés de transport thermique et électrique, qui sont très bonnes dans les métaux nobles. De par leur structure cristalline cubique faces centrées, ils

sont également très ductiles. Alors que dans l'atome la dernière orbitale occupée (6s pour l'or et 5s pour l'argent) est séparée de la suivante (6p et 5p respectivement), la formation du cristal métallique donne à partir de ces 2 orbitales atomiques une seule bande d'énergie hybridée sp (bande de conduction). Le niveau d'énergie occupé le plus haut dans la bande de conduction, qui n'est, comme on l'a vu, pas entièrement remplie dans le cas des métaux, est appelé niveau de Fermi et a une énergie associée qui est notée E_F .

Les électrons d, quant à eux, sont de plus faible énergie que les électrons s de la couche externe. Ce sont des électrons de cœur appartenant à la bande de valence comme l'illustre la Figure I.1 représentant schématiquement l'évolution de la structure électronique depuis les niveaux d'énergie discrets de l'atome vers les bandes d'énergie du solide massif. On constate que les structures de bandes électroniques de l'or et de l'argent présentent une allure assez semblable, avec une bande hybridée sp qui chevauche la bande d. Les métaux nobles sont très proches des métaux monovalents par bien des aspects tels que leur surface de Fermi qui est quasi-sphérique, mais, dans le cas des métaux nobles, l'ensemble complexe des bandes d situé très près du niveau de Fermi va influencer fortement les propriétés optiques.

b. Transitions optiques dans les métaux nobles

Dans les métaux, la bande de valence associée aux électrons liés aux noyaux atomiques (bande d dans le cas de l'or et de l'argent) est très proche énergétiquement de la bande de conduction (peuplée par les électrons délocalisés issus de la bande hybridée sp) qui n'est pas totalement remplie. Il y a donc des états libres dans la bande de conduction, au-dessus du dernier niveau rempli par les électrons, le niveau de Fermi. D'après la configuration des bandes de valence et de conduction dans les métaux, des photons d'énergie du visible ou du proche infra-rouge peuvent faire transiter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi. Ce processus est appelé transition interbande (cf. Figure I.1). Une énergie minimale sera nécessaire pour produire cette transition, correspondant à l'énergie entre le niveau occupé le plus haut dans la bande de valence et le niveau de Fermi. On l'appelle énergie de seuil des transitions interbandes ($\hbar\Omega_{IB}$) (cf. Figure I.2 et Figure I.3).

Le cas des électrons délocalisés est différent puisque leurs énergies (états occupés) sont proches des énergies des états libres de la bande de conduction. Il suffira donc d'un photon d'énergie très faible pour les faire changer d'énergie au sein même de la bande de conduction par un processus qualifié de transition intrabande (cf. Figure I.1). Ces transitions se situent donc dans le domaine infrarouge.

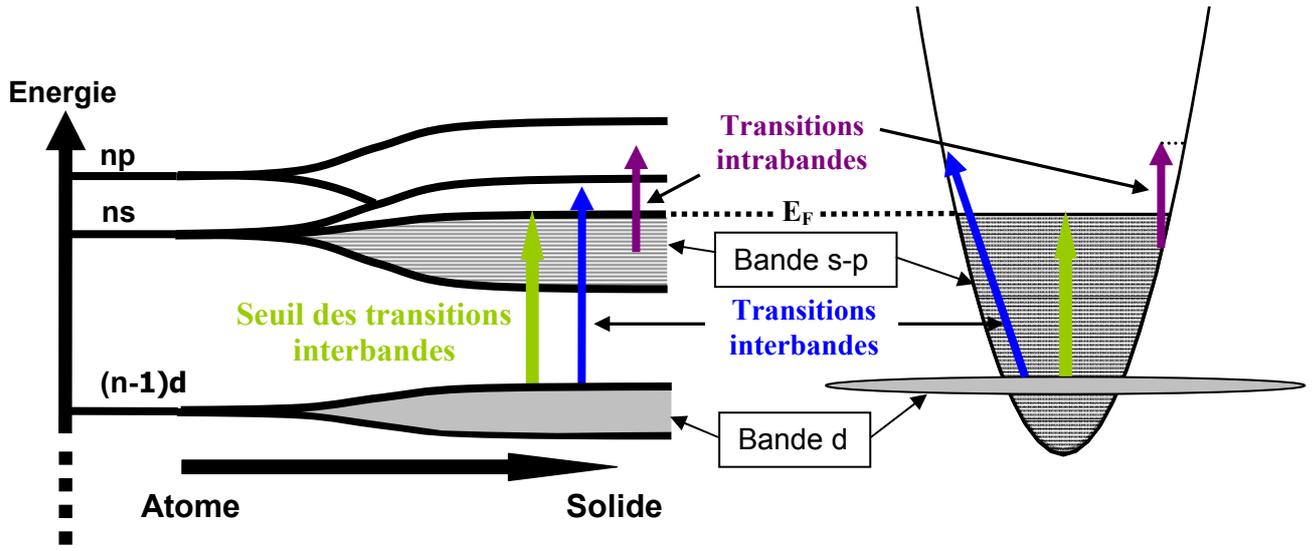


Figure I.1 : Schéma représentant le passage des niveaux électroniques de l'atome aux bandes d'énergie du solide à l'état massif avec les deux types de transitions électroniques, interbandes et intrabandes, qui interviennent lors de l'interaction d'un métal noble avec la lumière².

c. Réponse optique d'un métal

Afin de comprendre quels phénomènes interviennent dans la réponse optique des métaux nobles, rappelons tout d'abord des notions de base d'électromagnétisme.

On peut définir l'induction électrique $\vec{D}(\vec{r}, \omega)$ de la façon suivante :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{I.1})$$

où $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$ est le champ électrique, $\vec{P}(\vec{r}, \omega)$ est la polarisation électrique et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide.

Dans le cas de milieux linéaires isotropes, on a la relation constitutive de la matière suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{I.2})$$

où χ la susceptibilité du milieu considéré.

Des équations (I.1) et (I.2) on peut déduire la formule qui suit :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (\text{I.3})$$

avec

$$\epsilon = 1 + \chi \quad (\text{I.4})$$

où ϵ est la fonction diélectrique relative du métal considéré.

Cette grandeur va régir les propriétés optiques des métaux. Elle peut être définie dans le cas des métaux simples (dont les propriétés optiques sont essentiellement dues aux électrons de conduction) par le modèle de Drude.

d. Modèle de Drude et plasmon de volume

Le modèle de Drude a été développé à l'origine en 1900 par Paul Drude pour comprendre pourquoi les métaux sont de bons conducteurs de chaleur et d'électricité³. En fait, ce modèle suppose simplement que la plupart des propriétés optiques d'un métal massif peuvent être décrites en première approximation par celles des électrons de conduction, supposés indépendants. Le modèle de Drude permet d'obtenir une expression analytique approximative de la fonction diélectrique associée aux électrons de conduction. Dans le cas des métaux nobles, on verra que ce modèle reproduit bien la polarisation associée aux électrons libres, à savoir ceux des couches 6s et 5s pour l'or et l'argent respectivement, mais reste insuffisant pour décrire complètement la fonction diélectrique.

Sous l'action d'un champ électrique oscillant $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, les électrons oscillent autour d'une position moyenne et subissent des collisions aléatoires avec les ions du réseau, les autres particules, les phonons ou encore les défauts du cristal. Ces échanges de moment et d'énergie avec le milieu environnant, qui sont responsables de l'absorption de la lumière par les électrons, sont décrits via une force de friction visqueuse proportionnelle à la vitesse de l'électron. En tenant également compte de la force de Coulomb, on peut alors appliquer le principe fondamental de la dynamique à un électron de conduction de masse effective m_{eff} et de charge $-e$ et lorsque l'on résout l'équation différentielle obtenue pour le vecteur position $\vec{r}(t)$, on obtient la solution stationnaire de cette équation sous la forme :

$$\vec{r}(t) = \frac{e\vec{E}(t)}{m_{\text{eff}}\omega(\omega + i\gamma_0)} \quad (\text{I.5})$$

où γ_0 est le taux de collision électronique. Il correspond à l'inverse du temps moyen entre deux collisions successives τ :

$$\gamma_0 = \tau^{-1} \quad (\text{I.6})$$

Le temps entre deux collisions successives peut être relié au libre parcours moyen l et à la vitesse de Fermi des électrons de conduction v_F par l'expression qui suit :

$$\tau = \frac{l}{v_F} \quad (\text{I.7})$$

τ est de l'ordre de 40 fs pour l'argent et 30 fs pour l'or à 273K^{1,4}.

On définit ensuite le moment dipolaire $\vec{p} = -e\vec{r}$ induit par le déplacement des électrons de conduction ainsi que la polarisation du gaz d'électrons correspondant au moment dipolaire par unité de volume :

$$\vec{P} = -ne\vec{r} = \frac{-\epsilon_0\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} \vec{E} \quad (I.8)$$

où n est le nombre d'électrons de conduction par unité de volume et $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_{eff}\epsilon_0}}$ correspond à la pulsation de plasmon de volume, également appelée pulsation de Drude du métal massif. Cette grandeur correspond à une fréquence angulaire seuil en-deçà de laquelle les métaux présentent une haute réflectivité⁵.

e. Fonction diélectrique associée au modèle de Drude

D'après les relations (I.2) et (I.8) et par l'intermédiaire de la relation (I.4), on peut trouver l'expression de la fonction diélectrique dans le cadre du modèle de Drude :

$$\epsilon^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} = \epsilon_1^D(\omega) + i\epsilon_2^D(\omega) \quad (I.9)$$

Et par identification, on peut exprimer les parties réelle et imaginaire de $\epsilon(\omega)$ sous la forme :

$$\begin{cases} \epsilon_1^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_0^2} \\ \epsilon_2^D(\omega) = \frac{\gamma_0\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma_0^2)} \end{cases} \quad (I.10)$$

Dans le domaine proche UV-visible-proche IR, les fréquences sont telles que $\omega \gg \gamma_0$ d'où :

$$\begin{cases} \epsilon_1^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \epsilon_2^D(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma_0 \end{cases} \quad (I.11)$$

Ainsi le modèle de Drude est bien approprié dans le cas de métaux dont les propriétés optiques sont principalement dues au comportement des électrons de conduction comme pour les métaux alcalins ou trivalents. Dans le cas des métaux nobles, la polarisation des électrons

de cœur en présence d'un champ électrique introduit un terme supplémentaire ϵ^{IB} à la fonction diélectrique dont on ne tient pas compte dans le modèle de Drude. On peut désormais exprimer la fonction diélectrique sous la forme :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi^D(\omega) + \chi^{IB}(\omega) = \epsilon^D(\omega) + \epsilon^{IB}(\omega) - 1 \quad (\text{I.12})$$

Le terme $\epsilon^D(\omega)$ obtenu par le modèle de Drude correspond à la composante intrabande de la constante diélectrique (transitions optiques d'un électron libre de la bande de conduction vers un niveau plus élevé inoccupé). Le terme $\epsilon^{IB}(\omega)$ représente quant à lui la composante interbande (IB) c'est-à-dire ce qui concerne les transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction comme cela a été décrit ci-dessus.

Si l'on compare le modèle de Drude aux fonctions diélectriques expérimentales tabulées pour l'or et l'argent par Johnson&Christy⁶ et par Palik⁷ (Figure I.2 et Figure I.3), on constate que le modèle de Drude convient assez bien aux faibles énergies (pour $E \leq 1,5\text{eV}$ soit dans le proche IR pour l'or et pour $E \leq 4\text{eV}$ pour l'argent soit dans le proche IR et le visible). Par contre l'écart entre 1,5 eV et 6 eV (du proche UV au visible) pour l'or et entre 4 eV et 6 eV (proche UV) pour l'argent est significatif. Ceci s'explique bien sûr par le fait que la composante ϵ^{IB} peut être négligée dans le domaine infrarouge, où la réponse optique est dominée par l'absorption intrabande ; c'est pourquoi le modèle de Drude, qui ne tient compte que des transitions intrabandes, convient bien aux basses énergies. Par contre, aux énergies élevées, où des transitions interbandes peuvent survenir, l'écart entre les fonctions électriques tabulées et celle donnée par le modèle de Drude s'accroît. Ceci est très marqué, notamment dans la partie imaginaire de ϵ , où l'on peut noter une augmentation brutale de ϵ_2 à partir du seuil des transitions interbandes. La partie imaginaire de la fonction diélectrique décrit les transitions électroniques entre niveaux occupés et niveaux vides. Dans la partie réelle, un épaulement est également visible au seuil des transitions interbandes. Celle-ci décrit les effets de polarisation.

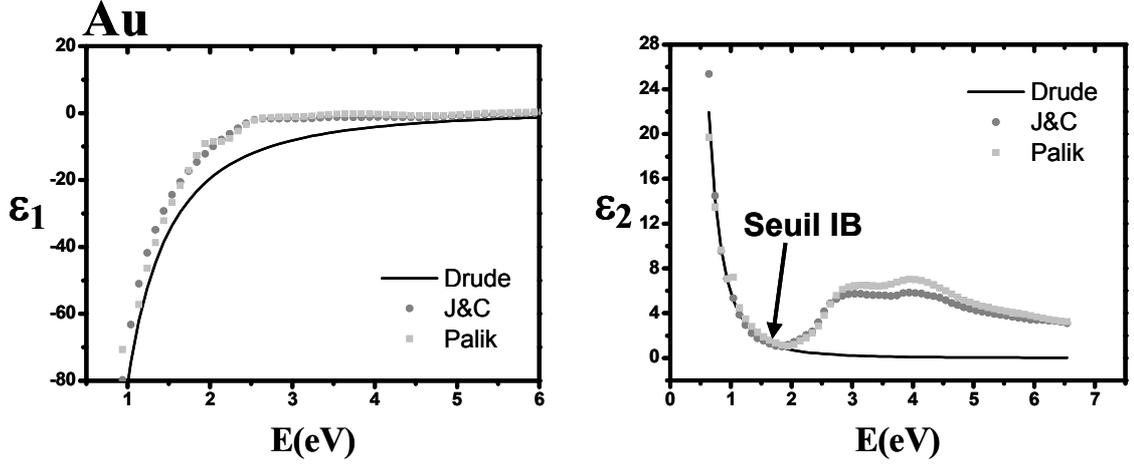


Figure I.2 : Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique de l'or massif calculées d'après le modèle de Drude (en trait plein), les tables de Johnson&Christy (ronds) et Palik (carrés).

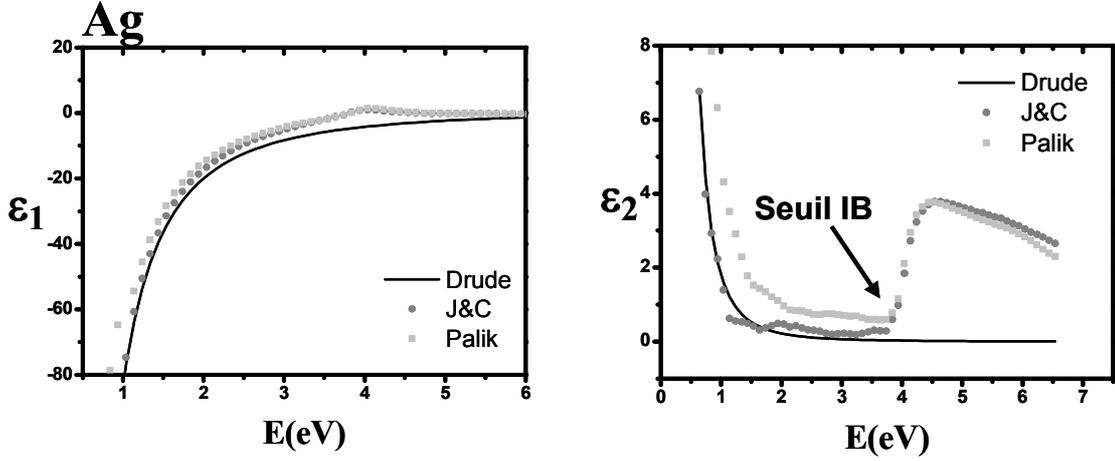


Figure I.3 : Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique de l'argent massif calculées d'après le modèle de Drude (en trait plein), les tables de Johnson&Christy (ronds) et Palik (carrés).

Il existe différentes possibilités de définir, lors de calculs numériques, la fonction diélectrique d'un métal noble. Tout d'abord, celle-ci peut être extraite à partir des valeurs fixées par des tables telles que celles de Johnson&Christy ou Palik comme cela a été montré ci-dessus. Il est également possible de définir la fonction diélectrique via la formule : $\epsilon(\omega) = \epsilon^D(\omega) + \epsilon^{IB}(\omega) - 1$. Cette seconde possibilité permet d'introduire la correction due au confinement diélectrique (voir ci-après). Un terme de Drude « ajusté » est introduit pour reproduire au mieux la fonction diélectrique expérimentale en dessous du seuil interbande. La contribution interbande est définie de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \epsilon_2^{IB}(\omega) = \epsilon_2^{exp}(\omega) - \epsilon_2^D(\omega) & \text{si } E > \hbar\Omega_{IB} \\ = 0 & \text{si } E < \hbar\Omega_{IB} \end{array} \right.$$

La partie réelle de la fonction diélectrique interbande $\epsilon_1^{IB}(\omega)$ est ensuite obtenue grâce aux relations de Kramers-Kronig⁴.

Concernant les fonctions diélectriques expérimentales, on peut noter que les tables de Johnson&Christy d'une part et Palik d'autre part diffèrent légèrement, essentiellement dans les parties imaginaires. Ces différences ont un grand impact dans la modélisation de la réponse optique des nanoparticules car la largeur de la résonance plasmon est directement corrélée à la composante imaginaire de la fonction diélectrique dans la fourchette énergétique [1,5 eV ; 4 eV] où les tables diffèrent notablement (facteur 2-3), comme on le verra par la suite dans la Figure I.8. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que les tables sont extraites de mesures expérimentales obtenues par des techniques et des conditions expérimentales différentes.

Pour tenir compte des effets attendus dans le cas d'un confinement, l'ajout d'un taux de collision supplémentaire dans la formule de Drude permet d'améliorer la fonction diélectrique utilisée pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

f. Modification du libre parcours moyen dans un système confiné

Dans l'exposé qui a été fait précédemment, la fonction diélectrique est celle du métal massif. On a vu que celle-ci se décompose en une partie « Drude » et en une partie interbande. Dans la partie « Drude » on a introduit le taux de collision γ_0 qui correspond à une somme de taux de collision reliés aux différents processus de diffusion que subissent les électrons (diffusion électron-électron, électron-phonon...). On a vu que ce taux de collision est relié au libre parcours moyen par la relation (I.7). Or dans une nanoparticule, celui-ci peut devenir inférieur à la taille de la nanoparticule. D'un point de vue classique, on aura dans ce cas un taux de collision électron-surface qui ne sera plus négligeable devant les autres processus de diffusion. Pour tenir compte d'un point de vue phénoménologique de la diffusion des électrons avec la surface, on rajoute un terme dans le taux de collision lié à ce processus qui modifie la partie « Drude » de la fonction diélectrique du métal :

$$\gamma(\mathbf{R}) = \gamma_0 + g \frac{v_F}{R} \quad (\text{I.13})$$

où γ_0 est le taux de collision électronique intrinsèque qui avait été défini précédemment par l'équation (I.6), v_F est la vitesse de Fermi, et g est un paramètre phénoménologique sans dimension caractérisant ce mécanisme de collision supplémentaire. Sa valeur varie en général entre un dixième et quelques unités⁸⁻¹⁰.

Dans les expressions des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de Drude dans le solide massif, on peut remplacer γ_0 par $\gamma(\mathbf{R})$ pour obtenir les expressions

correspondant au métal confiné. Etant donné que dans le domaine optique qui nous intéresse on a $\omega \gg \gamma(R)$ et $\omega \gg \gamma_0$, alors on obtient :

$$\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon(\omega, \infty) + i \frac{\omega_p^2}{\omega^3} g \frac{v_F}{R} \quad (\text{I.14})$$

La dépendance de la fonction diélectrique en $\frac{g}{R}$ implique que lorsque la taille de la nanoparticule diminue, la Résonance Plasmon de Surface devient plus large et moins intense.

I.2 - Réponse optique d'une nanoparticule

Après avoir étudié les propriétés d'un métal noble massif, nous verrons en quoi le confinement diélectrique, c'est-à-dire la taille finie du système, peut changer drastiquement, via l'implication de la surface, la réponse optique, en faisant apparaître notamment un effet d'oscillation collective des électrons de conduction appelé Résonance Plasmon de Surface.

Ces propriétés seront en outre très dépendantes de la taille et de la forme des nanoparticules ainsi que du milieu qui les entoure. Nous allons donc décrire ici les propriétés optiques d'un système confiné en commençant par s'intéresser aux différents processus qui interviennent lorsqu'une nanoparticule est soumise à une onde électromagnétique.

a. Le phénomène de Résonance Plasmon de Surface : extinction, diffusion et absorption d'une onde plane par une sphère

Lorsqu'une nanoparticule est soumise à une excitation électromagnétique, une partie de la lumière incidente va être absorbée par la nanoparticule, c'est-à-dire dissipée sous forme de chaleur dans la particule, une autre partie diffusée, c'est-à-dire réémise dans toutes les directions par interaction élastique avec la nanoparticule et enfin ce qui n'a été ni absorbé, ni diffusé, est transmis. Ainsi, si l'on note (\vec{E}_t, \vec{H}_t) le champ électromagnétique à l'intérieur de la nanoparticule, (\vec{E}_s, \vec{H}_s) le champ diffusé, (\vec{E}_i, \vec{H}_i) le champ incident, alors le champ total à l'extérieur de la sphère noté (\vec{E}_t, \vec{H}_t) correspond à la superposition du champ incident et du champ diffusé par la nanoparticule :

$$\begin{cases} \vec{E}_t = \vec{E}_i + \vec{E}_s \\ \vec{H}_t = \vec{H}_i + \vec{H}_s \end{cases} \quad (\text{I.15})$$

La Figure I.4 illustre clairement le fait que la puissance transmise peut s'exprimer ainsi :

$$P_{trans} = P_{inc} - P_{abs} - P_{diff} \quad (\text{I.16})$$

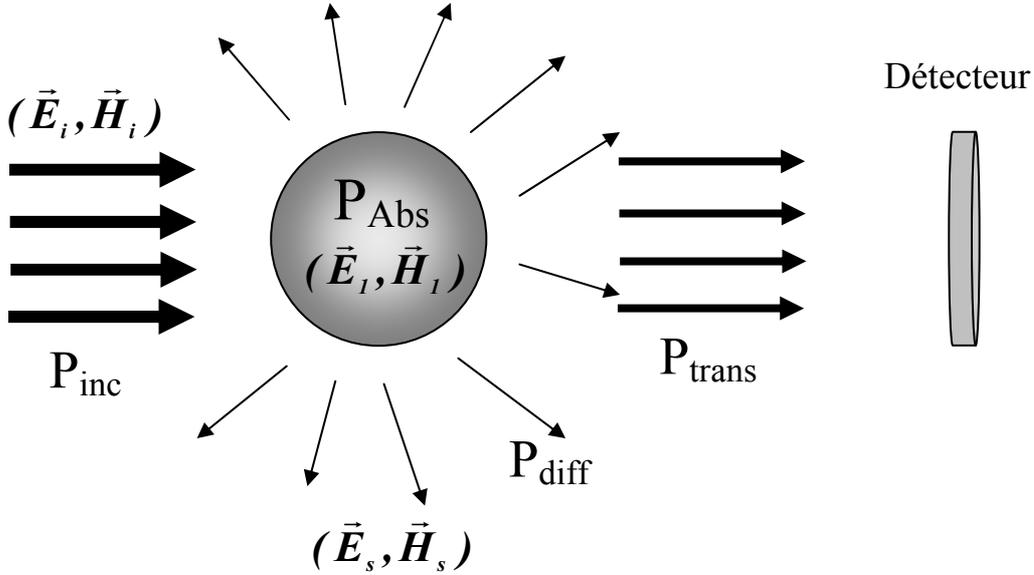


Figure I.4 : Principe de la réponse d’une nanoparticule à une excitation lumineuse : une partie de la lumière incidente est absorbée par la particule avec une puissance P_{abs} , une partie est diffusée avec une puissance P_{diff} et le reste est transmis au détecteur placé à l’arrière à très grande distance de la nanoparticule avec une puissance P_{trans} .

C’est la puissance P_{trans} que le détecteur, placé dans une telle configuration à l’arrière de la nanoparticule par rapport à la lumière incidente, va mesurer.

On considère que la nanoparticule est placée dans un milieu transparent et homogène de fonction diélectrique ϵ_m et qu’elle est soumise à une onde plane de la forme $\vec{E} = E_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$ d’intensité moyenne I_0 . Les sections efficaces d’absorption et de diffusion (homogènes à une surface) sont alors définies comme le rapport entre la puissance absorbée P_{abs} ou diffusée P_{diff} et l’intensité incidente I_0 :

$$\sigma_{abs} = \frac{P_{abs}}{I_0} \tag{I.17}$$

$$\sigma_{diff} = \frac{P_{diff}}{I_0} \tag{I.18}$$

On définit également la section efficace d’extinction comme la somme des sections efficaces d’absorption et de diffusion :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \tag{I.19}$$

Sachant que l’intensité incidente est définie comme la moyenne temporelle du flux du vecteur de Poynting à travers une surface unité perpendiculaire à la direction de propagation de l’onde incidente, on a :

$$I_0 = \left| \langle \vec{S} \rangle \right| = \left| \left\langle \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{\mu_0} \right\rangle \right| = \frac{1}{2} |E_0|^2 c \varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon_m} \quad (\text{I.20})$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

À présent que les notions importantes pour la compréhension des résultats expérimentaux ont été définies, nous allons nous intéresser à la réponse optique d'une sphère dans l'approximation quasistatique.

b. Réponse optique d'une sphère dans l'approximation quasistatique

On approxime une nanoparticule métallique par une sphère métallique homogène de diamètre D et de fonction diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ encapsulée dans une matrice non absorbante de fonction diélectrique réelle ε_m ($\varepsilon_m = n_m^2$). On considère également que la sphère métallique est soumise à une excitation lumineuse linéairement polarisée (champ $\vec{E}(t) = E_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{e}_z$) comme l'illustre la Figure I.5. On suppose que l'on se place dans l'approximation quasi-statique, c'est-à-dire que la longueur d'onde du rayonnement incident est très grande devant le diamètre de la sphère : $D \ll \lambda$. Autrement dit, les variations spatiales du champ sont négligeables au sein de la particule ($\vec{k} \cdot \vec{r} = \text{cste}$). Le champ peut donc être écrit sous la forme suivante : $\vec{E}(t) \cong E_0 e^{-i\omega t} \vec{e}_z$ au voisinage d'une particule placée à l'origine.

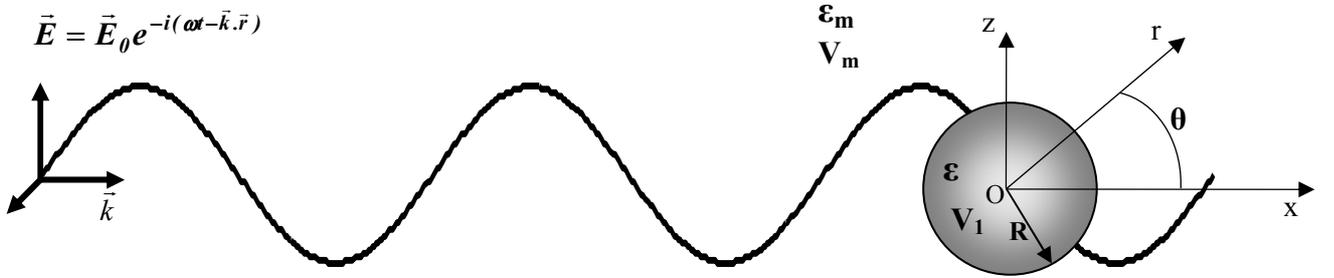


Figure I.5 : Sphère métallique de rayon R et de fonction diélectrique ε dans un milieu transparent de fonction diélectrique réelle ε_m et excitée par une onde plane monochromatique. Le champ incident a pour amplitude E_0 et V_1 et V_m correspondent aux potentiels électriques associés respectivement à la sphère et au milieu extérieur.

Le champ électrique appliqué entraîne la polarisation du métal constituant la sphère ; il apparaît un champ électrique de polarisation à l'intérieur de la sphère.

En l'absence de charges libres, l'équation de Poisson s'écrit sous la forme :

$$\Delta V = 0 \quad (\text{I.21})$$

En résolvant l'équation de Poisson pour le potentiel, en appliquant les conditions aux limites (pour $r \rightarrow 0$ et $r \rightarrow \infty$) et en tenant compte des conditions de continuité à l'interface

(pour $r=R$), on montre que le potentiel électrostatique dans la matrice (V_m), le potentiel électrostatique (V_1) et le champ électrique (\vec{E}_1) à l'intérieur de la sphère de rayon R s'écrivent¹¹ :

$$\begin{cases} V_1(r, \theta) = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta \\ V_m(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + R^3 E_0 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \frac{\cos \theta}{r^2} = V_i(r, \theta) + V_s(r, \theta) \end{cases} \quad (I.22)$$

$$\vec{E}_1 = -\vec{\nabla} V_1 = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E}_0 \quad (I.23)$$

On remarquera que les potentiels ne dépendent que de r et de θ car la symétrie du système permet de s'affranchir de la dépendance angulaire azimutale φ .

De plus, d'après l'équation (I.22), le champ total extérieur dérivant de V_m s'écrit comme la somme de deux termes : le champ incident $\vec{E}_0 = -\vec{\nabla} V_i$ et un champ dérivant de V_s , potentiel caractéristique d'un dipôle. En effet on peut écrire V_s sous la forme :

$$V_s(r, \theta) = R^3 E_0 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \frac{\cos \theta}{r^2} = \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_m r^3} \quad (I.24)$$

Et par identification on obtient :

$$\vec{p} = 4\pi R^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E}_0 = \alpha(\omega) \vec{E}_0 \quad (I.25)$$

où $\alpha = V * 3\varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}$ désigne la polarisabilité dynamique (qui fait intervenir le volume

$V = \frac{4}{3}\pi R^3$ de la nanoparticule).

Cette quantité permet de caractériser les propriétés optiques de la nanoparticule. Par exemple, la puissance absorbée s'exprime en fonction de sa partie imaginaire $\Im(\alpha(\omega))$ ¹¹:

$$P_{abs} = \frac{E_0^2 \omega}{2} \Im(\alpha(\omega)) \quad (I.26)$$

D'après les équations (I.26) et (I.17), la section efficace d'absorption peut alors s'exprimer sous la forme :

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{\omega}{c\varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon_m}} \Im(\alpha) = V \frac{9\omega\varepsilon_m^{3/2}}{c} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (I.27)$$

La section efficace est homogène à une surface. Si l'on considère des particules de taille nanométrique, alors l'unité couramment employée sera le nm².

Dans le cas des métaux nobles, la composante imaginaire de la fonction diélectrique que l'on note ϵ_2 varie peu en général sur la largeur spectrale de la résonance qui est obtenue lorsque :

$$\epsilon_1 + 2\epsilon_m = 0 \quad (\text{I.28})$$

On observe par conséquent un phénomène de résonance lorsque la partie réelle de la fonction diélectrique de la particule est telle que : $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$. C'est la condition dite de Résonance Plasmon de Surface qui se traduit concrètement par un phénomène d'oscillation collective des électrons de conduction au sein de la nanoparticule métallique que l'on peut décrire comme l'oscillation d'une sphère d'électrons par rapport au fond ionique sphérique chargé positivement (cf. Figure I.6), donnant lieu à une densité de charge périodique localisée à la surface (excès ou déficit d'électrons).

Lorsque l'on considère les équations (I.10), (I.12) et (I.28), on obtient alors comme condition de résonance :

$$\epsilon_1^{IB} + 2\epsilon_m = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_0^2} \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (\text{I.29})$$

car $\gamma_0 \ll \omega$ dans le domaine optique que l'on considère.

La position spectrale de la Résonance Plasmon de Surface est donc définie par :

$$\Omega_{RPS} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_1^{IB}(\Omega_{RPS}) + 2\epsilon_m}} \quad (\text{I.30})$$

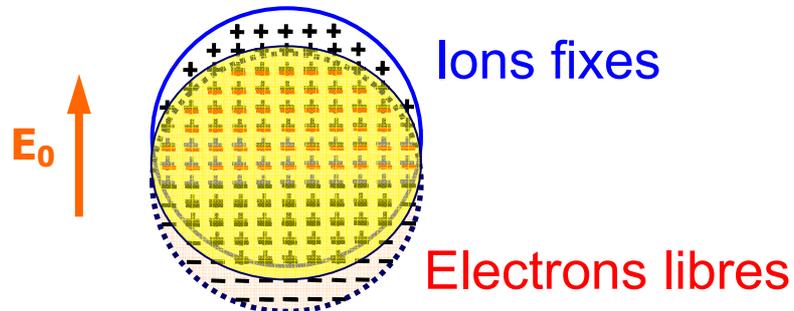


Figure I.6 : Illustration du phénomène de Résonance Plasmon de Surface correspondant à l'oscillation collective des électrons de conduction par rapport à la carcasse ionique fixe sous l'action d'un champ oscillant E_0 .

On peut estimer la forme de la résonance en faisant un développement limité au voisinage de la fréquence de résonance. On obtient alors une forme quasi-lorentzienne de largeur à mi-hauteur :

$$\gamma' \cong \gamma_0 + g \frac{v_F}{R} + \frac{\omega_{RPS}^3}{\omega_p^2} \epsilon_2^{IB}(\omega_{RPS}) \quad (I.31)$$

Pour une nanoparticule unique, la largeur de la résonance reflète la durée de vie de l'excitation collective des électrons de conduction puisque celle-ci lui est inversement proportionnelle. Toutes les collisions qui vont se produire entre les électrons de conduction et leur environnement (phonons, électrons...) vont entraîner une dissipation de l'énergie du plasmon donc limiter sa durée de vie et par conséquent augmenter sa largeur.

La Figure I.7 illustre la dépendance de la forme de la Résonance Plasmon de Surface en fonction de la valeur du coefficient g pour une sphère d'argent de 20 nm plongée dans le vide en utilisant une fonction diélectrique modifiée pour tenir compte du confinement (donnée par l'expression (I.14)).

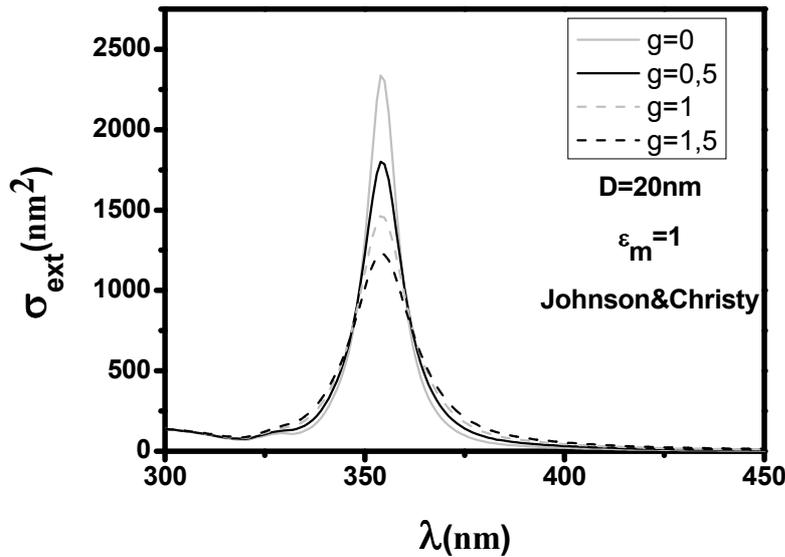


Figure I.7 : Calculs des sections efficaces d'extinction dans l'approximation quasistatique pour une nanoparticule d'argent de diamètre 20 nm plongée dans le vide pour quatre valeurs du coefficient de diffusion de surface $g=0, g=0,5, g=1$ et $g=1,5$ en utilisant la table de Johnson&Christy.

Dans le cas de l'argent, la Résonance Plasmon de Surface est inférieure au seuil des transitions interbandes donc son profil est quasi-lorentzien. Le troisième terme de l'équation (I.31) est nul ($\epsilon_2^{IB} = 0$) et par conséquent la largeur du spectre sera très sensible à la valeur de g . En ce qui concerne l'or, ce troisième terme est très important dans la zone spectrale du plasmon. La partie imaginaire ϵ_2^{IB} variant beaucoup, le profil lorentzien n'est qu'une approximation grossière et la dépendance en g est moindre.

Il existe des approches quantiques permettant de justifier ce taux de collision additionnel avec la surface. Dans ces approches, ce taux de collision additionnel résulte de la quantification des niveaux d'énergie des électrons dans un puits de potentiel de taille finie. Ce type d'approche est référencé dans la littérature comme étant le modèle de Kubo. La fonction diélectrique du métal confiné comporte alors deux termes : le premier a la même forme que la fonction diélectrique de Drude du métal massif et le deuxième est lié à la taille finie de la nanoparticule et des fonctions d'onde électroniques.

Un travail de thèse (H. Baïda) a été réalisé au laboratoire pour étudier les largeurs de la RPS et remonter à la valeur du coefficient g qui a été évaluée à 0,7 pour des nanoparticules uniques d'Ag enrobées de silice ¹². D'un point de vue théorique, il a été montré que la largeur est fortement dépendante de l'environnement de la nanoparticule considérée ¹³.

D'après l'équation (I.30), on notera bien que la position de la Résonance Plasmon de Surface est indépendante de la taille de la nanoparticule considérée, seule l'amplitude du spectre en dépend comme l'illustre l'expression de la section efficace d'absorption (équation (I.27)). Par contre, les coefficients ε_I^{IB} et ω_p d'une part et ε_m d'autre part indiquent que la fréquence de résonance est très dépendante du matériau ainsi que du milieu environnant.

La Figure I.8 montre la section efficace d'absorption dans le cadre de l'approximation quasi-statique d'une nanoparticule sphérique d'argent de 20 nm de diamètre plongée dans un milieu d'indice $n_m = 1,5$ en considérant deux tables différentes (Johnson&Christy et Palik).

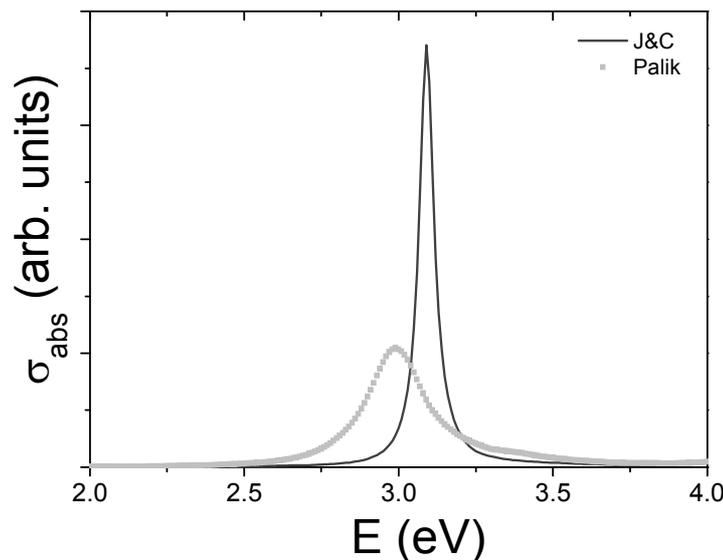


Figure I.8 : Sections efficaces d'absorption d'une nanoparticule sphérique d'argent de diamètre 20 nm plongée dans une matrice d'indice $n_m=1.5$ avec les tables de Johnson&Christy (trait plein) et Palik (carrés).

On constate que la réponse optique est différente en fonction de la table utilisée. Les écarts constatés au niveau des parties imaginaires entre 1,5 eV et 4 eV sur la Figure I.2 et la Figure I.3 sont responsables des différences importantes de largeur. Les conditions de validité de chacune des tables n'étant pas maîtrisées, il va être nécessaire de faire un choix pour modéliser ultérieurement les résultats expérimentaux.

c. Influence de l'environnement, de la taille, de la forme et de la composition des nanoparticules sur la Résonance Plasmon de Surface

Tous les résultats expérimentaux qui seront présentés dans cette thèse ont été obtenus à partir d'échantillons constitués de nanoparticules déposées sur un substrat. Etant donné que cette situation est assez compliquée à modéliser, nous considérerons qu'elle est équivalente à celle où les nanoparticules sont entourées d'un milieu dont l'indice effectif est pris entre celui du milieu environnant, à savoir l'air ($n=1$), et celui du substrat (essentiellement du formvar d'indice $n=1.5$). Cette approximation va être d'une importance cruciale car l'effet de l'indice du milieu environnant est très important sur la position de la Résonance Plasmon de Surface. En effet, comme l'ont montré de nombreuses études, et comme l'illustre l'équation (I.30), lorsque l'indice n_m de la matrice ($\epsilon_m = n_m^2$) augmente, la position de la RPS est décalée vers le rouge. Ce déplacement de la RPS est très visible dans le cas de l'argent. Dans le cas de l'or, le pic de la RPS va se découpler des transitions interbandes, d'autant plus que l'indice du milieu augmente, et une augmentation de l'amplitude de la RPS va accompagner le déplacement vers le rouge. De plus, l'équation (I.27) montre que, dans tous les cas, on aura une augmentation de l'amplitude de la RPS lorsque l'indice du milieu environnant augmente (facteur $\epsilon_m^{3/2}$ dans la limite quasistatique).

Un autre paramètre joue un rôle sur l'amplitude et la position de la RPS : il s'agit de la taille des nano-objets considérés. En effet, l'abondante littérature sur ce point a montré que lorsque la taille des nano-objets augmente, la RPS est amplifiée et décalée vers le rouge à cause de l'influence grandissante des contributions multipolaires.

Dans les illustrations précédentes, nous avons considéré que les nanoparticules étudiées étaient des sphères parfaites. Or, en réalité, les solutions colloïdales utilisées présentent une certaine inhomogénéité en taille et en forme. Il est en effet très difficile de synthétiser des nanoparticules parfaitement sphériques et de taille fixée, d'autant plus lorsque leur taille augmente. Ces inhomogénéités en forme ne se ressentent que très peu pour des mesures effectuées sur des ensembles de nanoparticules (exceptée la largeur de la RPS « moyennée »)

mais dès lors que l'on s'intéresse à une nanoparticule métallique unique, des effets notables peuvent apparaître sur l'allure de la Résonance Plasmon de Surface. Par exemple, dans le cas d'ellipsoïdes, la Résonance Plasmon de Surface se sépare en plusieurs résonances suivant les axes principaux de la déformation. Les symétries sont ici suffisantes pour résoudre le problème analytiquement dans le cas de l'approximation quasi-statique. Ainsi, si l'on considère un ellipsoïde métallique de fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ plongé dans une matrice diélectrique de fonction diélectrique réelle ϵ_m (cf. Figure I.9), l'équation de Poisson peut alors être résolue en coordonnées ellipsoïdales et, en tenant compte des conditions aux limites à l'interface métal/milieu extérieur, l'expression de la section efficace d'extinction selon la direction de polarisation de la lumière peut être obtenue sous la forme suivante :

$$\sigma_{ext}^{x,y,z} \cong \sigma_{abs}^{x,y,z} = \frac{2\pi\epsilon_m^{3/2} V}{L_{x,y,z}^2 \lambda} \frac{\epsilon_2(\omega)}{\left(\epsilon_1(\omega) + \frac{1-L_{x,y,z}}{L_{x,y,z}} \epsilon_m \right)^2 + (\epsilon_2(\omega))^2} \quad (\text{I.32})$$

où $V = \frac{4}{3}\pi abc$ est le volume de l'ellipsoïde et $L_{x,y,z}$ est un facteur géométrique d'expression :

$$L_{x,y,z} = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{du}{(u+l_{x,y,z}^2)\sqrt{(u+a^2)(u+b^2)(u+c^2)}} \quad (\text{I.33})$$

avec $l_x=a, l_y=b, l_z=c$. On a également : $L_x+L_y+L_z=1$.

On retrouve facilement le cas d'une sphère en prenant $L_{x,y,z} = 1/3$ et $a=b=c$.

Pour une lumière incidente non polarisée, la réponse optique présente trois résonances correspondant chacune à l'oscillation des électrons selon un axe principal de l'ellipsoïde.

La Résonance Plasmon de Surface pour un ellipsoïde aura lieu à :

$$\omega_{RPS}^{x,y,z} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\text{Re}\{\epsilon^{(IB)}(\omega_{RPS})\} + \frac{(1-L_{x,y,z})}{L_{x,y,z}} \epsilon_m}} \quad (\text{I.34})$$

Dans le cas où deux des demi-axes sont égaux (si $b=c < a$ on parle d'ellipsoïde prolate et si $a < b=c$ on parle d'ellipsoïde oblate), les facteurs géométriques peuvent être reliés aux rapports d'aspect d'un sphéroïde. De plus, comme l'un des axes est dégénéré, on aura seulement deux résonances dans ce cas qui ne dépendront que du rapport d'aspect et non de sa taille.

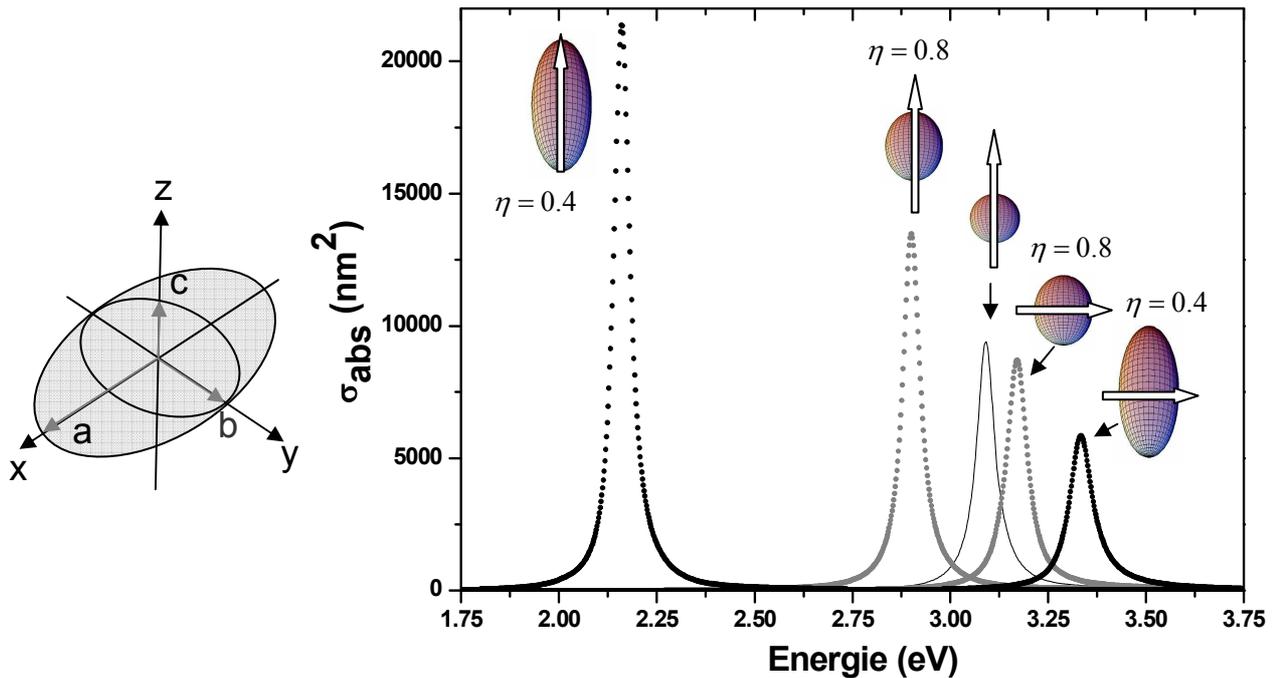


Figure I.9 : De gauche à droite : évolution de la Résonance Plasmon de Surface d'un ellipsoïde plongé dans un milieu d'indice $n=1,5$ pour un ellipsoïde prolata de rapport d'aspect $\eta = \frac{c}{a} = 0.4$ et 0.8 avec une polarisation suivant le grand axe, pour une sphère et pour un ellipsoïde prolata de rapport d'aspect $\eta = 0.8$ et 0.4 avec une polarisation suivant le petit axe (le volume reste constant et correspond à celui d'une nanoparticule sphérique de diamètre 20 nm)².

On constate sur la Figure I.9 que lorsque la polarisation est le long du grand axe de l'ellipsoïde, la résonance est décalée vers le rouge par rapport au cas d'une sphère de même volume alors que lorsque la polarisation est suivant le petit axe de l'ellipsoïde, un décalage vers le bleu de la résonance est observé. Ces deux polarisations correspondent aux deux spectres extrêmes lorsque, expérimentalement, on fait une étude en polarisation. De plus on peut noter que plus le rapport d'aspect est petit, plus le décalage provoqué est important¹⁴. Cette étude montre qu'il est possible d'adapter à volonté la position de la Résonance Plasmon de Surface en jouant sur la forme d'une nanoparticule, ce qui est la base de nombreuses applications dans des domaines biomédicaux, ou dans le domaine des nano-capteurs par exemple.

Un dernier effet qui n'est pas à négliger peut fortement influencer l'allure de la Résonance Plasmon de Surface ; il s'agit de la composition chimique de la nanoparticule étudiée. En effet, l'étude par exemple de systèmes bimétalliques va considérablement changer la réponse optique étant donné que la fonction diélectrique va être modifiée.

II. Modèle analytique pour les sphères : théorie de Mie

Nous avons vu précédemment que l'approximation quasistatique convenait bien pour décrire la réponse optique des petites nanoparticules pour lesquelles la diffusion de la lumière est négligeable devant l'absorption. Mais dès lors que la taille des particules n'est plus négligeable par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente, la distribution spatiale du champ à l'intérieur de la nanoparticule n'est plus uniforme et des contributions multipolaires d'ordre plus élevé sont à prendre en compte. On dit alors que la nanoparticule est sensible aux effets de retard.

Pour les grosses nanoparticules ($D \sim \lambda$), les variations spatiales du champ électrique induisent une distribution de charge de surface complexe avec l'apparition de modes multipolaires comme le mode quadrupolaire (Figure I.10).

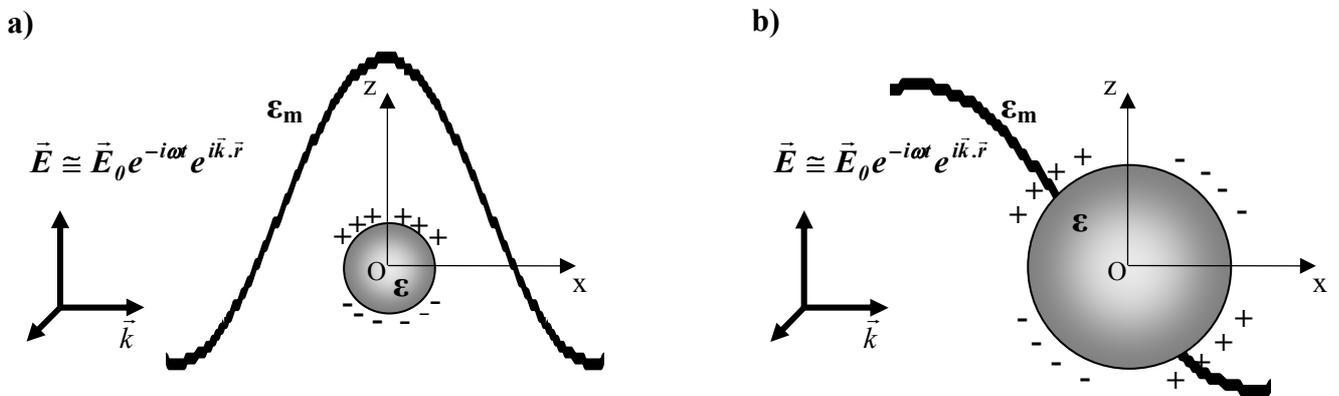


Figure I.10 : a) Cas d'une petite nanoparticule (diamètre $\ll \lambda$) : la sphère est polarisée suivant l'axe du champ (ici axe Oz) créant un dipôle.

b) Cas d'une grosse nanoparticule (diamètre $\cong \lambda$) : exemple d'une distribution de charge de surface quadrupolaire induite par les variations spatiales du champ électrique.

En 1908, Gustav Mie a développé une théorie qui décrit l'interaction d'une onde plane électromagnétique monochromatique avec une nanoparticule sphérique homogène en se basant sur un développement multipolaire du champ¹⁵. L'implication des ordres successifs dans la réponse optique va augmenter avec la taille de la nanoparticule. Nous verrons que cette théorie nous permet d'obtenir l'expression des sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction de cette nanoparticule, quelle que soit la dimension de la nanoparticule. Nous montrerons par ailleurs qu'à partir d'une certaine taille, qui dépendra du métal considéré (et aussi de la table de constantes diélectriques considérée), la diffusion prend le pas sur l'absorption. Enfin nous appliquerons la théorie de Mie pour faire l'étude d'un système cœur-coquille.

II.1 - Etude théorique d'une sphère métallique : formalisme

La théorie de Mie est basée sur l'électromagnétisme classique. En partant des équations de Helmholtz pour les champs \vec{E} et \vec{H} de divergence nulle, on peut introduire une base de fonctions vectorielles $\{\vec{M}_{mn}, \vec{N}_{mn}\}$ dites Harmoniques Sphériques Vectorielles (HSV) et développer les trois champs électromagnétiques impliqués (interne, diffusé, incident) sur cette base. Le développement des champs fait intervenir un jeu de coefficients a_n, b_n obtenus en appliquant les relations de continuité des composantes tangentielles du champ électrique et du champ magnétique à l'interface. Grâce aux relations d'orthogonalité des HSV, l'expression des sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction peuvent être obtenues aisément. Les détails du développement sont joints en Annexe I.

Les sections efficaces de diffusion et d'extinction sont données par :

$$\sigma_{diff} = \frac{1}{I_0} \frac{1}{2} \iint Re[\vec{E}_s \times \vec{H}_s^*] d\vec{S} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (I.35)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{1}{I_0} \frac{1}{2} \iint Re[\vec{E}_i \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i^*] d\vec{S} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) Re\{a_n + b_n\} \quad (I.36)$$

où $d\vec{S}$ est un élément de surface, I_0 est l'intensité de l'onde plane incidente et les a_i sont les coefficients du champ diffusé. La section efficace d'absorption s'écrit alors :

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{diff} \quad (I.37)$$

II.2 - Influence des ordres

Regardons ce qui se passe aux ordres les plus bas en n . Les coefficients mis en jeu sont :

$$a_1 = -\frac{i2x^3}{3} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} - \frac{i2x^5}{5} \frac{(m^2 - 2)(m^2 - 1)}{(m^2 + 2)^2} + \frac{4x^6}{9} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right)^2 + O(x^7) \quad (I.38)$$

$$b_1 = -\frac{ix^5}{45} (m^2 - 1) + O(x^7) \quad (I.39)$$

$$a_2 = -\frac{ix^5}{15} \frac{m^2 - 1}{2m^2 + 3} + O(x^7) \quad (I.40)$$

$$b_2 = O(x^7) \quad (I.41)$$

avec $x=kR$ et $m = \frac{k_1}{k}$ (où k_1 est le vecteur d'onde dans le métal).

En ce qui concerne les petites tailles, on peut faire un développement limité de la solution exacte en fonction du paramètre $x=kR$. σ_{abs} et σ_{diff} ont alors pour expressions :

$$\sigma_{abs} = 4x\pi R^2 \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \left[1 - \frac{4x^3}{3} \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\}^2 \right] \quad (\text{I.42})$$

$$\sigma_{diff} = \frac{8}{3} x^4 \pi R^2 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right| \quad (\text{I.43})$$

Ces deux expressions proviennent du terme a_1 dans le développement de l'onde diffusée mais σ_{diff} (en $\left(\frac{R}{\lambda}\right)^6$) est très petit par rapport à σ_{abs} (en $\left(\frac{R}{\lambda}\right)^3$) pour les petites tailles. On remarquera également que l'on retrouve bien l'expression obtenue en quasistatique pour σ_{abs} .

La Figure I.11 présente la comparaison entre la section efficace d'absorption obtenue par l'approximation quasistatique et celle obtenue par la théorie de Mie en arrêtant le calcul à différents ordres N . Il faut noter qu'un calcul au premier ordre de la théorie de Mie ($N=1$) ne contient que la contribution dipolaire mais que cette unique contribution est néanmoins différente de l'approximation quasi-statique. On constate qu'aux petites tailles, la théorie de Mie à l'ordre le plus bas correspond très bien à l'absorption calculée dans l'approximation quasistatique mais dès que la taille augmente, l'approximation quasistatique devient insuffisante. Il est alors en général nécessaire d'aller à des ordres plus élevés dans la théorie de Mie pour que les calculs convergent. Lorsque la taille des nanoparticules augmente, on constate sur la Figure I.11 b) que la contribution quadrupolaire (coefficients a_2 et b_2 du développement) devient significative. Pour les tailles étudiées (de l'ordre de la centaine de nanomètres), l'ordre $N=3$ sera suffisant pour atteindre la convergence.

Cependant, il est très difficile de donner une taille précise à partir de laquelle l'approximation quasistatique n'est plus valable, c'est-à-dire lorsque la diffusion n'est plus négligeable devant l'absorption. En effet, comme l'illustrent la Figure I.12 et la Figure I.13, l'évolution des spectres d'absorption et de diffusion est très dépendante du métal considéré. Dans le cas de l'argent, la théorie de Mie s'écarte de la courbe donnée par l'approximation quasistatique à des tailles beaucoup plus faibles que dans l'or. Avec la table de Johnson&Christy, on trouve que la diffusion prend le pas sur l'absorption à **$15nm \leq R \leq 20nm$** pour l'argent et **$45nm \leq R \leq 50nm$** pour l'or. Une table différente (Palik par exemple) donnerait des résultats sensiblement différents.

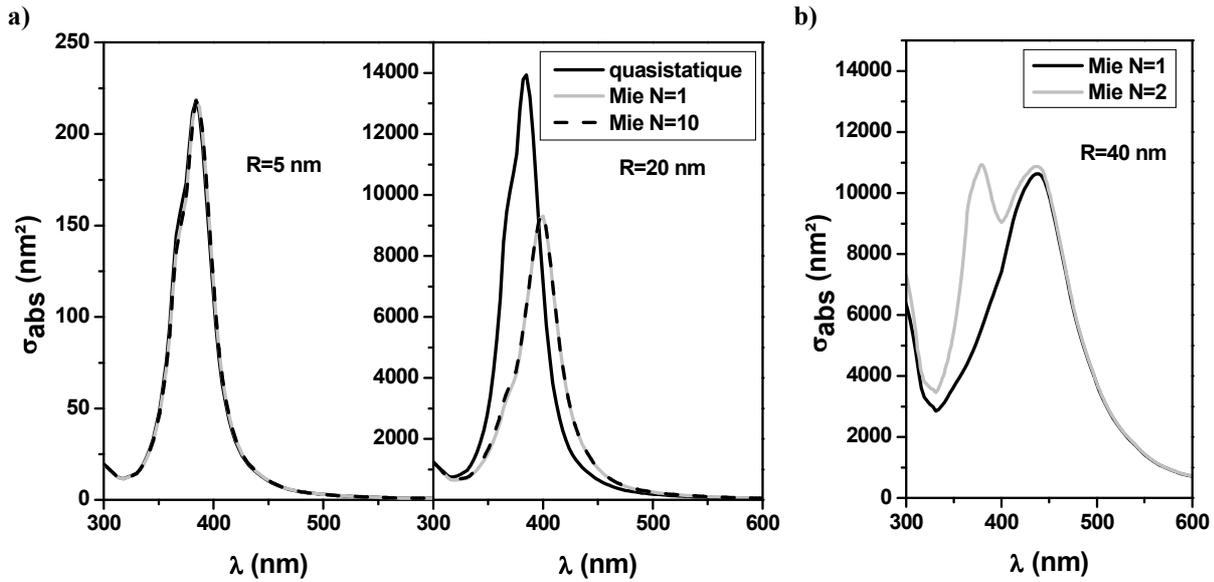


Figure I.11 : a) Sections efficaces d'absorption calculées de trois manières : avec la formule donnée par l'approximation quasistatique (trait plein noir), par la théorie de Mie à l'ordre N=1 (trait plein gris) et par la théorie de Mie à l'ordre N=10 (pointillés noirs) pour deux nanoparticules d'argent de rayon R=5 nm et R=20 nm entourées par une matrice d'indice $n_m=1.25$. On a utilisé ici les tables de Palik.

b) Sections efficaces d'absorption d'une nanoparticule d'argent de rayon R=40 nm plongée dans une matrice d'indice $n_m=1.25$ calculées à partir de la théorie de Mie à l'ordre N=1 (trait plein noir) et à l'ordre N=2 (trait plein gris).

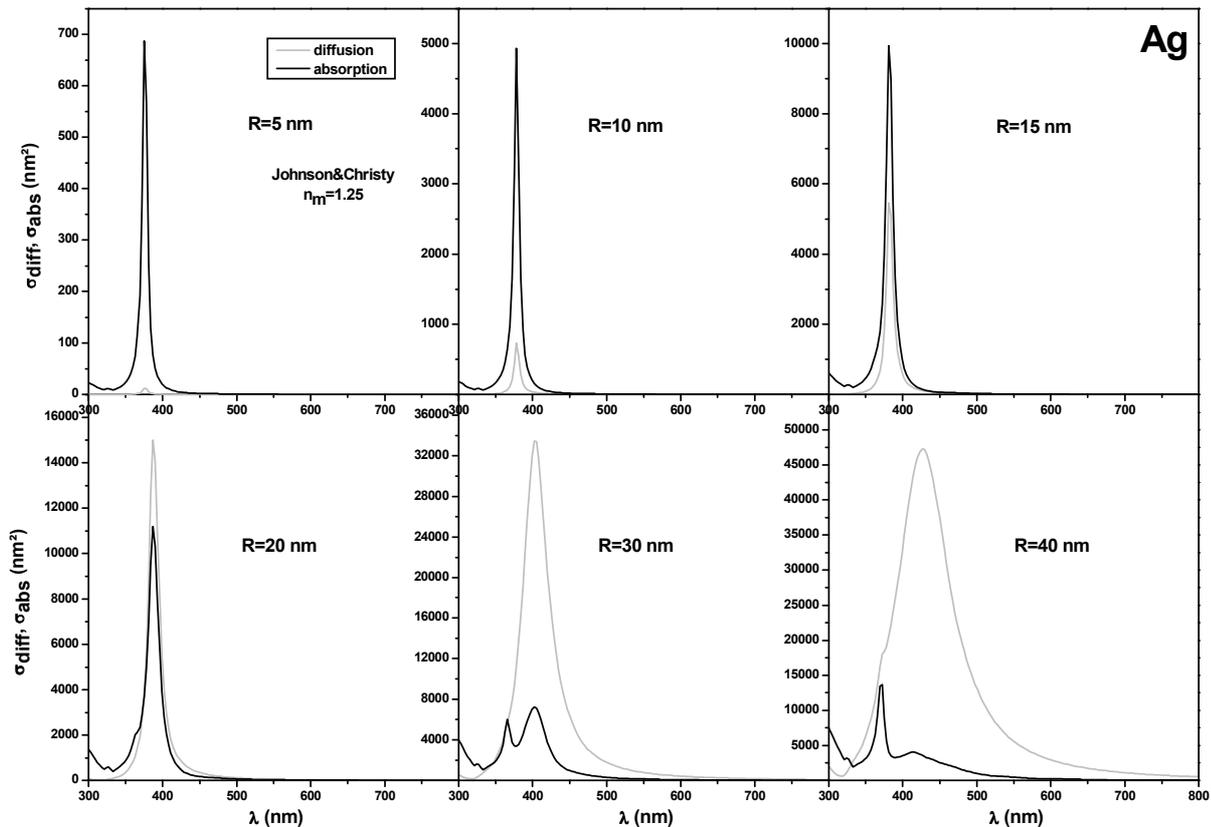


Figure I.12 : Sections efficaces de diffusion (gris) et d'absorption (noir) obtenues avec la table de Johnson&Christy pour des nanoparticules d'argent de rayon R=5, 10, 15, 20, 30 et 40 nm plongées dans une matrice d'indice $n_m=1,25$.

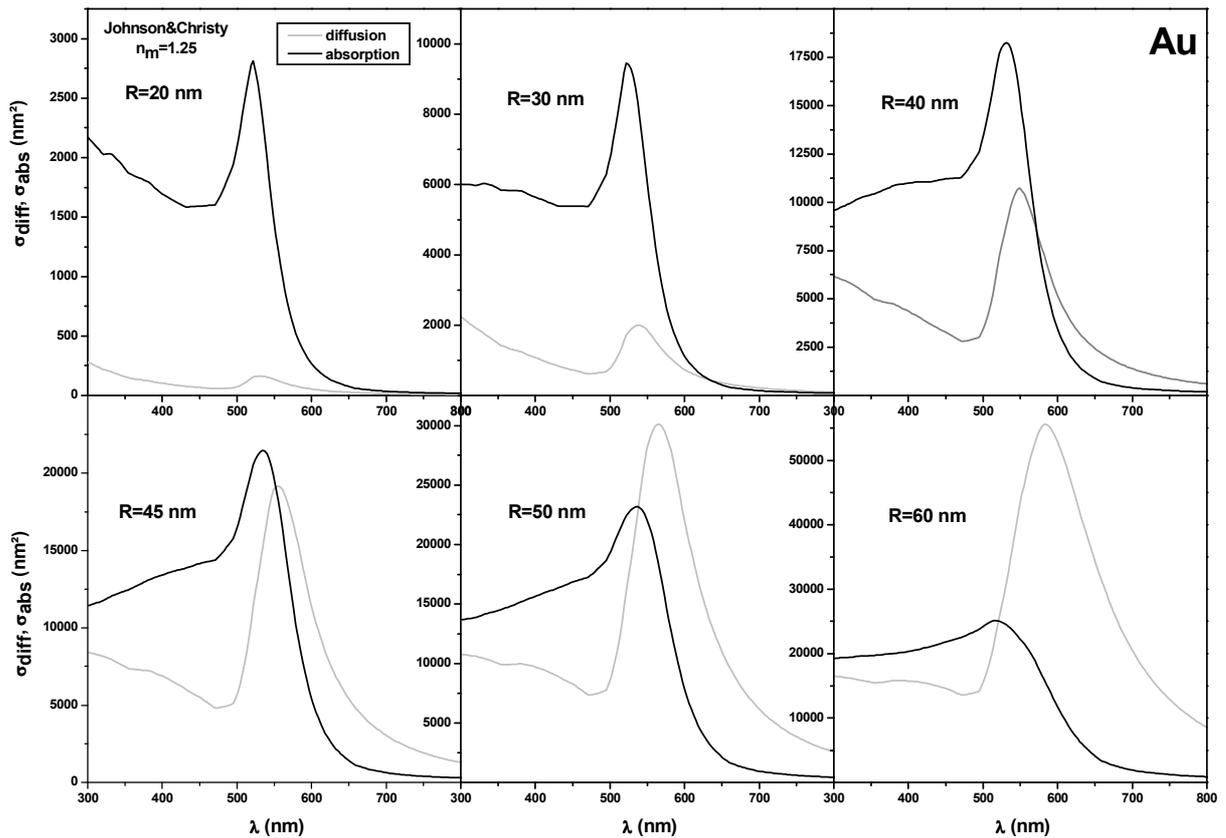


Figure I.13 : Sections efficaces de diffusion (gris) et d'absorption (noir) obtenues avec la table de Johnson&Christy pour des nanoparticules d'or de rayon $R=20, 30, 40, 45, 50$ et 60 nm plongées dans une matrice d'indice $n_m=1,25$.

Nous avons vu que la réponse optique d'un nano-objet unique dépend fortement d'un ensemble de paramètres tels que la forme, la taille, l'environnement et la composition chimique de ce nano-objet. Pour une nanoparticule sphérique ou ellipsoïdale, nous avons pu constater que la théorie de Mie ou l'approximation quasistatique permettaient d'avoir de façon assez précise la réponse optique des nanoparticules considérées. Si ces méthodes analytiques nous donnent la possibilité de rendre bien compte des effets de taille, de composition chimique et d'environnement sur des nanoparticules dites « simples », il va être néanmoins nécessaire de disposer de nouveaux outils pour obtenir les spectres d'extinction d'objets de forme plus complexe tels que des cubes. Pour cela, des approches numériques vont être envisagées, telles que la méthode DDA. Au cours de ma thèse, la modélisation des systèmes de forme complexe tels que des cubes s'est faite au moyen de cette méthode.

III. Approches numériques pour l'étude des effets de forme : la méthode DDA

III.1 - Principe

La méthode DDA (pour Discrete Dipole Approximation) incluant les effets de retard a été développée par Purcell et Pennypacker¹⁶. Cette technique très flexible permet, pour des formes de nanoparticules arbitraires, de calculer leurs propriétés de diffusion et d'absorption. Cette méthode de calcul est utilisée dans de nombreux domaines comme l'astrophysique pour modéliser les propriétés optiques de poussières interstellaires¹⁷, ou la biophysique pour étudier la diffusion de cristaux hexagonaux de glace présents dans les nuages troposphériques et stratosphériques¹⁸ ou encore celle de cristaux de neige¹⁹. La spectroscopie d'agrégats moléculaires de chromophores a également pu être étudiée²⁰.

La méthode DDA consiste à discrétiser, en un ensemble fini suffisamment dense de N points polarisables (PP) qui acquièrent un moment dipolaire en réponse au champ local, un milieu continu dont les dimensions sont grandes devant la distance interdipôle²¹ (cf. Figure I.14). Chaque PP est sensé représenter la polarisabilité d'un sous-volume du système total de volume V . Un grand nombre de PP est nécessaire pour représenter fidèlement le volume du nano-objet considéré. Des méthodes dites FFT (Fast Fourier Transform) peuvent accélérer les calculs nécessaires pour obtenir les sections efficaces, mais cela uniquement si les PP sont situés sur un réseau périodique cubique. La méthode et les algorithmes développés par Draine et Flatau sont basés sur ces méthodes de résolution²¹. En conséquence, à chaque PP situé à la position \vec{r}_j est associé un sous-volume cubique (d^3) du matériau considéré de volume total V . Le sous-volume est tel que :

$$d = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \quad (\text{I.44})$$

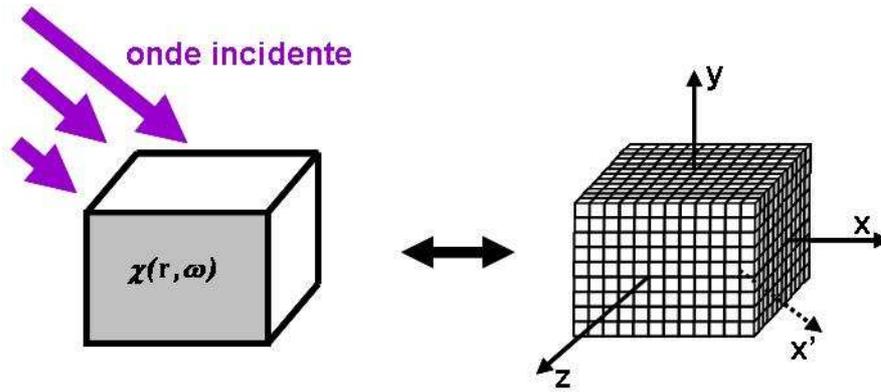


Figure I.14 : Principe simplifié de la méthode DDA qui consiste à approximer le milieu continu en un ensemble fini de petits dipôles.

Pour chaque site, on doit assigner une polarisabilité α_j .

Initialement, Purcell et Pennypacker ont utilisé la polarisabilité de Clausius-Mossotti :

$$\alpha_j^{CM} = 3\epsilon_0 d^3 \frac{\epsilon_j - 1}{\epsilon_j + 2} \quad (\text{I.45})$$

où ϵ_j est la fonction diélectrique du matériau en \vec{r}_j .

Des améliorations ont été apportées par Draine et Goodman qui ont modifié la polarisabilité α_j de sorte qu'un réseau infini de points polarisables redonne la relation de dispersion dans le bulk, c'est-à-dire la fonction diélectrique du matériau considéré²².

Les deux critères de validité de la DDA sont les suivants :

- $|m|kd < 1$, c'est-à-dire que d doit être petit devant la longueur d'onde dans le matériau, où $m^2 = \epsilon$ (fonction diélectrique du matériau).
- d doit être suffisamment petit (donc N suffisamment grand) pour que la forme de l'objet soit bien reproduite.

Si l'on définit un rayon effectif a_{eff} de l'objet (en considérant le volume V de la sphère équivalente) tel que $V = \frac{4}{3}\pi a_{\text{eff}}^3$, le premier critère se ramène à : $N > \left(\frac{4\pi}{3}\right) |m|^3 (ka_{\text{eff}})^3$.

Donc les objets avec des grandes valeurs de $|m|$ ou du facteur ka_{eff} nécessitent de prendre un nombre N de dipôles élevé.

Il est à noter que, dans le programme DDSCAT permettant de calculer les sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion d'un nano-objet²³, on ne distingue pas les sites au cœur du matériau et ceux proches de la surface. Draine a montré que même lorsque $kd \rightarrow 0$, les polarisations dans la monocouche de PP à la surface d'une sphère sont surestimées et cela d'autant plus que $|m|$ est grand (idem pour d'autres formes). En conséquence, le taux d'énergie absorbée dans la monocouche de surface est trop grand ce qui conduit à une erreur

Chapitre I

dans la section efficace d'absorption proportionnelle à $N^{-1/3}$ (liée à la proportion de PP dans la monocouche de surface).

Chaque PP acquiert une polarisation \vec{P}_j (j compris entre 1 et N) telle que :

$$\vec{P}_j = [\alpha_j] \vec{E}_j \quad (\text{I.46})$$

où $[\alpha_j]$ désigne le tenseur de polarisabilité au point \vec{r}_j (position du PP j). Chaque dipôle j interagissant avec l'onde électromagnétique incidente et le champ électrique dû aux autres dipôles, \vec{E}_j est le champ au point \vec{r}_j dû au champ incident $\vec{E}_{inc,j} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_j - \omega t)}$ et à la contribution des autres ($N-1$) dipôles. Le champ local au site \vec{r}_j est donc de la forme :

$$\vec{E}_j = \vec{E}_{inc,j} - \sum_{k \neq j} A_{jk} \vec{P}_k \quad (\text{I.47})$$

où $-A_{jk} \vec{P}_k$ est le champ électrique à la position \vec{r}_j dû au dipôle \vec{P}_k positionné en \vec{r}_k . A_{jk} est une matrice (3x3) que l'on peut écrire sous la forme :

$$A_{jk} = \frac{e^{i(kr_{jk})}}{r_{jk}} \left[k^2 (\hat{r}_{jk} \hat{r}_{jk} - I_3) + \frac{ikr_{jk} - 1}{r_{jk}^2} (3\hat{r}_{jk} \hat{r}_{jk} - I_3) \right] \text{ avec } j \neq k \quad (\text{I.48})$$

$$\text{Où } k = \frac{\omega}{c}, r_{jk} = |\vec{r}_j - \vec{r}_k|, \hat{r}_{jk} = \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_k}{r_{jk}} \text{ et } I_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

On pose $A_{jj} = [\alpha_j]^{-1}$.

Le problème se ramène à chercher les polarisations \vec{P}_j qui satisfont au système de $3N$ équations linéaires complexes couplées suivant :

$$\sum_{k \neq j} A_{jk} \vec{P}_k = \vec{E}_{inc,j} \text{ où } j = 1, \dots, n, k = 1, \dots, n \text{ et } k \neq j \quad (\text{I.49})$$

On peut réécrire cette équation sous la forme :

$$[A][P] = [E_{inc}] \quad (\text{I.50})$$

$[A]$ étant une matrice ($3N \times 3N$), $[P]$ étant un $3N$ -vecteur inconnu et $[E_{inc}]$ un $3N$ -vecteur.

Une fois la diagonalisation de l'équation (I.50) effectuée, on a accès aux polarisations \vec{P}_j et les sections efficaces d'extinction et de diffusion peuvent être évaluées :

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(\vec{E}_{inc,j}^* \cdot \vec{P}_j) \quad (\text{I.51})$$

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{j=1}^N \left[\text{Im}(\vec{P}_j (\alpha_j)^{-1} \cdot \vec{P}_j^*) - \frac{2}{3} k^3 |\vec{P}_j|^2 \right] \quad (\text{I.52})$$

$$\sigma_{diff} = \sigma_{ext} - \sigma_{abs} \quad (\text{I.53})$$

Afin d'estimer l'exactitude d'une telle méthode, les spectres d'extinction, de diffusion et d'absorption d'une sphère d'argent de 60 nm de rayon placée dans un milieu d'indice $n_m=1.2$ obtenus par la théorie de Mie d'une part et par la DDA d'autre part ont été tracés sur la Figure I.15. Le nombre de PP considérés est de 124800 (correspondant à une cellule élémentaire de 1 nm³). On constate que la théorie de Mie est de plus forte amplitude par rapport à la DDA mais que la forme et la position des courbes sont bien reproduites.

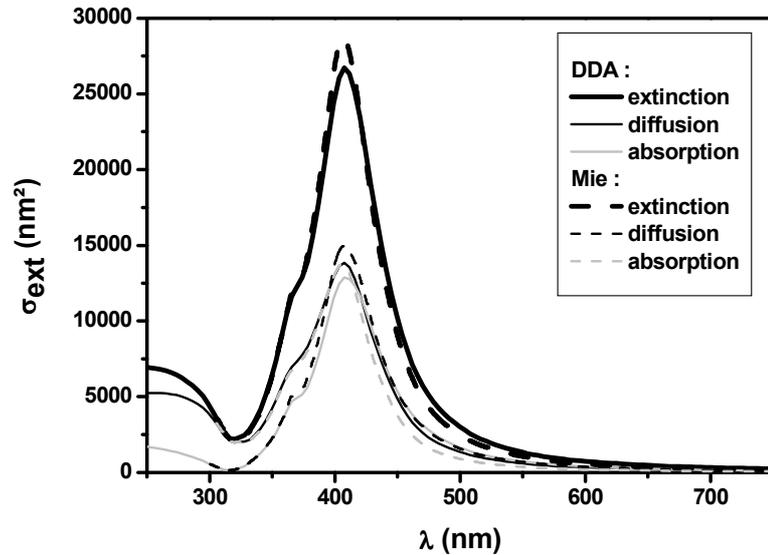


Figure I.15 : Spectres d'extinction (en noir gras), de diffusion (en noir fin) et d'absorption (en gris fin) d'une nanoparticule sphérique d'argent de 60 nm de diamètre plongée dans un milieu d'indice 1.2 obtenus en utilisant la théorie de Mie (pointillés) et la méthode DDA avec 124800 dipôles (traits pleins). On utilise la table de Palik pour la fonction diélectrique de l'argent.

La méthode DDA permettant d'obtenir les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction pour des formes « exotiques » que la théorie de Mie ne permet pas de modéliser, nous allons nous intéresser à la réponse optique d'un nanocube unique d'argent. Cette méthode sera celle utilisée pour la modélisation des données expérimentales dans le chapitre III.

III.2 - Etude d'un cube unique d'argent

On considère un cube soumis à un champ électrique se propageant suivant l'axe des x et dont la polarisation est située dans le plan formé par les axes y et z (cf. Figure I.16). A ce cube sont attachés trois vecteurs unitaires $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ parallèles aux arêtes. La réponse optique dépend a priori de l'orientation du cube par rapport au repère (x,y,z) définie par trois angles θ , Φ et β . θ et Φ sont les angles polaire et azimutal (relativement à l'axe Ox) spécifiant la direction de \vec{a}_1 . β est l'angle de rotation du cube autour de \vec{a}_1 . Pour $\theta=\Phi=\beta=0$, les vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ sont parallèles respectivement aux axes (x,y,z) .

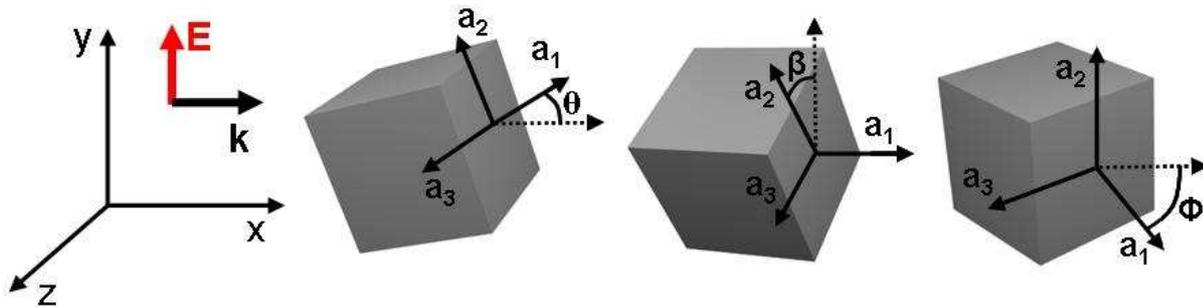


Figure I.16 : Schéma d'un cube exposé à un champ qui se propage suivant l'axe x et dont la polarisation est dans le plan défini par les axes y et z .

Dans les expériences on suppose que le cube est posé sur le substrat (plan yOz de la Figure I.16) ce qui correspond à $\theta=\Phi=0$. Lorsque la polarisation du champ incident varie, cela revient à changer la valeur de l'angle β (pour une polarisation fixe dans les calculs). On constate par les calculs DDA, et pour une polarisation selon l'axe Oy , que lorsque $\theta=0$, la réponse optique est indépendante de β . Ceci est confirmé expérimentalement (cf. Chapitre III). A titre d'exemple, la Figure I.17 présente le spectre d'extinction d'un nanocube avec θ et Φ nuls et β variable pour deux tailles différentes ($a=1.6$ nm et $a=130$ nm). Ce résultat, inattendu au premier abord, est certainement dû aux propriétés de symétrie spécifiques du cube. Des différences sont par contre observées dans le cas d'un parallélépipède rectangle.

La Figure I.18 présente les spectres d'extinction de quatre cubes de dimension différente (arête $a = 1.6, 40, 80$ et 130 nm) pour des angles $\Phi=\beta=0$ et un angle θ égal à $0^\circ, 25^\circ$ et 45° . Les situations $\theta \neq 0$ sont difficiles à sonder expérimentalement étant donné qu'il faudrait incliner la surface de l'échantillon pour pouvoir avoir une situation équivalente. Dans les calculs DDA, on constate que dans le cas de cubes relativement petits ($a \leq 80$ nm environ), les spectres sont quasiment identiques quelle que soit l'orientation du cube (conséquence probable des propriétés de symétries du cube). Des différences sont observées pour des cubes de grandes dimensions ($a=130$ nm) à cause des effets de retard importants.

Sans analyse poussée, il est difficile de conclure quant à la nature des différentes résonances observées dans les spectres de nanocubes. En effet, d'après des calculs théoriques dans l'approximation quasistatique, il a été montré que les cubes présenteraient six modes de résonance différents si l'on néglige les effets de retard²⁴. Compte-tenu de cette complexité par rapport à une sphère et des effets de retard présents pour les grandes tailles, il serait hasardeux d'attribuer un caractère spécifique multipolaire (dipolaire, quadrupolaire...) à chacune des résonances observées dans les spectres de la Figure I.17 et de la Figure I.18.

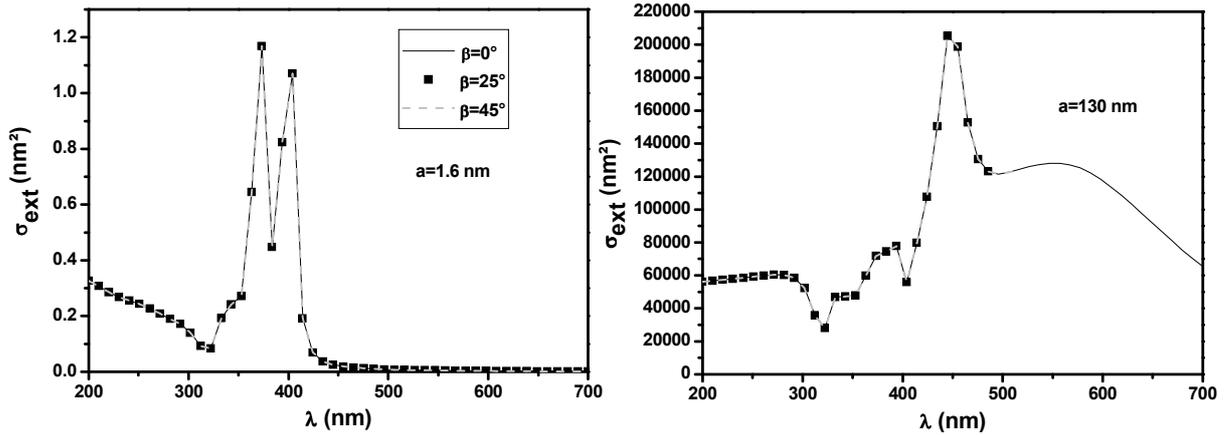


Figure I.17 : Spectres d'extinction de cubes d'arêtes $a = 1.6$ et 130 nm en fonction de l'angle $\beta = 0^\circ, 25^\circ$ et 45° . Les angles Φ et θ sont tous deux pris égaux à 0 .

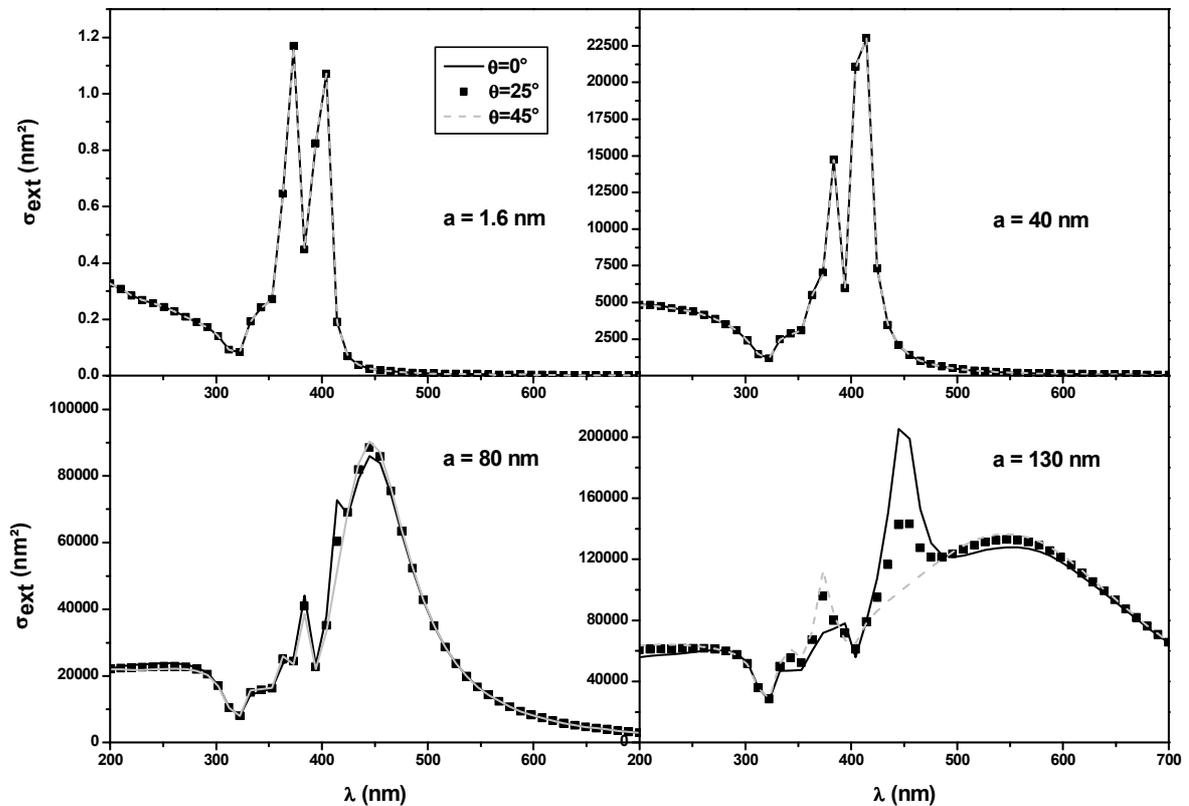


Figure I.18 : Spectres d'extinction de cubes d'arêtes $a = 1.6, 40, 80$ et 130 nm en fonction de l'angle $\theta = 0^\circ, 25^\circ$ et 45° . Les angles Φ et β sont tous deux pris égaux à 0 .

Nous avons vu que la méthode DDA reproduit bien la réponse optique d'une sphère et permet également de calculer la section efficace d'extinction d'objets de formes plus complexes telles que des cubes. Cependant, d'autres méthodes, tout aussi performantes, ont été développées pour compléter la théorie de Mie, afin d'étudier des nano-objets non sphériques. La méthode FDTD en est un parfait exemple. Une collaboration avec l'équipe de Jose A. Sanchez-Gil à l'Instituto de Estructura de la Materia à Madrid est en cours afin de comparer les résultats obtenus par la méthode DDA avec ceux obtenus par la méthode FDTD sur des dimères de cubes en particulier.

IV. Couplage plasmonique et modèle d'hybridation

IV.1 - Théorie de Mie généralisée

a. Principe

La théorie de Mie standard, qui correspond au cas spécifique d'une sphère –diélectrique ou métallique– homogène, irradiée par une onde plane monochromatique, peut être aisément généralisée à des cas plus complexes tels que :

- une sphère multicouches comportant plusieurs couches concentriques, chacune d'elles étant constituée d'un matériau homogène (systèmes cœur-coquille par exemple)
- un système comportant plusieurs sphères homogènes (ou même multicouches), chacune d'elles étant constituée d'un matériau homogène.

La méthode de résolution est similaire à celle suivie dans la théorie de Mie standard :

- 1) Les champs électrique et magnétique (totaux) dans la matrice, $\{\mathbf{E}_m, \mathbf{H}_m\}$, sont exprimés sous la forme de la somme du champ excitateur appliqué $\{\mathbf{E}_i, \mathbf{H}_i\}$ et du (des) champ(s) diffusé(s).
- 2) Dans chacun des milieux homogènes les champs électrique et magnétique sont développés dans la base des harmoniques sphériques vectorielles (HSV) appropriées à ce milieu (cette spécification intervient dans les fonctions radiales), en prenant en compte les conditions aux limites (sélection de la fonction de Bessel).
- 3) Les coefficients des développements des champs inconnus [champs internes et diffusés] sont déterminés via les relations de continuité des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique (totaux) aux interfaces.

Pour simplifier la présentation, les fonctions angulaires azimuthales $e^{im\Phi}$ ($-n \leq m \leq n$) seront utilisées à la place des fonctions paire et impaire $\cos(m\Phi)$ et $\sin(m\Phi)$ ($0 \leq m \leq n$) pour définir les bases d'HSV (ce choix évite, en particulier, une sommation sur l'indice de parité).

Intéressons-nous maintenant au cas d'un système cœur-coquille.

b. Système cœur-coquille

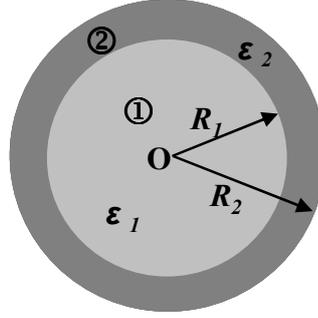


Figure 1.19 : Schéma d'un système cœur-coquille de cœur correspondant à un milieu 1 de fonction diélectrique ϵ_1 et de coquille composée d'un milieu 2 de fonction diélectrique ϵ_2

Le repère cartésien définissant les HSV a pour origine O le centre du cœur.

Comme dans le cas de la théorie de Mie standard, les champs incident, diffusé et interne (dans le cœur) ont pour expressions :

- Champ incident

$$\vec{E}_i = \sum_{m,n} \{e_{mn} \vec{M}_{mn} + f_{mn} \vec{N}_{mn}\} \text{ et } \vec{H}_i = -\frac{ik}{\omega\mu} \sum_{m,n} \{f_{mn} \vec{M}_{mn} + e_{mn} \vec{N}_{mn}\} \quad (\text{I.54})$$

où la fonction de Bessel impliquée est $j_n(\rho)$ avec $\rho=kr$.

- Champ diffusé

$$\vec{E}_s = \sum_{m,n} \{a_{mn} \vec{M}_{mn}^+ + b_{mn} \vec{N}_{mn}^+\} \text{ et } \vec{H}_s = -\frac{ik}{\omega\mu} \sum_{m,n} \{b_{mn} \vec{M}_{mn}^+ + a_{mn} \vec{N}_{mn}^+\} \quad (\text{I.55})$$

où la fonction de Bessel impliquée est $h_n^+(\rho)$.

- Champ dans le cœur

$$\vec{E}_c = \sum_{m,n} \{c_{mn} \vec{M}_{mn} + d_{mn} \vec{N}_{mn}\} \text{ et } \vec{H}_c = -\frac{ik_1}{\omega\mu_1} \sum_{m,n} \{d_{mn} \vec{M}_{mn} + c_{mn} \vec{N}_{mn}\} \quad (\text{I.56})$$

où la fonction de Bessel impliquée est $j_n(\rho_1)$ avec $\rho_1=k_1r$.

La coquille (milieu 2) ne contenant pas l'origine O, aucune restriction de régularité sur la fonction radiale ne s'applique, à la différence du cœur. Les champs électrique et magnétique dans ce milieu se développent a priori sur l'ensemble des HSV linéairement indépendantes spécifiques à ce milieu. Les champs électrique et magnétique dans la coquille ont donc pour

expressions générales (l'indice supérieur « y » spécifie que les fonctions de Bessel $y_n(k_2r)$ interviennent dans les HSV).

$$\vec{E}_{coq} = \sum_{m,n} \left\{ u_{mn} \vec{M}_{mn} + v_{mn} \vec{N}_{mn} + w_{mn} \vec{M}_{mn}^y + x_{mn} \vec{N}_{mn}^y \right\} \quad (I.57)$$

$$\text{et } \vec{H}_{coq} = -\frac{ik_2}{\omega\mu_2} \sum_{m,n} \left\{ v_{mn} \vec{M}_{mn} + u_{mn} \vec{N}_{mn} + x_{mn} \vec{M}_{mn}^y + w_{mn} \vec{N}_{mn}^y \right\}$$

Les fonctions de Bessel impliquées ici sont $j_n(\rho_2)$ et $y_n(\rho_2)$ avec $\rho_2=k_2r$.

A cause de la symétrie sphérique, il y a découplage des relations de continuité relativement aux couples d'indices (m, n). Pour un couple donné (m, n) on obtient, en appliquant les conditions de continuité des composantes tangentielles des champs \vec{E} et \vec{H} aux deux interfaces, huit équations linéaires dépendant des huit inconnues {a, b, c, d, u, v, w, x} et impliquant les deux coefficients de l'onde incidente {e, f} de mêmes indices (m, n). La résolution de ce système conduit, comme dans la théorie de Mie standard, à de simples relations de proportionnalité entre, d'une part, les inconnues {a, c, u, w} et e, et, d'autre part, les inconnues {b, d, v, x} et f, les huit coefficients de proportionnalité ne dépendant que de la valeur de n. Les expressions analytiques de ces coefficients sont évidemment différentes –et bien plus complexes- que celles des coefficients (appelés coefficients de Lorenz-Mie) de la théorie de Mie standard.

Dans le cas d'une sphère multicouches (à fortiori un système cœur-coquille), les expressions des sections efficaces de diffusion, d'extinction (et donc d'absorption) en fonction des coefficients { a_{mn} , b_{mn} } du développement de l'onde diffusée sont identiques à celles de la théorie de Mie standard [évidemment pour une onde incidente donnée (vecteur d'onde, polarisation) et un trièdre cartésien orienté identiquement relativement à la polarisation de l'onde incidente].

Pour une onde plane incidente [dont le développement est donné par l'équation (I.54)], les sections efficaces s'expriment sous la forme générale suivante (expressions valables quelle que soit l'orientation du trièdre cartésien de référence) :

$$\sigma_{diff} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{m,n} \left\{ |a'_{mn}|^2 + |b'_{mn}|^2 \right\} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{m,n} \left\{ |\alpha_n|^2 |e'_{mn}|^2 + |\beta_n|^2 |f'_{mn}|^2 \right\} \quad (I.58)$$

$$\sigma_{ext} = -\frac{4\pi}{k^2} \sum_{m,n} \text{Re} \left\{ a'_{mn} e'^*_{mn} + b'_{mn} f'^*_{mn} \right\} = -\frac{4\pi}{k^2} \sum_{m,n} \left[\text{Re}(\alpha_n) |e'_{mn}|^2 + \text{Re}(\beta_n) |f'_{mn}|^2 \right] \quad (I.59)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{diff} \quad (I.60)$$

où $x'_{mn} = x_{mn} / |E_0|$ (quantités sans dimensions). E_0 est l'amplitude complexe de l'onde plane.

α_n et β_n sont les coefficients de proportionnalité définis par $a_{mn} = \alpha_n e_{mn}$ et $b_{mn} = \beta_n f_{mn}$.

Il est à noter que dans la limite des très petites tailles, on peut se placer dans l'approximation quasistatique et en partant des équations de Laplace, obtenir l'expression exacte de la section efficace d'extinction (=absorption) qui s'écrit sous la forme :

$$\sigma_{ext} = \frac{8\pi^2}{\lambda} \varepsilon_m^{1/2} \text{Im} \frac{R_2^3 \left[R_1^3 (\varepsilon_m + 2\varepsilon_s)(\varepsilon_s - \varepsilon_c) + R_2^3 (\varepsilon_c + 2\varepsilon_s)(\varepsilon_m - \varepsilon_s) \right]}{2R_1^3 (\varepsilon_m - \varepsilon_s)(\varepsilon_c - \varepsilon_s) - R_2^3 (\varepsilon_s + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_s)} \quad (\text{I.61})$$

c. Cas d'un ensemble de N sphères homogènes (indices j , $j=1$ à N)

Pour chaque sphère $n^o j$ on associe un repère cartésien dont l'origine est le centre O_j de la sphère, le trièdre direct (axes x , y , z) pouvant être pris d'orientation quelconque. Par souci de simplification de la présentation on supposera que les N repères cartésiens se déduisent l'un de l'autre par une simple translation (vecteurs d_{ij}).

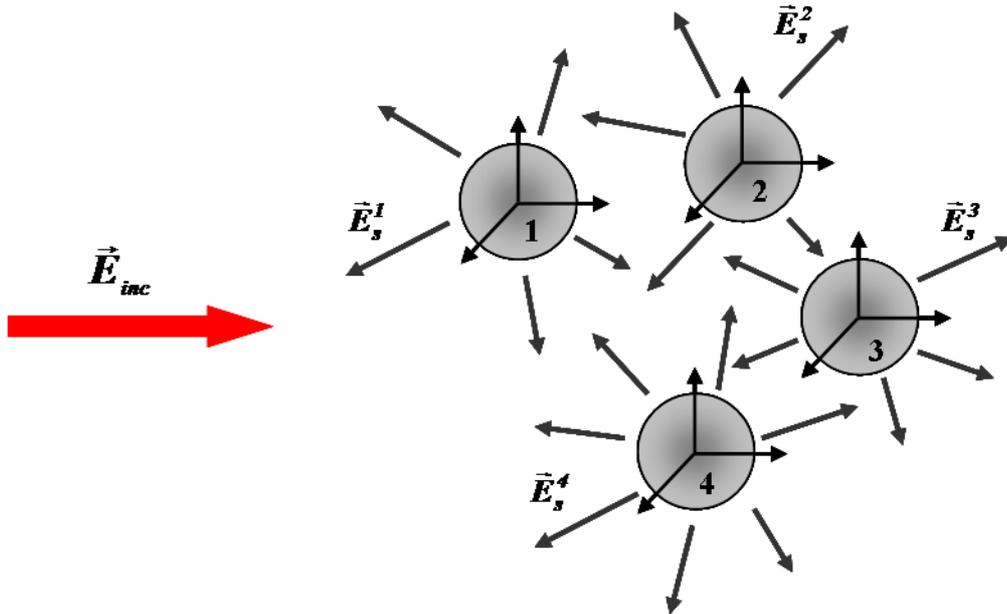


Figure I.20 : Schéma représentant l'excitation d'un ensemble de sphères irradiées par une onde plane incidente.

Relativement à chacun des N repères cartésiens, les différentes HSV qui seront impliquées dans le problème, et qui sont identiques à celles introduites dans la théorie de Mie standard, sont de la forme :

$$\vec{M}_{mn}(O_j, k), \vec{N}_{mn}(O_j, k), \vec{M}_{mn}(O_j, k_j), \vec{N}_{mn}(O_j, k_j), \vec{M}_{mn}^+(O_j, k), \vec{N}_{mn}^+(O_j, k)$$

Chapitre I

où entre parenthèses sont spécifiés tout d'abord le centre du trièdre de référence définissant les HSV et ensuite le vecteur d'onde dans le milieu homogène considéré (matériau j ou matrice), vecteur d'onde (réel ou complexe) qui intervient dans les fonctions radiales.

Champ total dans la matrice :

$$\vec{E}_m = \vec{E}_i + \sum_{j=1}^N \vec{E}_s^{(j)} \text{ et } \vec{H}_m = \vec{H}_i + \sum_{j=1}^N \vec{H}_s^{(j)} \quad (\text{I.62})$$

où $\{\vec{E}_s^{(j)}, \vec{H}_s^{(j)}\}$ est le champ électromagnétique diffusé correspondant à la sphère n° j

Champ interne dans la sphère n° j :

$$\vec{E}_c^{(j)} \text{ et } \vec{H}_c^{(j)} \quad (\text{I.63})$$

Les champs diffusés $\{\vec{E}_s^{(j)}, \vec{H}_s^{(j)}\}$ et internes $\{\vec{E}_c^{(j)}, \vec{H}_c^{(j)}\}$ sont développés sur les six HSV possibles associées au repère cartésien lié à la sphère n° j. Compte tenu des conditions aux limites (régularité des champs internes et ondes sortantes pour les champs diffusés) les expressions des développements sont formellement identiques à celles écrites précédemment (équations (I.55) et (I.56)).

Examinons maintenant la troisième étape, c'est-à-dire la prise en compte des relations de continuité des composantes tangentielles des champs (totaux) aux N interfaces sphériques. Considérons par exemple l'interface sphérique n° j. Les champs électrique et magnétique dans la matrice s'écrivent :

$$\vec{E}_m = \left[\vec{E}_i + \sum_{i=1, i \neq j}^N \vec{E}_s^{(i)} \right] + \vec{E}_s^{(j)} \text{ et } \vec{H}_m = \left[\vec{H}_i + \sum_{i=1, i \neq j}^N \vec{H}_s^{(i)} \right] + \vec{H}_s^{(j)} \quad (\text{I.64})$$

Formellement, le problème est donc similaire à celui correspondant à la théorie de Mie standard, à la différence que le champ incident exciteur, relativement à la sphère n° j, est la somme du champ exciteur appliqué (onde plane polarisée) et des champs diffusés associés aux N-1 sphères d'indices $i \neq j$. Outre cette analogie –qualitative- formelle, le formalisme de Mie standard (en particulier les coefficients de Lorenz-Mie, c'est-à-dire les coefficients de proportionnalité entre, d'une part les coefficients du développement de l'onde diffusée, et d'autre part ceux de l'onde incidente), est applicable directement si le champ électromagnétique incident effectif qui est de la forme :

$$\vec{E}_{eff}^{(j)} = \left[\vec{E}_i + \sum_{i=1, i \neq j}^N \vec{E}_s^{(i)} \right] \text{ et } \vec{H}_{eff}^{(j)} = \left[\vec{H}_i + \sum_{i=1, i \neq j}^N \vec{H}_s^{(i)} \right] \quad (\text{I.65})$$

peut être développé en fonction des HSV $\bar{\mathbf{M}}_{mn}(\mathbf{O}_j, \mathbf{k}), \bar{\mathbf{N}}_{mn}(\mathbf{O}_j, \mathbf{k})$ définies relativement au repère cartésien lié à la sphère n° j. Cette possibilité est évidente en ce qui concerne le champ incident $\{\bar{\mathbf{E}}_i, \bar{\mathbf{H}}_i\}$, puisque, lorsqu'on passe d'un repère cartésien à l'autre (simple translation), les diverses expressions de onde plane incidente diffèrent par un simple facteur de phase de module unité $e^{i\bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\mathbf{d}}_{ij}}$. En ce qui concerne les champs diffusés par les (N-1) autres sphères ($i \neq j$), des lois de transformation, au sujet desquelles a été consacrée une abondante littérature, existent (théorèmes d'addition des HSV). En particulier, ces lois de transformation permettent d'exprimer toute HSV sortante (impliquant des fonctions de Hankel de 1^{ère} espèce h_n^+) d'un centre O_i en fonction des HSV régulières (impliquant les fonctions de Bessel régulières j_n) associées à un repère cartésien de centre différent O_j , au voisinage de ce second centre (spécifiquement, dans la sphère de centre O_j et de rayon $|\mathbf{d}_{ij}|$). Nous ne détaillerons pas ces lois de transformation, mais indiquons uniquement les formules utiles pour la discussion, à savoir :

$$\bar{\mathbf{M}}_{m'n'}^+(\mathbf{O}_i, \mathbf{k}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left\{ A_{m',n'}^{m,n} \bar{\mathbf{M}}_{mn}(\mathbf{O}_j, \mathbf{k}) + B_{m',n'}^{m,n} \bar{\mathbf{N}}_{mn}(\mathbf{O}_j, \mathbf{k}) \right\} \quad (\text{I.66})$$

$$\bar{\mathbf{N}}_{m'n'}^+(\mathbf{O}_i, \mathbf{k}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left\{ B_{m',n'}^{m,n} \bar{\mathbf{M}}_{mn}(\mathbf{O}_j, \mathbf{k}) + A_{m',n'}^{m,n} \bar{\mathbf{N}}_{mn}(\mathbf{O}_j, \mathbf{k}) \right\} \quad (\text{I.67})$$

Les quatre relations de continuité à la surface de la sphère n° j conduisent, pour chaque couple d'indices (n, m), à un système de quatre équations linéaires à quatre inconnues (les coefficients a, b, c et d d'indices (n, m) correspondant à la sphère n° j), formellement identique à celui obtenu dans la théorie de Mie standard. Cependant les coefficients $e_{mn}^{eff,(j)}$ et $f_{mn}^{eff,(j)}$ de l'onde incidente effective (relativement à la sphère n° j) dépendent de tous les coefficients $\{a_{m',n'}^{(i)}, b_{m',n'}^{(i)}\}$ des développements des champs diffusés par les (N-1) autres sphères d'indices $i \neq j$. Le problème ne peut donc être résolu que de façon auto-cohérente, en limitant le nombre des valeurs de n dans les développements multipolaires des champs ($n=1$ à n_{\max}), via des techniques matricielles ou des techniques de résolution itératives. Pratiquement la taille T du système d'équations linéaires à résoudre est : $T = 2N \sum_{n=1}^{n_{\max}} (2n + 1)$.

La résolution est, en général, (très) difficile, d'une part à cause de « problèmes numériques » lors de l'évaluation des très nombreux coefficients A et B à calculer, d'autre part à cause du très grand nombre d'ordres multipolaires à retenir dans les développements

des champs lorsque les sphères sont proches (très grande valeur de n_{\max}). Pour de tels systèmes, il est toujours impératif de s'assurer que la convergence est atteinte (ce qui n'est pas toujours le cas), en vérifiant en particulier que les observables physiques ne dépendent pas de la valeur maximale n_{\max} choisie.

Signalons cependant que, dans le cas d'un système de deux sphères, la symétrie axiale conduit, en choisissant l'axe z des trièdres le long de l'axe joignant les centres des deux sphères, à un découplage du système d'équations relativement à la valeur de m , ce qui permet d'alléger le volume de calcul et d'obtenir une meilleure précision.

Enfin indiquons que, dans le cas d'un système multi-sphères, les expressions des sections efficaces sont plus complexes à cause de la perte de la symétrie sphérique et de l'implication de plusieurs centres de diffusion. En particulier l'expression de la section efficace de diffusion totale n'est pas la somme des sections efficaces individuelles (exprimées, respectivement, en fonction des seuls coefficients de l'onde diffusée de la sphère n° j) à cause des effets d'interférences entre les N champs diffusés (relations de phase spécifiques, en relation avec la géométrie du système multi-sphères).

IV.2 - Etude théorique de deux sphères d'or en interaction : influence de la distance interparticule

Si l'on considère la réponse optique de deux nanoparticules d'or en interaction de diamètre $D = 100$ nm et séparées par une distance $d = 4$ nm, on peut mettre en évidence deux polarisations extrêmes, correspondant à un écart maximal entre leurs spectres d'extinction respectifs. Pour expliquer ce phénomène on s'appuiera sur un schéma simple des nanoparticules, où la distribution de charge induite dans chaque nanoparticule est de nature dipolaire (cf. Figure I.21) :

- Dans le cas d'une polarisation transverse, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe du doublet, on constate que la réponse optique est très proche de celle d'une sphère d'or seule (Figure I.21 a)). Ceci s'explique par le fait que, dans cette configuration, le couplage entre les charges induites de surface est très faible.

- Dans le cas d'une polarisation longitudinale, c'est-à-dire suivant l'axe du doublet, l'accumulation des charges de surface en regard de signe contraire va induire un effet d'exaltation du champ à l'interface des deux nanoparticules. Dans ce cas, on est en présence de deux oscillateurs harmoniques fortement couplés. La fréquence propre de chaque oscillateur est déplacée vers le rouge car la force de rappel due au fond ionique est contrebalancée par la force exercée par le dipôle constitué par la particule voisine. Par

conséquent, ceci va se traduire par un décalage vers le rouge du pic de la RPS dans le spectre d'extinction. Lorsque la distance interparticule d est suffisamment faible, il y a émergence de modes multipolaires aux plus petites longueurs d'onde (comme le mode quadrupolaire apparaissant vers 640 nm sur la Figure I.21 b).

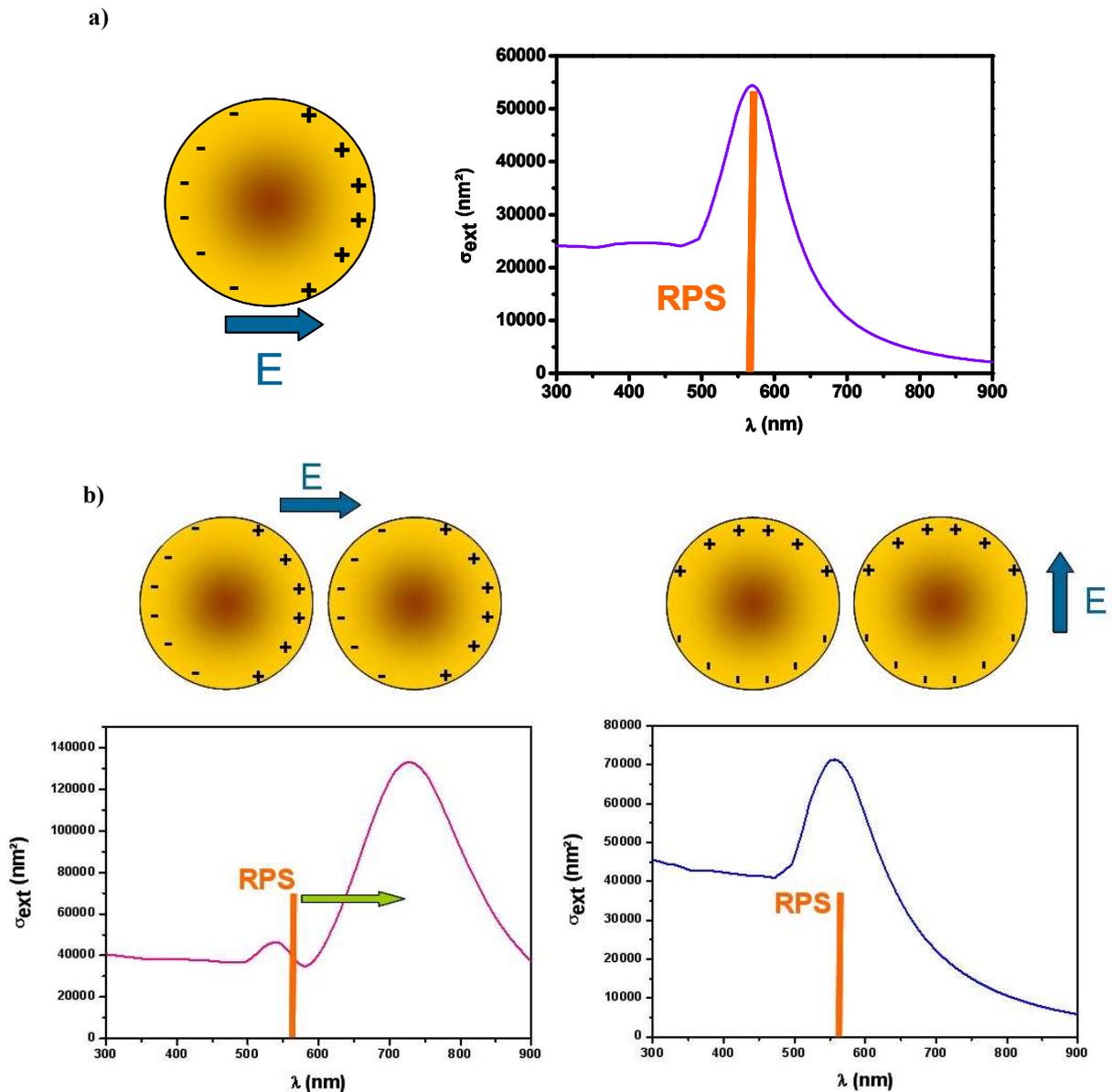


Figure I.21 : a) Spectre d'extinction d'une nanoparticule unique d'or de 100 nm de diamètre plongée dans une matrice d'indice 1.33. La Résonance Plasmon de Surface (RPS) est située vers 570 nm.

b) Spectres d'extinction d'un dimère de nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre séparées par une distance de 4 nm et plongées dans une matrice d'indice 1.33 dans le cas d'une polarisation longitudinale (gauche) et dans le cas d'une polarisation transverse (droite).

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la distance interparticule sur les spectres optiques théoriques. On considère deux nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre, entourées par une matrice diélectrique d'indice $n=1,33$ et dont la distance interparticule d est variable. On ne s'intéresse qu'à l'allure des spectres correspondant aux deux polarisations

extrêmes, à savoir parallèle et perpendiculaire à l'axe principal du doublet. Comme l'illustre la Figure I.22, dans le cas d'une polarisation transverse, l'évolution de la distance interparticule n'a quasiment aucune influence sur l'allure du spectre et, comme il a déjà été dit, le spectre optique est très proche de celui d'une nanoparticule individuelle. Dans le cas d'une polarisation longitudinale, on constate que lorsque la distance interparticule est très grande, l'effet du couplage plasmonique entre les deux nanoparticules du doublet est très faible (spectre qualitativement identique à celui d'une particule unique, à un facteur d'amplitude près). Lorsque la distance interparticule diminue, le pic dipolaire de la résonance est décalé vers le rouge et devient plus intense. De plus des pics multipolaires apparaissent à des longueurs d'onde plus petites. En effet, l'interaction dans le cas où le champ électrique est le long de l'axe interparticule est une interaction électrostatique dipôle-dipôle qui sera d'autant plus intense que les nanoparticules seront proches.

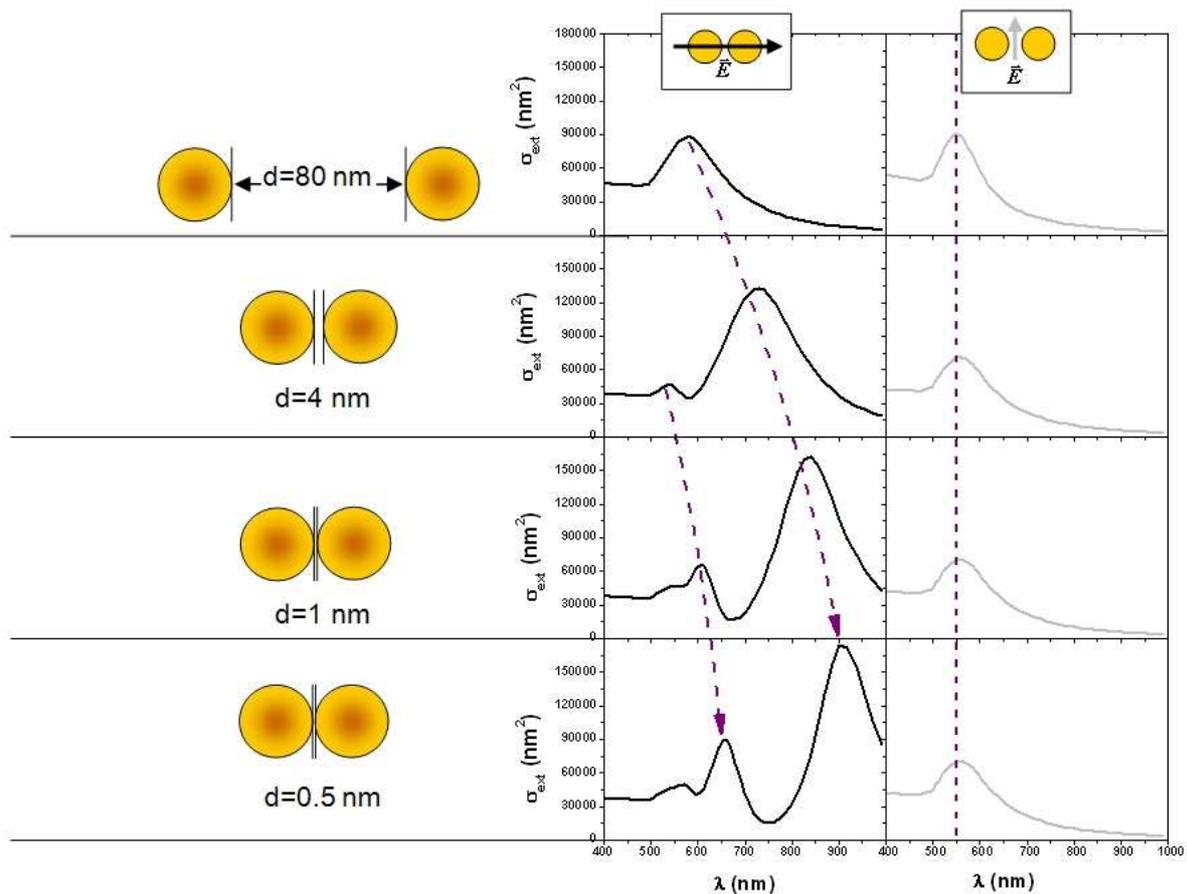


Figure I.22 : Evolution de la section efficace d'extinction d'un dimère constitué de deux nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre plongées dans une matrice d'indice $n=1,33$ et séparées par une distance de 80, 4, 1 et 0,5 nm de haut en bas. Les courbes noires correspondent à la polarisation longitudinale et les courbes grises à la polarisation transverse.

Les effets de distance qui ont été évoqués dans le paragraphe ci-dessus peuvent s'expliquer par un modèle général qui permet une interprétation fine de la réponse optique de deux

nanoparticules en interaction et qui justifie l'apparition des pics de résonance supplémentaires dus aux ordres multipolaires dans les spectres avec une polarisation longitudinale du champ. Il s'agit du modèle d'hybridation développé par Nordlander et al.^{25, 26}. Il part du principe que dans une nanostructure complexe, les modes propres plasmons peuvent être obtenus comme le couplage des modes plasmons des sous-structures. Ce modèle est semblable à celui représentant la formation d'une molécule à partir de deux atomes individuels.

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que de nombreuses méthodes ont été développées afin de modéliser la réponse optique de nano-objets variés. Le travail va alors consister à savoir utiliser la bonne méthode en fonction de l'objet étudié. Ainsi, dans le cas de nanoparticules métalliques sphériques seules, l'approximation quasistatique pour les petites tailles reflète assez bien la réalité, mais il sera nécessaire d'utiliser la théorie de Mie, dès lors que les dimensions de la nanoparticule ne sont plus négligeables devant la longueur d'onde. Ces méthodes permettent en outre l'étude d'objets légèrement plus complexes tels que les ellipsoïdes ou les systèmes cœur-coquille. Si l'on considère deux nanoparticules sphériques en interaction, des modes multipolaires vont apparaître dans la réponse optique et ceci est bien représenté par la théorie de Mie généralisée. Enfin, pour des formes plus exotiques, des approches numériques sont à envisager telles que la méthode DDA ou encore la méthode FDTD.

Références

- 1 N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (International Edition, Saunders College, Philadelphia, 1976).
- 2 E. Cottancin, M. Broyer, J. Lermé, et al., in *Handbook of Nanophysics*, edited by K. D. Sattler (Taylor & Francis CRC Press, 2010), Vol. Nanoelectronics and Nanophotonics, p. 24.
- 3 P. Drude, *Zur Elektronentheorie der Metalle*, *Annalen der Physik* **306**, 566 (1900).
- 4 C. Kittel, *Physique de l'état solide, 7ème édition* (Dunod, Paris, 1998).
- 5 M. Fox, *Optical Properties of Solids* (Oxford University Press, New York, 2001).
- 6 P. B. Johnson and R. W. Christy, *Optical constants of the noble metals*, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
- 7 E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids* (Academic Press, New York, 1985-1991).
- 8 U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, 1995).
- 9 U. Kreibig and L. Genzel, *Optical absorption of small metallic particles*, *Surf. Science* **156**, 678 (1985).
- 10 S. Marhaba, Thèse de doctorat, *Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques*, Université Claude Bernard Lyon 1, (2008)
- 11 S. Berthier, *Optique des milieux composites* (Polytechnica, Paris, 1993).

- ¹² H. Baida, P. Billaud, S. Marhaba, et al., *Quantitative Determination of the Size Dependence of Surface Plasmon Resonance Damping in Single Ag@SiO₂ Nanoparticles*, *Nano Letters* **9**, 3463–3469 (2009).
- ¹³ J. Lermé, H. Baida, C. Bonnet, et al., *Size Dependence of the Surface Plasmon Resonance Damping in Metal Nanospheres*, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 2922 (2010).
- ¹⁴ K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, et al., *The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape and dielectric Environment*, *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 668 (2003).
- ¹⁵ G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908).
- ¹⁶ E. M. Purcell and C. R. Pennypacker, *Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains*, *The Astrophysical Journal* **186**, 705 (1973).
- ¹⁷ B. T. Draine, *Scattering by Interstellar Dust Grains. I. Optical and Ultraviolet*, *The Astrophysical Journal* **598**, 1017 (2003).
- ¹⁸ P. J. Flatau, G. L. Stephens, and B. T. Draine, *Radiative properties of visible and subvisible Cirrus: Scattering on hexagonal ice crystals*, *FIRE Science Results*, 75 (1988).
- ¹⁹ S. G. O'Brien and G. H. Goedecke, *Scattering of millimeter waves by snow crystals and equivalent homogeneous symmetric particles*, *Appl. Opt.* **27**, 2439 (1988).
- ²⁰ D. Keller and C. Bustamante, *Theory of the interaction of light with large inhomogeneous molecular aggregates. I. Absorption*, *Journal of Chemical Physics* **84**, 2961 (1986).
- ²¹ B. T. Draine and P. J. Flatau, *Discrete-dipole approximation for scattering calculations*, *J. Opt. Soc. Am. A* **11**, 1491 (1994).

Chapitre I

- ²² B. T. Draine and J. Goodman, *Beyond Clausius-Mossotti : Wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation*, The Astrophysical Journal **405**, 685 (1993).
- ²³ B. T. Draine and P. J. Flatau, (<http://arxiv.org/abs/0809.0338>, 2008).
- ²⁴ R. Fuchs, *Theory of the optical properties of ionic crystal cubes*, Physical Review B **11**, 1732 (1975).
- ²⁵ P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, et al., *Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers*, Nano Letters **4**, 899 (2004).
- ²⁶ E. Prodan and P. Nordlander, *Plasmon hybridization in spherical nanoparticles*, The Journal of Chemical Physics **120**, 5444 (2004).

Chapitre II

Chapitre II. La Spectroscopie à Modulation Spatiale en corrélation avec la Microscopie Electronique à Transmission

Introduction

Afin de s'affranchir des effets statistiques sur la distribution de taille, de forme ou encore d'environnement, on a développé une méthode de détection optique de nanoparticules uniques : la Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS). Cette technique utilisant une lampe blanche, va nous permettre de remonter à la section efficace d'extinction absolue sur une large bande spectrale de nano-objets variés. Pour connaître plus amplement les propriétés optiques et morphologiques de nano-objets, une corrélation entre la technique de SMS et la Microscopie Electronique à Transmission (MET) a été mise en place. Dans ce chapitre, nous détaillerons tout d'abord le principe du dispositif expérimental et notamment la procédure de calibration permettant, à partir des spectres bruts expérimentaux, de remonter à la section efficace d'extinction absolue des nanoparticules considérées. Nous nous intéresserons ensuite à la corrélation entre la SMS et la MET qui permet d'associer à chaque spectre d'extinction l'image de la nanoparticule en 2 dimensions voire à sa modélisation en 3 dimensions grâce au développement de la tomographie 3D. Enfin, un bref aperçu des échantillons utilisés lors de mon travail de thèse ainsi que des résultats obtenus par chaque méthode de synthèse sera donné.

I. La Spectroscopie à Modulation Spatiale

De nombreuses études ont été menées sur des ensembles de nanoparticules et ont permis par exemple de corréler les propriétés optiques avec la morphologie des agrégats. Par exemple, Palpant et al. ont étudié l'absorption optique d'un ensemble de nanoparticules d'or enrobées dans une matrice d'alumine avec des distributions de taille différentes¹. Ils ont pu montrer que la résonance plasmon des agrégats d'or était atténuée et décalée vers le bleu lorsque leur taille diminue. Néanmoins, les études d'ensembles ne permettent pas de s'affranchir des effets d'inhomogénéité liés à la dispersion en taille et surtout en forme et en environnement des nanoparticules. Ceci induit un élargissement de la réponse optique qui peut être évité dans le cas de l'étude d'objets uniques.

Des expériences ont été mises en place ces dernières années afin d'effectuer l'étude de nanoparticules uniques, que ce soit en champ proche par l'intermédiaire de pointes ou en champ lointain^{2, 3}. Dans le premier cas, l'interprétation des résultats expérimentaux est très délicate puisqu'il faut tenir compte de l'effet de la pointe sur la structure du champ électromagnétique local, effet qui est difficile à estimer et à déconvoluer de la réponse de l'objet étudié⁴. Dans le cas d'expériences en champ lointain, il est possible de détecter la diffusion pour des nanoparticules suffisamment grosses mais cela ne permet pas l'obtention de mesures absolues⁵. En revanche, les équipes « Agrégats et nanostructures » et « FemtoNanoOptics » du Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire ont développé en collaboration une technique de mesure qui permet l'obtention de la section efficace d'extinction absolue d'une nanoparticule unique⁶. Il s'agit de la Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS). Dans la suite, nous allons tout d'abord présenter le principe de cette technique ainsi que le dispositif expérimental utilisé. Puis nous détaillerons les étapes qui mènent à l'obtention de la section efficace d'extinction absolue d'une nanoparticule à savoir sa détection sur l'échantillon ainsi que la calibration du signal expérimental. Nous rendrons compte également de l'intérêt d'effectuer des mesures en lumière polarisée notamment pour l'étude d'objets ellipsoïdaux ou dans le cadre de deux nanoparticules en interaction. Enfin, nous discuterons des limites de la détection du montage optique ainsi que de l'effet de divers paramètres expérimentaux sur la réponse optique.

I.1 - Principe

La Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS) est basée sur la détection de l'extinction de la lumière par une nanoparticule dans une configuration de mesure en transmission⁶⁻⁸. Comme les mesures sont effectuées en champ clair et que l'extinction d'une nanoparticule unique est très faible, celle-ci peut même se confondre avec le bruit global d'émission de la source de lumière. En effet, si on note ΔP_{ext} la fraction de puissance extraite du spot lumineux du fait de l'extinction de la nanoparticule et P_{inc} la puissance incidente moyenne au niveau du photodétecteur, alors les variations relatives de puissance transmise sont de l'ordre de $\Delta P_{ext} / P_{inc} \approx 10^{-3} - 10^{-5}$ pour des nanoparticules d'or de diamètre allant de 10 à 40 nm. Afin de pallier ce problème, on peut moduler le signal à mesurer afin que seule la composante du bruit à la fréquence de modulation intervienne et qu'une sélection en phase soit effectuée. Pour cela, on peut déplacer périodiquement, à une fréquence f , la position de l'échantillon suivant un axe dans le plan (x,y) à travers le faisceau lumineux focalisé à la limite de

diffraction (cf. Figure II.1), entraînant de ce fait une modulation de la puissance transmise en fonction du temps (cf. Figure II.2). L'échantillon consiste en une grille de MET recouverte d'un film sur lequel les nanoparticules ont été déposées par spin-coating. S'il est suffisamment dilué (~ 1 nanoparticule/ μm^2), on pourra sonder un seul objet à la fois.

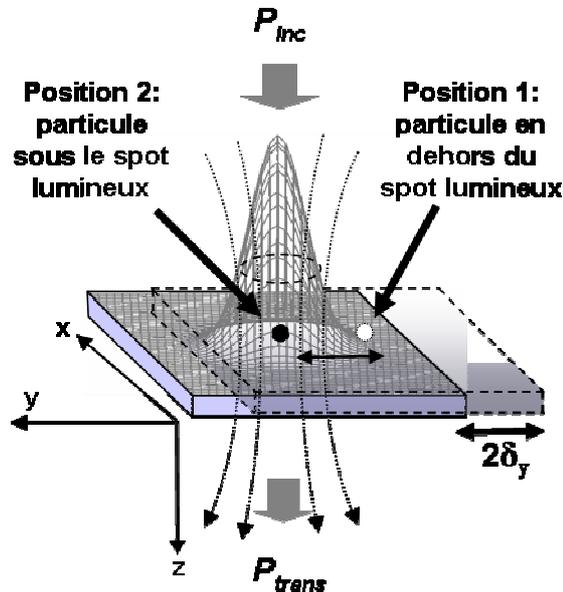


Figure II.1 : Principe de la technique SMS : une lumière incidente de puissance P_{inc} est focalisée près de la limite de diffraction dans le plan de l'échantillon. La modulation spatiale de la particule induit une modulation de la lumière transmise de puissance P_{trans} détectée avec un système de détection synchrone en phase avec la modulation de l'échantillon.

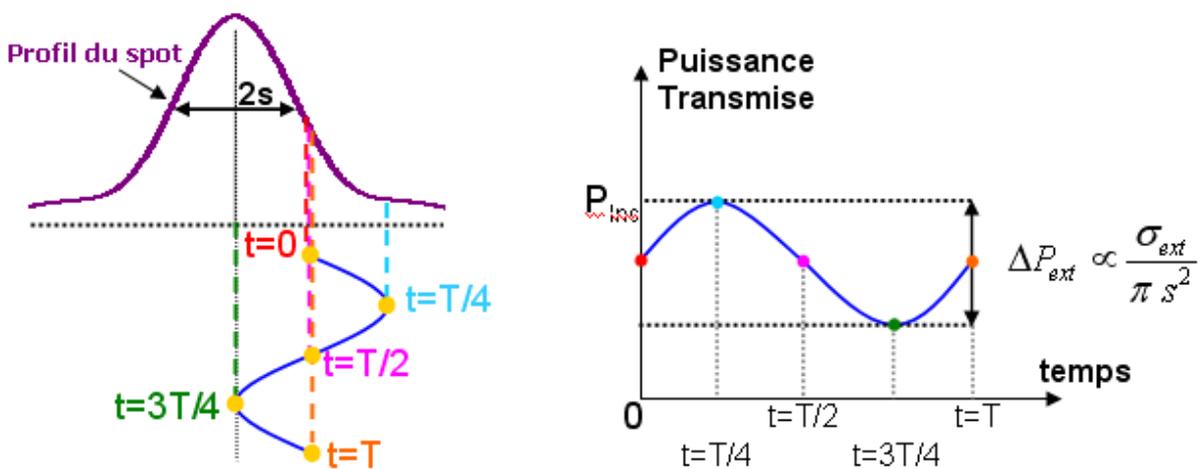


Figure II.2 : Principe de la modulation spatiale : la nanoparticule se déplace périodiquement sous le spot lumineux. Cela induit une modulation de la puissance transmise en fonction du temps qui est proportionnelle à la section efficace d'extinction absolue de la nanoparticule.

On va donc pouvoir mesurer la différence de transmission entre l'instant où la particule, considérée comme ponctuelle par rapport au spot lumineux (approximation locale), est située sous le faisceau et celui où elle est en dehors du faisceau. On obtient alors la section efficace d'extinction absolue en soustrayant la puissance incidente P_{inc} et la puissance transmise P_{trans} étant donné que ces grandeurs sont reliées par la formule suivante :

$$\Delta P = P_{trans} - P_{inc} = -\sigma_{ext} I(x_0, y_0) \quad (\text{II.1})$$

où $I(x_0, y_0)$ est l'intensité de la lumière à la position (x_0, y_0) .

Si la position de la nanoparticule est modulée à une fréquence f dans la direction (Oy) avec une amplitude crête à crête δ_y alors :

$$y(t) = y_0 + \delta_y \sin(2\pi f t) \quad (\text{II.2})$$

Et la puissance transmise peut s'écrire sous la forme :

$$P_{trans} = P_{inc} - \sigma_{ext} I(x_0, y_0 + \delta_y \sin(2\pi f t)) \quad (\text{II.3})$$

Lorsque l'amplitude de modulation δ_y est très faible par rapport au diamètre du spot lumineux, la différence de puissance ΔP peut être développée jusqu'au deuxième ordre sous la forme :

$$\begin{aligned} \Delta P \approx & -\sigma_{ext} \left(I(x_0, y_0) + \frac{1}{4} \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \Big|_{(x_0, y_0)} \delta_y^2 \right) - \sigma_{ext} \frac{\partial I}{\partial y} \Big|_{(x_0, y_0)} \delta_y \sin(2\pi f t) \\ & + \frac{1}{4} \sigma_{ext} \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \Big|_{(x_0, y_0)} \delta_y^2 \cos[2\pi(2f)t] \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

Cette formule montre que la variation de transmission ΔP aura des composantes à la fréquence de modulation f ainsi qu'à chacune des harmoniques (si l'on augmente l'ordre du développement limité). On constate que la variation de transmission à la fréquence f est proportionnelle à la dérivée première du profil d'intensité du faisceau incident par rapport à la position moyenne (x_0, y_0) de l'échantillon et la composante à la fréquence double $2f$ est proportionnelle à la dérivée seconde. L'allure des signaux de modulation à la fréquence f et $2f$ obtenus à partir d'un profil de spot gaussien dans le cas d'une modulation suivant l'axe (Oy) est schématisée dans la Figure II.3.

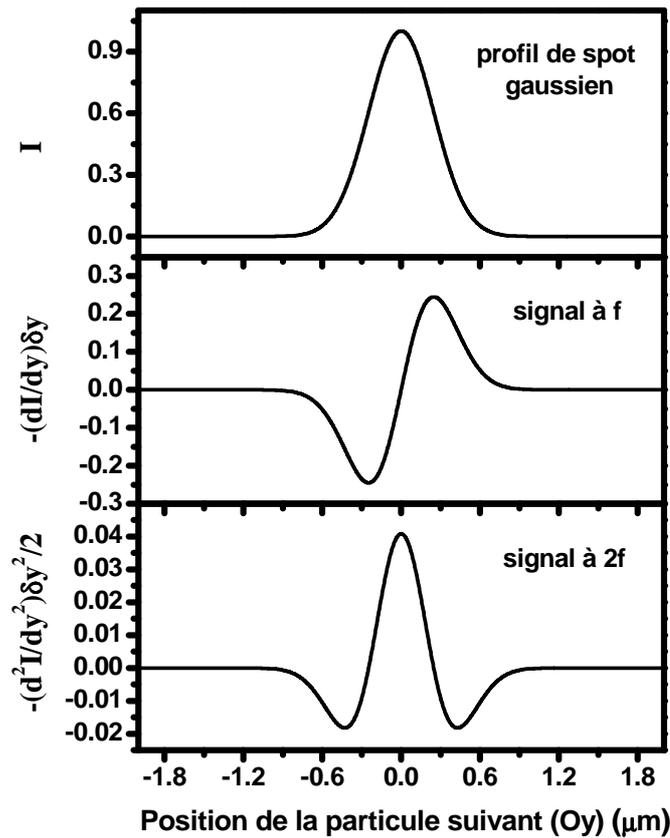


Figure II.3 : Allures du profil de spot gaussien en faisant une coupe selon l'axe (Oy) du faisceau de lumière blanche (haut), du signal de modulation à la fréquence f (milieu) et du signal de modulation à la fréquence $2f$ (bas).

Dans le cas où le faisceau est pris de forme gaussienne et où une nanoparticule est placée au centre de ce faisceau en (x_0, y_0) , on constate que le signal à la fréquence f présente deux lobes dans la direction de l'axe (Oy), un négatif et un positif situés à $(x_0, y_0 \pm \frac{\delta y}{2})$ et le signal au niveau de la particule est nul. A la fréquence double $2f$, le signal au niveau de la particule au centre sera au contraire maximal et deux lobes négatifs se forment de part et d'autre de la nanoparticule toujours dans la direction (Oy). On remarque que le signal à la fréquence f est plus intense que celui à la fréquence $2f$ mais la position de la nanoparticule sera donnée avec une plus grande précision (de l'ordre de la centaine de nanomètres) dans le cas de la fréquence double puisque celle-ci correspond exactement au maximum du pic central qui est plus fin que ceux obtenus à f . Les termes d'ordres supérieurs dans le développement limité de la puissance étant de plus en plus faibles au fur et à mesure que l'ordre augmente, on ne s'intéressera qu'à la détection des nanoparticules à la fréquence f ou $2f$.

La modulation de la position de l'échantillon dans le plan focal ainsi que la présence d'une détection synchrone qui va supprimer tout le bruit en dehors de la fine bande de fréquence de

détection vont permettre d'enregistrer le signal de modulation de la puissance transmise à la fréquence f ou à l'une de ses harmoniques comme la fréquence double $2f$. Or, comme on l'a vu avec l'équation (II.4), les amplitudes de ces signaux sont proportionnelles à la section efficace d'extinction absolue d'une nanoparticule. En disposant d'une source couvrant une large bande spectrale telle qu'une lampe blanche, il va alors être possible de remonter au spectre d'extinction absolue d'une nanoparticule unique si la forme du faisceau incident (c'est-à-dire la grandeur I) est parfaitement connue.

I.2 - Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de la Spectroscopie à Modulation Spatiale⁸ développé par l'équipe *Agrégats et Nanostructures* au LASIM et disposé au Centre NanOpTec est représenté sur la Figure II.4.

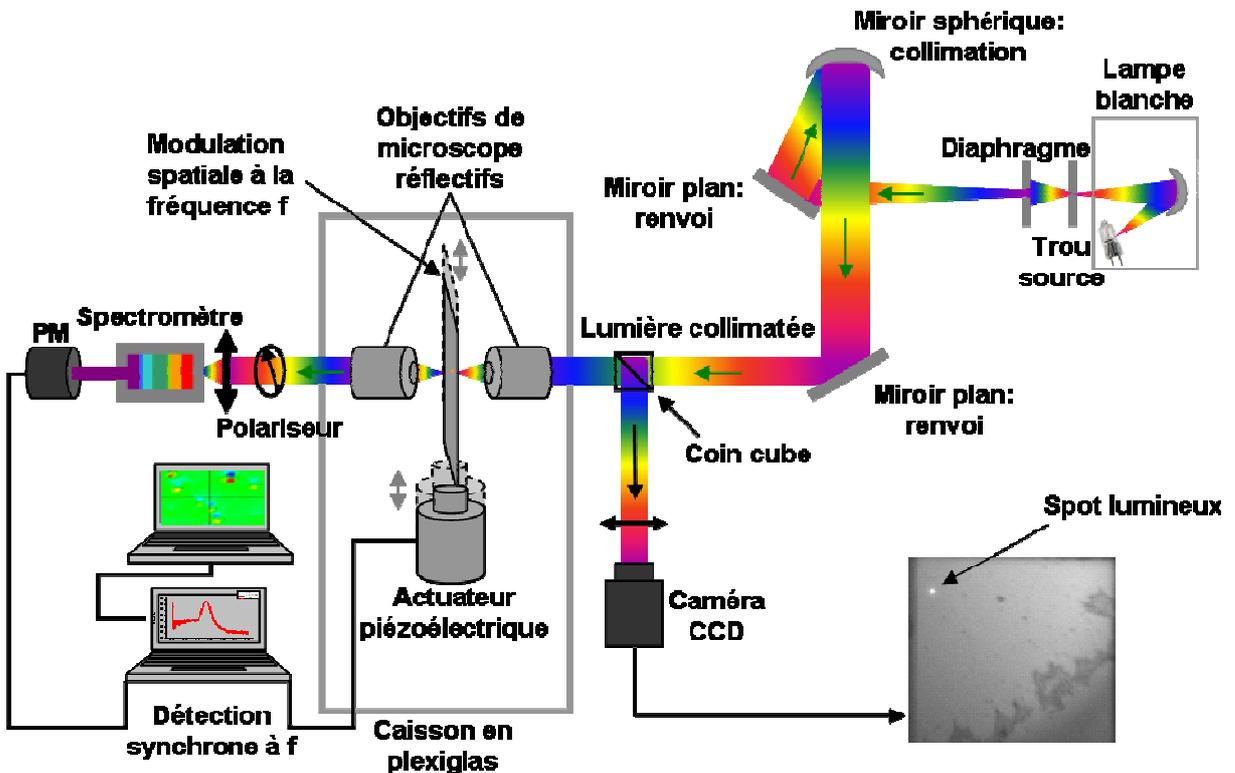


Figure II.4 : Schéma du dispositif expérimental de la SMS.

Ce montage peut être divisé en quatre parties principales :

a. La source lumineuse

La technique de la SMS est très flexible. En effet, de nombreux types de sources lumineuses peuvent être utilisés tels qu'un laser⁶, le filament d'une lampe blanche⁸ ou encore un supercontinuum produit par injection d'un laser dans une fibre optique cristalline⁹. Chacune de ces sources présente des avantages et des inconvénients dont il faut tenir compte

Chapitre II

suivant le type d'échantillons auquel on souhaite s'intéresser. Le laser permet par exemple, de par sa grande puissance lumineuse, de détecter et d'obtenir la réponse optique de très petites nanoparticules⁶. La lampe blanche qui est un corps noir est, quant à elle, moins puissante mais elle permet d'obtenir des spectres large bande de nanoparticules⁷. Enfin, le continuum possède une plus grande puissance que la lampe blanche et une plus large bande spectrale que le laser mais est plus bruité.

Le montage utilisé est composé d'une lampe blanche quartz-tungstène-halogène (QTH) de chez ORIEL associée à une alimentation d'une grande stabilité. Le filament tungstène de la lampe permet de couvrir une bande spectrale allant de 300 à un millier de nanomètres et centrée sur 550 nm. L'image du filament est formée sur un trou source (pinhole) par l'intermédiaire d'un miroir réflecteur. Le trou source, placé dans le plan image du miroir, est illuminé quasi-uniformément par une petite région du filament de radiance homogène et permet d'obtenir une source lumineuse quasi-ponctuelle ($\Phi_{\text{pinhole}}=180 \mu\text{m}$).

b. L'optique de focalisation

Le faisceau lumineux émergent du point source va être renvoyé par un premier miroir plan sur un miroir sphérique de focale $f_{\text{miroir}}=1 \text{ m}$ qui va permettre d'obtenir un faisceau collimaté (parallèle). Les miroirs sont tous aluminés ce qui permet de réfléchir la lumière sur une gamme de longueurs d'onde assez vaste (typiquement de 200 nm à 1000 nm). Le faisceau collimaté est ensuite dirigé sur un second miroir plan et arrive au niveau d'un objectif de microscope réflectif de type Cassegrain. Cet objectif permet de focaliser le faisceau sur la surface de l'échantillon près de la limite de diffraction. Il est caractérisé par une ouverture numérique $ON=0,65$ et la taille et la position des miroirs qui le composent permettent de collecter la lumière dans un cône compris entre $\theta_{\text{min}}=15^\circ$ et $\theta_{\text{max}}=40,5^\circ$ (cf. Figure II.5). L'objectif réflectif de focalisation est achromatique ce qui est très utile expérimentalement puisque cela ne nécessite pas de refocaliser le faisceau pour chaque longueur d'onde et donc de modifier le dispositif expérimental pour chaque point de mesure lors de l'enregistrement d'un spectre optique. Cependant, cet objectif réflectif présente des aberrations géométriques intrinsèques mais celles-ci peuvent être prises en compte lors de la calibration au niveau de l'intensité normalisée I^N comme on le verra par la suite.

La lumière incidente est focalisée à la limite de diffraction au niveau de la surface de l'échantillon et est ensuite collectée par un second objectif de microscope réflectif identique au premier et placé dans une configuration telle que les ombres des pattes des miroirs des deux objectifs se superposent.

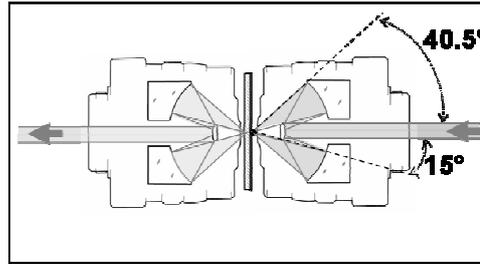


Figure II.5 : Schéma de l'ensemble des deux objectifs de microscope réfléchissants entourant l'échantillon. Seul un cône de lumière compris entre 15° et 40° par rapport à l'axe optique est transmis. Un système de trois pattes métalliques permet de maintenir le petit miroir aligné sur l'axe optique.

L'intensité lumineuse arrivant sur l'échantillon peut-être calculée en convoluant l'image du pinhole (cercle de diamètre $\Phi' = f_{\text{objectif}} * \Phi_{\text{pinhole}} / f_{\text{miroir}} \approx 0,64 \mu\text{m}$) avec la fonction d'étalement du point encore appelée PSF (Point Spread Function en Anglais). La PSF correspond à la réponse impulsionnelle du système optique à une source ponctuelle (comme en traitement du signal). Dans le cas d'un système optique sans aberration, la PSF correspond à la fonction d'Airy, mais dans le cas présent, l'objectif de microscope réfléchissant induit des aberrations géométriques donc la PSF sera plus complexe et nécessitera, comme on le verra dans la partie II.3.b) de ce chapitre, un calcul complet.

c. L'échantillon et la platine piézoélectrique

L'échantillon est fixé sur un porte-échantillon et placé sur une platine de translation piézoélectrique (Physik Instrumente) connectée à des contrôleurs de position de type capacitifs très précis et pilotée par un logiciel Labview. Ainsi, on peut placer la platine en « boucle fermée » et obtenir un positionnement absolu de l'échantillon suivant les trois directions (x, y et z) ainsi qu'une détermination très précise de l'amplitude de modulation. Le déplacement dans le plan (x,y) de l'échantillon, permet de contrôler la position de ce dernier sous le faisceau ainsi que la direction de modulation autour d'une position moyenne (x_0, y_0) et suivant n'importe quel axe de ce plan (généralement prise suivant l'axe y) à une fréquence f de 140 Hz et avec une amplitude δ_y comprise entre 0 et 1 μm . Etant donné que la liberté de déplacement est de 200 μm suivant ces deux directions, il est facilement possible de couvrir toute une case de la grille, sachant que celles-ci sont de 100 μm de côté. Le déplacement en z, c'est-à-dire suivant l'axe optique, permet d'ajuster très précisément la focalisation du faisceau au niveau de l'échantillon.

L'ensemble du dispositif constitué de la platine et des deux objectifs de microscope qui l'entourent est placé dans une enceinte en plexiglas afin d'isoler thermiquement l'échantillon et donc de réduire les dérives spatiales de l'échantillon. En outre une climatisation assure le maintien de la salle contenant le dispositif expérimental à une température constante. Ceci est

essentiel et permet d'effectuer des études optiques sur plusieurs jours avec une dérive de l'échantillon limitée à seulement quelques dixièmes de microns.

d. Le système de détection

Le dispositif expérimental nous permet d'effectuer des mesures optiques en lumière polarisée en introduisant un polariseur entre l'objectif de collection et la lentille d'entrée du spectromètre. En réalité, le cas idéal pour comparer nos mesures expérimentales avec un calcul du type théorie de Mie correspond au cas où le polariseur est situé en amont du système constitué par la platine et les objectifs. Mais on peut montrer par un développement des flux du vecteur de Poynting en sortie de l'échantillon que ce cas et celui où le polariseur est placé après l'échantillon sont quasiment équivalents si certaines conditions sont remplies.

Si l'on néglige la diffusion qui est collectée dans le cône de lumière (entre 15° et 40°) alors la puissance transmise correspond à la puissance incidente à laquelle on soustrait l'extinction. Les conditions pour que les deux positions du polariseur soient équivalentes sont donc les suivantes :

- La source doit être non polarisée c'est-à-dire que l'amplitude du champ suivant toutes les directions doit être la même en moyenne à la sortie de la source.
- Pour deux directions transverses, aucune cohérence temporelle ne doit intervenir à l'échelle du temps d'intégration pour une longueur d'onde donnée.

De par la source utilisée (lampe blanche), les deux premières conditions sont remplies dans notre dispositif expérimental donc il est possible de réaliser les mesures avec le polariseur en arrière de l'échantillon. Cependant, si l'on tient compte de la diffusion qui est collectée dans le cône de lumière, alors la puissance transmise correspond à la puissance incidente à laquelle on soustrait l'absorption et la majeure partie de la diffusion des particules sur le substrat. Dans ce cas, une condition supplémentaire doit être remplie pour que les deux positions du polariseur soient équivalentes : le nano-objet à étudier doit posséder une symétrie axiale par rapport à l'axe du faisceau. Néanmoins, il est possible d'étudier des objets qui ne sont pas forcément symétriques par rapport à l'axe optique. Dans ce cas, l'erreur provient uniquement du flux du vecteur de Poynting faisant intervenir le champ diffusé ce qui ne représente qu'une faible partie du flux total par rapport au terme issu de l'extinction. En effet, la partie de la diffusion collectée entre 15° et 40° étant de l'ordre de quelques pour-cent suivant la taille de l'objet considéré (quasi nulle dans le cas de petites nanoparticules et pouvant atteindre 10% pour des nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre en fonction de la longueur d'onde considérée), l'erreur introduite en plaçant le polariseur après le second objectif de microscope

est faible. On procédera donc ainsi par commodité expérimentale. En effet, dans le cas où le polariseur est placé en amont, le point de focalisation est modifié suivant la polarisation considérée et il est alors nécessaire de réajuster la position de la particule sous le faisceau pour chaque valeur de la polarisation.

La lumière collimatée issue du second objectif de microscope réflectif passe par une lentille de large bande spectrale qui focalise cette lumière au niveau de la fente d'entrée d'un spectromètre TRIAX 190 de Jobin-Yvon avant d'être envoyée sur un photomultiplicateur. Le spectromètre est équipé d'un réseau de diffraction et l'ouverture des fentes d'entrée et de sortie peut être réglée en fonction de la résolution souhaitée.

Enfin, le signal issu du photomultiplicateur est amplifié et envoyé dans un convertisseur courant-tension puis dans une détection synchrone (Stanford Research 830) qui enregistre la composante à la fréquence f via une carte d'acquisition. En choisissant la valeur de l'harmonique n que l'on souhaite au niveau de la détection synchrone, on peut ainsi obtenir les valeurs efficaces des composantes du signal en phase (notée X) ou en quadrature (notée Y) avec la modulation de la platine ($n=1$ pour la fréquence fondamentale f , $n=2$ pour la fréquence double $2f, \dots$). Les résultats obtenus peuvent alors être normalisés par la puissance transmise c'est-à-dire par la valeur du signal continu que l'on notera DC . Si l'amplitude de modulation est très faible devant la taille du spot, le signal DC sera quasiment équivalent à la valeur de la puissance incidente P_{inc} . On obtient à partir de l'équation (II.4) et sachant que $I^N = I/P_{inc}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{X}{DC} \right)_f \approx \sigma_{ext} \frac{\partial I^N}{\partial y} \Big|_{(x_0, y_0)} \\ \left(\frac{X}{DC} \right)_{2f} \approx \frac{1}{4} \sigma_{ext} \frac{\partial^2 I^N}{\partial y^2} \Big|_{(x_0, y_0)} \end{array} \right. \quad (II.5)$$

On ajustera systématiquement la phase sur la détection synchrone de sorte que la composante en quadrature de phase Y soit nulle.

Le rapport signal sur bruit peut être amélioré en augmentant la constante de temps d'intégration τ de la détection synchrone c'est-à-dire en augmentant le temps de pose sur chaque point. La grande stabilité de la lampe blanche QTH permet d'avoir des dérives en intensité lumineuse sur des échelles de temps de l'ordre de τ négligeables.

On remarque que les termes $\left(\frac{X}{DC} \right)_f$ et $\left(\frac{X}{DC} \right)_{2f}$ sont proportionnels à la section efficace d'extinction absolue des nanoparticules considérées. Mais pour pouvoir obtenir ces valeurs, il

est nécessaire de pouvoir au préalable détecter les nanoparticules sur le substrat. Pour cela, on réalise des cartographies de l'échantillon à une longueur d'onde donnée.

I.3 - Mesures d'extinction absolues sur des nano-objets uniques avec une lampe blanche

a. Détection des nanoparticules

a.1 - Réalisation d'une cartographie rapide

Comme l'illustre la Figure II.4, en rétro-éclairant l'échantillon et grâce à un cube séparateur, on peut visualiser directement la case qui se trouve sous le faisceau par l'intermédiaire d'une caméra CCD. Une fois la case choisie, on balaye la position de l'échantillon sous le faisceau sans osciller et à une longueur d'onde donnée tout en enregistrant la transmission en chaque point ce qui nous permet d'obtenir une cartographie rapide comme l'illustre la Figure II.6 a). Celle-ci sera utile par la suite pour faire le changement de repère entre l'optique et la MET (cf. Figure II.16). Une fois que l'on a réalisé une cartographie rapide, on choisit donc une zone de la case sur laquelle on va effectuer une cartographie avec oscillations.

a.2 - Réalisation d'une cartographie avec oscillations

La cartographie avec oscillations permet de détecter les nanoparticules sur la grille. Son principe est très simple : il s'agit de balayer la position de l'échantillon dans le plan focal (x,y) de l'objectif de focalisation point par point avec un pas fixé (généralement 0,2 μm en x et en y pour obtenir une résolution suffisante) tout en faisant osciller la platine suivant un axe donné du plan (x,y) (l'axe (Oy) la plupart du temps) pour chaque point. La cartographie avec oscillation correspond donc à une image du signal normalisé $\left(\frac{X}{DC}\right)_f$ ou $\left(\frac{X}{DC}\right)_{2f}$ pour chaque point d'acquisition (x_i,y_j). Ainsi, la signature d'une nanoparticule se traduit par la présence de deux pics si l'on extrait le signal à la fréquence f (cf. Figure II.7) et de trois pics si l'on a réalisé la cartographie à la fréquence 2f (cf. Figure II.6 b)).

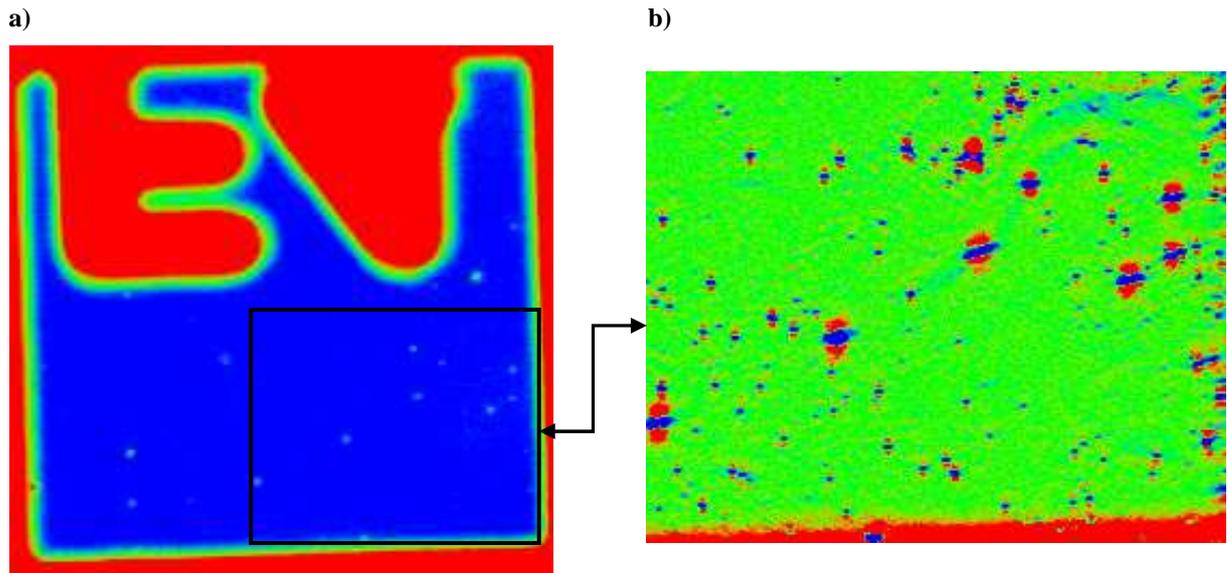


Figure II.6 : a) Cartographie rapide d'une case contenant des doublets de nanoparticules sphériques d'argent de $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ réalisée à $\lambda=410\text{nm}$ avec un pas de $0,5\ \mu\text{m}$ en x et y.

b) Cartographie avec oscillations d'une zone de $53,6\ \mu\text{m} \times 44\ \mu\text{m}$ de la case F4 à la fréquence $2f$ et à $\lambda=410\text{nm}$ avec un pas de $0,2\ \mu\text{m}$ en x et y et une constante de temps $\tau = 300\ \text{ms}$.

On constate sur la cartographie rapide que les points clairs correspondent à des objets très diffusants : ce sont probablement des poussières ou encore des amas de nanoparticules agglomérées. On retrouve d'ailleurs un signal très important sur la cartographie avec oscillation aux mêmes endroits.

Dans l'expérience SMS, tout objet induisant une extinction du spot lumineux va être détecté à condition que celle-ci ait lieu dans le domaine de longueurs d'onde considéré. On va cependant pouvoir différencier la nature des nanoparticules détectées du fait de la dépendance en longueur d'onde du signal de chaque type d'objet étudié. On réalise donc la cartographie avec oscillations à une longueur d'onde proche de la RPS des nanoparticules considérées. Pour illustrer ce point, la Figure II.7 présente une cartographie d'un échantillon sur lequel ont été déposées des billes de latex, des nanoparticules d'or et d'argent. On constate que les billes de latex présentent un signal quelle que soit la longueur d'onde tandis que les nanoparticules d'argent ne génèrent de signal que vers leur résonance plasmon de surface ($\lambda \approx 400\ \text{nm}$). Quant aux nanoparticules d'or, un signal intense correspondant à leur résonance plasmon de surface apparaît vers $550\ \text{nm}$ mais également un plus faible vers $400\ \text{nm}$ dû aux transitions interbandes de l'or.

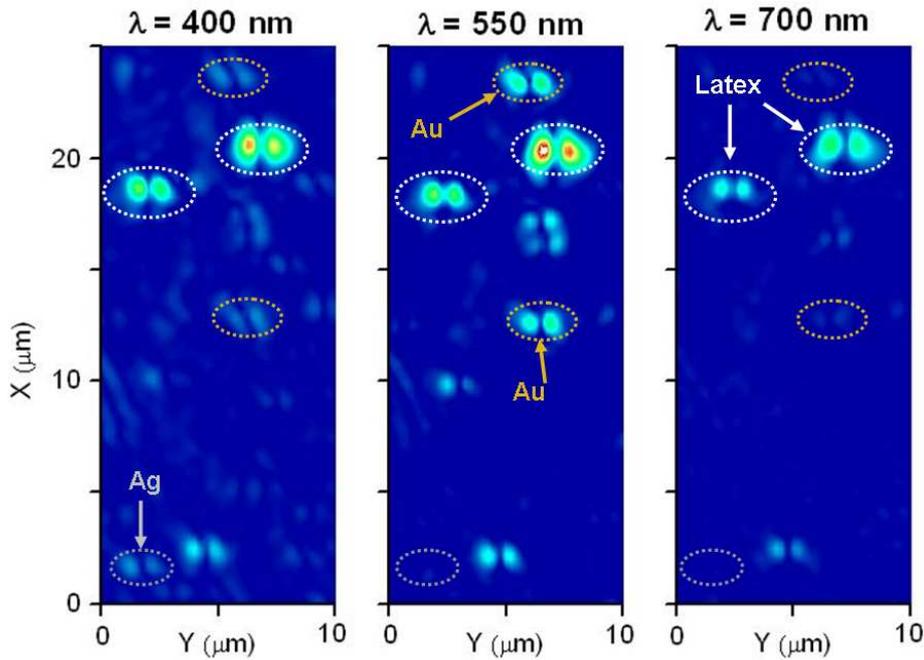


Figure II.7 : Cartographies d'un échantillon de nanoparticules d'or, d'argent et de billes de latex à trois longueurs d'onde différentes $\lambda=400, 550$ et 700 nm en modulant la position de l'échantillon sous le faisceau à la fréquence f .

a.3 - Acquisition d'un spectre d'extinction

Une fois la cartographie avec oscillations obtenue, on peut réaliser le spectre optique d'une nanoparticule unique. Pour cela, lorsque l'étude est réalisée à la fréquence f il faut se placer sur le maximum de l'un des deux lobes (négatif ou positif) tout en maintenant l'oscillation de la platine suivant un axe défini et faire varier la longueur d'onde du spectromètre sur une bande spectrale choisie et pouvant aller de 300 à 900 nm avec un pas fixé. Pour une étude à la fréquence double, on réalise la même procédure mais en se plaçant sur le maximum du pic central (au niveau de la particule). On enregistre alors X_f dans le premier cas et X_{2f} dans le deuxième cas avec la détection synchrone que l'on normalise ensuite par la puissance incidente (signal continu DC). Le spectre obtenu sera d'autant plus lisse et précis que le temps de pose sur chaque point (la constante de temps d'intégration τ de la détection synchrone) sera élevé étant donné que le rapport signal sur bruit est tel que $RSB \propto \sqrt{\tau}$. En effet, pour une constante de temps d'intégration τ pour une position (x,y) donnée, le déplacement de la platine piézo-électrique se fera pendant un délai de 3τ . Le spectre sans polarisation d'un doublet de nanoparticules sphériques d'argent obtenu sur la Figure II.8, qui correspond au signal $\left(\frac{X}{DC}\right)_{2f}$, a été réalisé avec une constante de temps $\tau=3s$ et un pas en longueur d'onde de 3 nm. Si l'on considère que la polarisation 0° correspond à celle où la lumière est polarisée suivant l'axe des y (axe vertical dans le plan de l'échantillon), alors il est également possible

d'enregistrer le spectre optique à des polarisations diverses telles que 110° et 200°. Généralement, on n'enregistrera que les polarisations extrêmes, c'est-à-dire celles pour lesquelles le spectre varie le plus par rapport au spectre sans polarisation (polarisations transverse et longitudinale dans le cas d'un doublet).

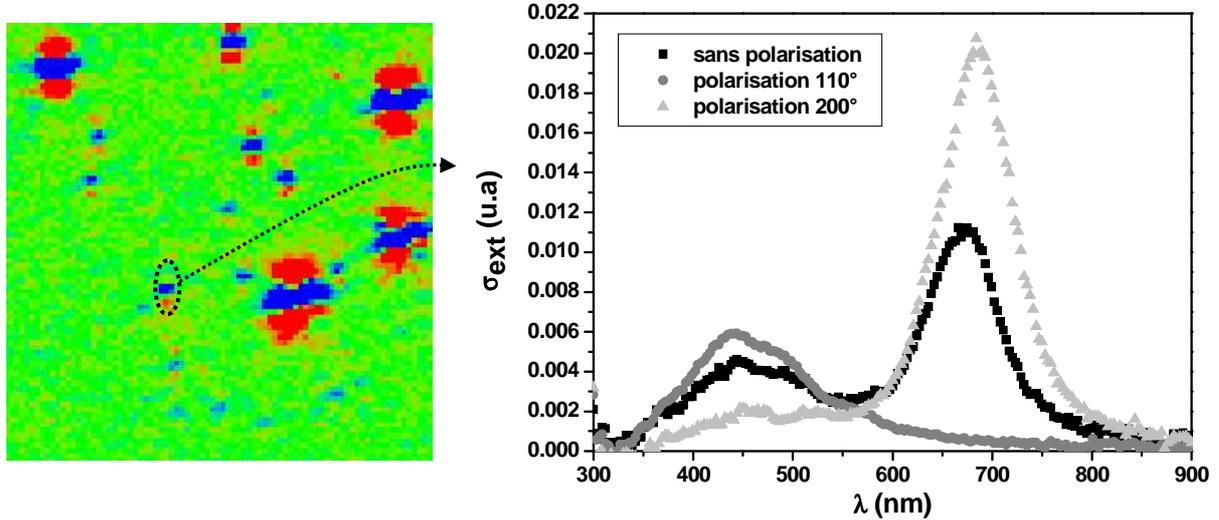


Figure II.8 : Réalisation d'un spectre en se plaçant sur le maximum de signal correspondant à la présence d'une nanoparticule (doublet d'argent) et en faisant varier la longueur d'onde du spectromètre entre 300 et 900 nm par pas de 3 nm tout en modulant la position de l'échantillon sous le faisceau avec une amplitude (acc) de 0,8 µm et une constante de temps $\tau = 3s$. Des spectres ont également été obtenus en plaçant le polariseur derrière l'objectif de collection et en tournant la polarisation sur 110° et 200°.

Comme on peut le constater sur le spectre expérimental présenté dans la Figure II.8, la section efficace d'extinction obtenue est enregistrée en unités arbitraires. Afin d'obtenir la section efficace d'extinction absolue de la nanoparticule étudiée, un calibrage du signal expérimental s'avère nécessaire⁸.

b. Calibrage du signal expérimental pour des mesures de section efficace d'extinction absolue

La valeur de la section efficace d'extinction absolue d'une nanoparticule est reliée aux valeurs du spectre brut $\left(\frac{X}{DC}\right)_{f \text{ ou } 2f}$ par une fonction de calibration de la technique SMS.

Etant donné que les amplitudes de modulation utilisées ne sont pas faibles devant la taille du spot, les formules (II.5) ne sont plus valables et les signaux bruts s'expriment sous la forme :

$$\begin{cases} \frac{X_f}{DC}(\lambda) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_{ext} \left[\frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} I_N[x, y(t)] \sin(2\pi ft) dt \right] \\ \frac{X_{2f}}{DC}(\lambda) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_{ext} \left[\frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} I_N[x, y(t)] \cos(4\pi ft) dt \right] \end{cases} \quad (II.6)$$

On peut noter que l'équation (II.6) fait intervenir la composante de Fourier à f ou $2f$ du signal qui sera fournie expérimentalement par la détection synchrone. De plus, on constate que la détermination de la fonction de calibration va nécessiter d'avoir une très bonne connaissance du profil de spot normalisé $I^N(x,y)$.

b.1 - Approximation locale

On rappelle que l'on se place dans le cadre de l'approximation locale, dans laquelle on estime que la nanoparticule est soumise à une onde plane dont l'amplitude du champ électrique correspond à sa valeur dans le faisceau convergent au centre de la nanoparticule. On peut noter que cette approximation ne convient que pour des petites particules par rapport à la taille du spot et qui sont de plus situées au centre du spot lumineux. Ceci peut notamment introduire des erreurs dans le cas de gros objets ou d'instruments d'optique possédant une grande ouverture numérique. Cependant, dans le cadre de l'expérience SMS, l'amplitude du champ électrique dans le plan focal est moyennée par l'image géométrique du pinhole. Les variations d'intensité sont donc lissées et les différences entre le cadre de l'approximation locale et le modèle exact dans lequel la réponse optique d'une nanoparticule sphérique dans un faisceau focalisé est calculée, sont faibles. On peut alors déterminer l'allure du profil de spot dans le plan focal¹⁰.

b.2 - Profil de spot dans le plan focal : détermination expérimentale et numérique

Le profil de spot peut être calculé de deux façons différentes. La première consiste à le mesurer directement grâce au dispositif expérimental en réalisant une cartographie autour d'une nanoparticule de référence. Si l'on considère une nanoparticule métallique de 90 nm de diamètre (ce qui correspond bien au cadre de l'approximation locale) qui peut être considérée comme quasi-ponctuelle, elle va induire une extinction du faisceau lumineux à l'exacte position où elle se situe. Si l'on réalise une cartographie avec oscillations par la méthode usuelle décrite précédemment, d'après l'équation (II.5), on obtiendra seulement la dérivée première de l'intensité normalisée, à partir de laquelle il est difficile de remonter à la distribution de l'intensité normalisée. Une alternative a été trouvée : avec un bon rapport signal sur bruit on module non plus la position de la platine mais l'intensité lumineuse grâce à un chopper mécanique. Lorsque l'on réalise une cartographie autour de la particule, la transmission sera maximale si aucune nanoparticule n'éteint la lumière et minimale si la nanoparticule est au centre du spot. La cartographie obtenue est donc directement corrélée à la distribution de l'intensité du champ dans le plan focal. Le profil de spot peut en effet être

déduit de la cartographie en soustrayant le signal au maximum de transmission. La Figure II.9 a. présente les profils d'intensité du spot selon les directions x et y obtenus par cette procédure à une longueur d'onde $\lambda=500$ nm.

Cependant, si le profil de spot peut être déterminé dans sa région centrale de façon assez précise, des mesures en champ clair ne sont pas adaptées pour calculer la distribution en intensité à des distances éloignées du centre de la nanoparticule. Les erreurs dues au bruit concernant la valeur de la transmission maximale de référence peuvent induire des différences importantes dans la normalisation de l'intensité $I(x,y)$, rendant la calibration délicate. Afin de remédier à ce problème, on peut calculer les profils de spot et les comparer aux profils expérimentaux.

Dans un premier temps, les calculs théoriques ont été réalisés à partir du logiciel OSLO qui permet donc d'obtenir la distribution d'intensité normalisée $I^N(x,y)$ dans le plan focal. Les tailles optiques qui ont été déduites en comparant les données expérimentales avec la théorie de Mie sont en bon accord avec celles qui ont été obtenues par MET¹¹. Cependant, étant donné que l'on dispose d'un faisceau très convergent, le champ électrique ne possède pas seulement une composante perpendiculaire à l'axe optique mais également selon l'axe optique. Il ne peut donc plus être traité de façon scalaire et on doit tenir compte de son caractère vectoriel. Or le logiciel OSLO, qui est basé sur une théorie scalaire, est uniquement valide pour des systèmes optiques d'ouverture modérée ce qui n'est pas le cas de l'objectif de focalisation. C'est pourquoi un formalisme général a été développé dans l'équipe pour décrire la réponse optique d'un nano-objet situé dans le plan focal d'un faisceau très convergent¹².

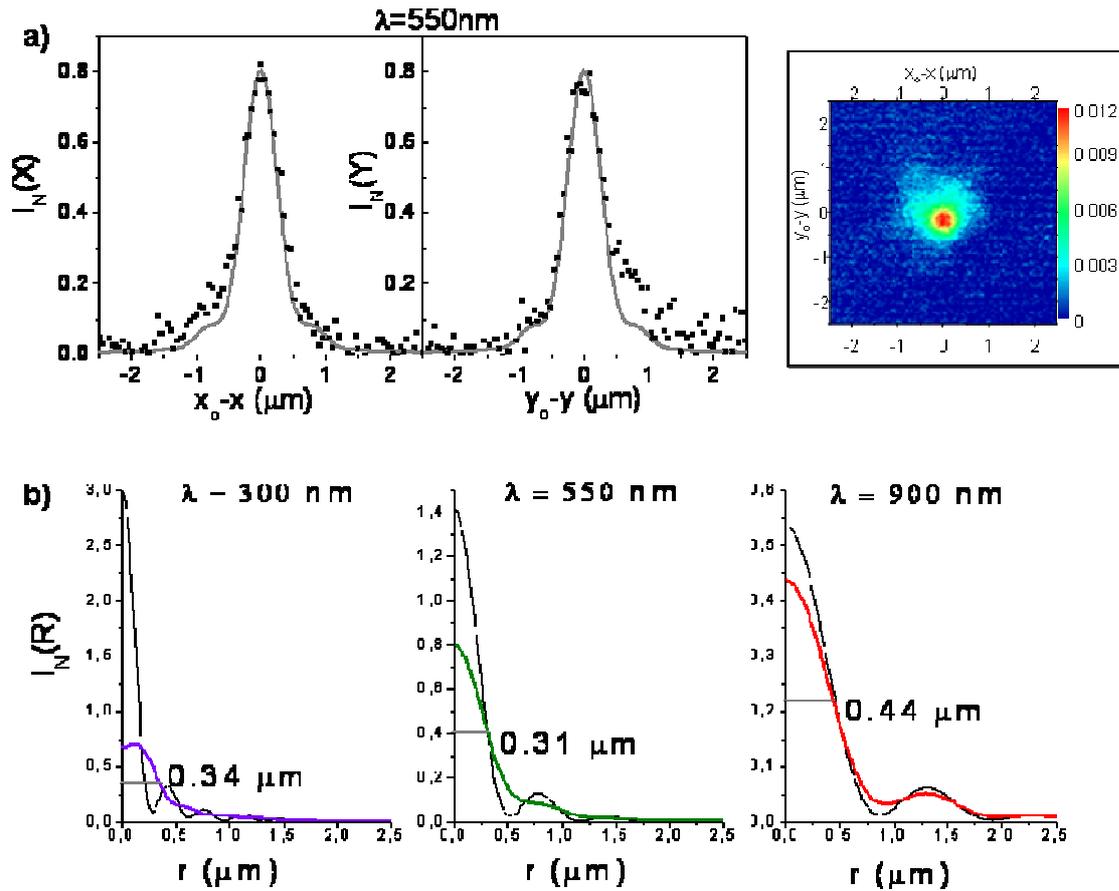


Figure II.9 : a) Comparaison entre les profils d'intensité expérimentaux (carrés noirs) et ceux obtenus théoriquement à partir de l'équation (II.7) normalisée (courbes grises) suivant la direction x ou y et cartographie du spot dans le plan focal à $\lambda=550$ nm déduite des mesures en transmission sur une nanoparticule unique d'or. L'échelle de couleur correspond aux valeurs de la transmission différentielle $\Delta T/T$ à la fréquence de modulation du chopper (600Hz).

b) Profils d'intensité théoriques pour différentes longueurs d'onde avant (courbes noires) et après (courbes colorées) convolution avec l'image circulaire du pinhole.

L'approche générale consiste à exprimer le champ électrique sur une base d'harmoniques sphériques vectorielles afin de calculer de façon plus précise la distribution d'intensité aux alentours de la nanoparticule sous le spot lumineux en prenant en compte notamment le caractère vectoriel du champ. L'intensité normalisée est donnée par la formule suivante :

$$I^N(\vec{r}) = \frac{I}{P_{inc}} \frac{k}{2\omega\mu_0} |\vec{E}(\vec{r})|^2 \quad (II.7)$$

où μ_0 est la perméabilité du vide et où le carré du module du champ électrique peut être obtenu à partir de l'expression de ses composantes cartésiennes¹⁰. Du fait de la complexité du champ, l'intégration de la formule usuelle $\frac{1}{2}c\epsilon_0|\vec{E}|^2$ sur la surface nous conduit à une valeur erronée de la puissance P_{inc} (16% d'erreur quelque soit la longueur d'onde). On doit donc la calculer par intégration du vecteur de Poynting dans le plan (x,y)¹⁰. En partant de la géométrie

exacte de l'objectif réflectif utilisé dans le dispositif expérimental, on peut calculer la valeur de l'intensité normalisée $I^N(x,y)$ à n'importe quelle longueur d'onde. Des profils d'intensité à trois longueurs d'onde différentes ont été tracés dans la Figure II.9 b. Les profils radiaux ont été tracés avant et après convolution avec l'image circulaire du pinhole de diamètre Φ' .

On peut constater de façon assez flagrante que la présence du pinhole lisse l'allure de l'intensité, plus particulièrement pour les petites longueurs d'onde. On trouve que le diamètre du spot lumineux varie entre 620 et 880 nm dans la bande spectrale 300- 900 nm. La fiabilité de ces calculs peut être testée en effectuant une comparaison avec les résultats expérimentaux. (cf. Figure II.9 a. pour $\lambda=550$ nm). Le signal expérimental a été ajusté avec le maximum du signal théorique afin de faciliter la comparaison. On peut ainsi observer un bon accord entre les mesures expérimentales et les valeurs obtenues théoriquement selon les deux directions x et y, notamment au niveau de l'épaule situé de chaque côté du pic central. Néanmoins, l'épaule situé à gauche du pic central suivant la direction x et celui situé à droite suivant la direction y sont plus importants expérimentalement que théoriquement. Ces effets sont probablement corrélés à une légère asymétrie de l'objectif de focalisation dû à un faible décalage du miroir central (qui est cependant régulièrement contrôlé). De plus, les trois pattes métalliques qui fixent le miroir central induisent une asymétrie du spot lumineux au niveau du plan focal. Bien que ces paramètres jouent un rôle sur les valeurs du signal expérimental alors que l'on considère dans la théorie que les composants optiques utilisés sont parfaits, la corrélation entre les résultats théoriques et expérimentaux est suffisamment bonne pour considérer que la méthode utilisée pour trouver la section efficace d'extinction absolue (équation (II.5)) est fiable. On peut alors passer à l'étape finale qui consiste à calculer la section efficace d'extinction absolue à partir des spectres expérimentaux.

b.3 - Procédure finale : passage des spectres bruts à la section efficace d'extinction absolue

En utilisant les profils théoriques normalisés calculés sur la bande spectrale 300-900 nm après convolution avec l'image circulaire du pinhole et à partir de l'équation (II.5), on peut obtenir la section efficace d'extinction absolue d'une nanoparticule unique. La Figure II.10 présente des spectres enregistrés soit à la fréquence de modulation f , soit à la fréquence double $2f$ pour une nanoparticule quasi-sphérique issue d'une solution colloïdale commerciale de diamètre moyen $\Phi=60$ nm (British Biocell International) et déposée sur un film de formvar. Les spectres ne présentent aucune différence suivant la polarisation de la lumière. On peut donc supposer que les particules sont quasi-sphériques (ce qui sera vérifié ultérieurement en MET). Les spectres ont été obtenus en modulant la platine avec une

amplitude de $0,8 \mu\text{m}$ ($\delta_y=0,4 \mu\text{m}$). La légère différence entre les courbes obtenues sur chacun des lobes (à $y=y_0\pm 0,34\mu\text{m}$) à la fréquence f sur la Figure II.10 a) est directement corrélée à l'asymétrie du profil de spot (cf. Figure II.9 a)). Les valeurs brutes obtenues à la fréquence $2f$ sont inférieures de 30% par rapport à celles correspondant à la fréquence f comme le prévoient les calculs. Bien que le signal soit plus faible dans le cas de mesures à $2f$, celles-ci présentent l'avantage d'être moins sensibles à la dissymétrie du profil de spot ce qui permet de les calibrer avec une meilleure précision (cf. Figure 1 en Annexe II). En effet, comme la modulation spatiale à la fréquence $2f$ n'explore que la partie centrale du profil de spot, la nanoparticule n'est quasiment pas éclairée par les côtés du spot qui sont probablement les plus perturbés par l'asymétrie liée aux objectifs de microscope réfléchitifs.

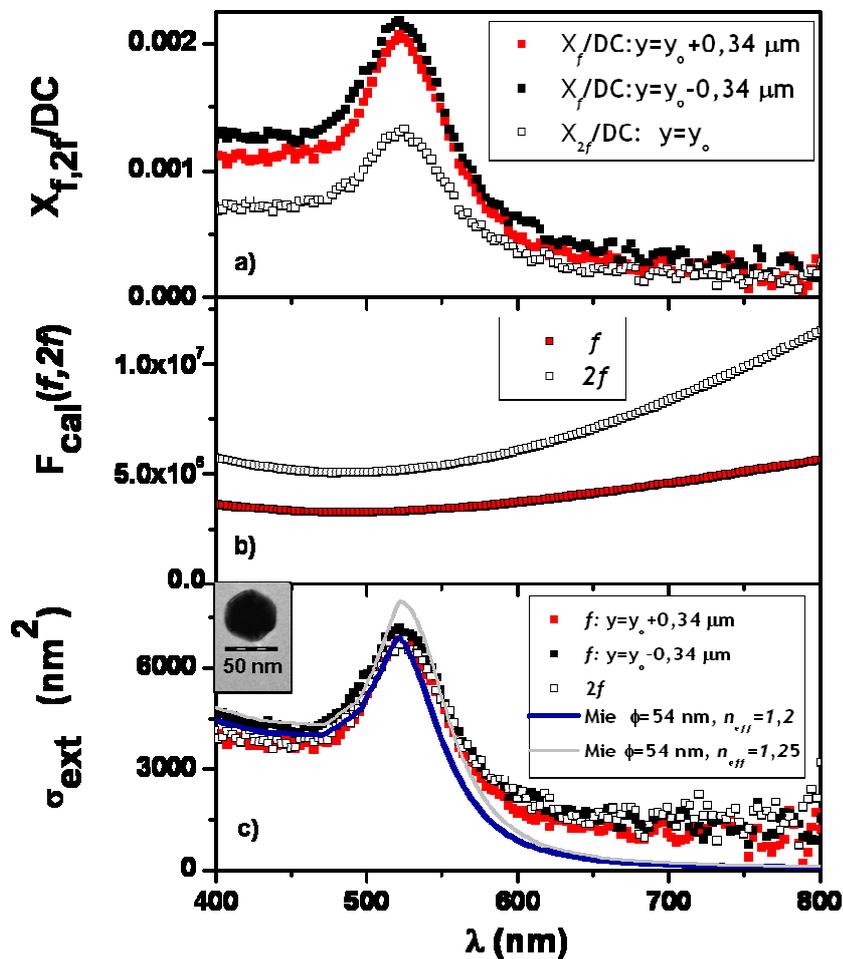


Figure II.10 : a) Spectres d'extinction d'une nanoparticule d'or déposée sur du formvar obtenus à la fréquence f (en se plaçant sur le pic positif ou négatif) ou à la fréquence $2f$ (en se plaçant sur le pic central).

b) Courbes de calibration pour une amplitude de modulation de $0.8 \mu\text{m}$ ($\delta_y=0.4 \mu\text{m}$).

c) Spectres d'extinction absolus déduits des spectres bruts (carrés) et sections efficaces d'extinction calculées à partir de la théorie de Mie avec la fonction diélectrique de l'or issue de la table de Johnson&Christy pour une particule sphérique de diamètre déterminé à partir de l'image MET ($\phi_{eff}=54 \text{ nm}$) dans un milieu d'indice $n=1.2$ (courbe bleue) et d'indice $n=1.25$ (courbe grise). L'image MET de la nanoparticule étudiée est présentée en encadré.

La Figure II.10 b. présente les fonctions de calibration aux fréquences f et $2f$ qui sont données par les formules suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{cal}(f) = \frac{\sqrt{2}}{\frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} I_N[x, y(t)] \sin(2\pi ft) dt} \\ F_{cal}(2f) = \frac{\sqrt{2}}{\frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} I_N[x, y(t)] \cos(4\pi ft) dt} \end{array} \right. \quad (\text{II.8})$$

Le signal brut est alors multiplié par ces fonctions afin d'obtenir la section efficace d'extinction absolue qui a été tracée sur la Figure II.10 c). On peut remarquer que les spectres obtenus à partir des trois configurations différentes de départ (fréquence f sur le lobe positif $(x_0, y_0 + \Delta/2)$, fréquence f sur le lobe négatif $(x_0, y_0 - \Delta/2)$ et fréquence $2f$ (x_0, y_0)) sont très proches (écart < 15%). On peut donc conclure que ces résultats valident la procédure de calibration qui a été décrite précédemment. On notera cependant que la partie des spectres dans le rouge est très bruitée à cause du fait que la fonction de calibration augmente et que le signal pour une nanoparticule unique est très faible dans cette zone spectrale.

En outre, on obtient par cette procédure la section efficace d'extinction absolue des nanoparticules étudiées ce qui nous permet, par comparaison avec la théorie de Mie¹³, de remonter à la taille des nanoparticules. Il s'agit néanmoins d'un diamètre optique moyen Φ_{opt} , seule une étude en MET nous permet d'obtenir une description plus fine de la morphologie. Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, les fonctions diélectriques dans le cas de nanoparticules de diamètre supérieur à 10 nm peuvent être prises égales à celle du métal massif données par des tables comme celles de Johnson&Christy¹⁴ ou de Palik¹⁵. Les seuls paramètres pouvant varier pour ajuster les courbes sont le diamètre moyen Φ_{opt} et l'indice de la matrice moyen n_{eff} qui permet d'essayer de reproduire la situation d'une nanoparticule entourée d'air ($n=1$) et posée sur un substrat ($n=1,5$) en prenant une matrice homogène d'indice intermédiaire. Sachant que la MET nous permet de connaître la taille exacte des nanoparticules (cf. section III de ce chapitre), seul l'indice n_{eff} sera un paramètre d'ajustement des courbes. L'image de microscopie présentée dans l'encadré de la Figure II.10 c. montre que la particule étudiée est légèrement facettée. Il est cependant possible d'obtenir un diamètre moyen avec une précision de l'ordre du pourcent (et d'autant plus grande que le contraste avec le substrat est important) en mesurant l'aire projetée de proche en proche sur l'image et en supposant que la nanoparticule est sphérique c'est-à-dire que $\phi_{eff} = 2\sqrt{aire / \pi}$. Ainsi, on constate qu'en injectant cette valeur du diamètre dans les calculs, l'amplitude et la

Chapitre II

position des courbes sont bien reproduites en prenant un indice compris entre 1,2 et 1,25 nm, notamment au niveau des transitions interbandes et du pic de la RPS. Mais les spectres obtenus à partir des données expérimentales sont toujours plus larges notamment dans la partie rouge du spectre. Cet effet peut être associé à l'action du substrat sur la réponse optique^{16, 17} étant donné que l'influence de l'indice est moindre dans les interbandes par rapport à la région de la RPS. Une comparaison entre la théorie de Mie et les données expérimentales est donc plus pertinente dans cette dernière région dans le cas de nanoparticules d'or.

Une comparaison systématique des sections efficaces d'extinction absolues obtenues d'une part par l'expérience et d'autre part par la théorie de Mie en prenant un diamètre effectif déduit de la MET, montre que les différences sont inférieures à 25% c'est-à-dire que la déviation en taille $\Delta\Phi_{\text{opt}}/\Phi_{\text{opt}}$ est inférieure à 9%. Cette valeur peut s'expliquer par le fait que la théorie de Mie correspond au cas parfait d'une nanoparticule sphérique plongée dans une matrice homogène ce qui diffère du cas expérimental où l'on a une nanoparticule, certes quasi-sphérique, mais facettée et déposée sur un substrat. De plus, l'image MET ne donne qu'une projection 2D de la nanoparticule ce qui ne permet pas d'obtenir son volume exact¹¹.

Néanmoins, il a été montré que la technique de SMS combinée avec la méthode de calibration qui a été exposée ici, permet d'obtenir une « empreinte » optique fiable des nanoparticules uniques quasi-sphériques. Dans la suite, nous allons voir qu'il est possible de remonter à la forme de nanoparticules légèrement déformées comme des nanoparticules ellipsoïdales par une étude optique en lumière polarisée.

c. Etude des nanoparticules en lumière polarisée

La dépendance en forme de la réponse optique d'un nano-objet unique peut être étudiée en ajoutant un polariseur sur le trajet du faisceau. Dans le cas d'une nanoparticule ellipsoïdale, ceci va nous permettre de mettre en avant les deux axes principaux de l'ellipsoïde comme l'illustre la Figure II.11. On peut observer sur cette figure les deux spectres correspondant aux polarisations extrêmes de la RPS reportées sur l'image MET en encadré. En effet, comme on le verra dans la partie III de ce chapitre, on peut, à partir de la cartographie optique et de l'orientation de la case en MET, remonter aux orientations des polarisations qui ont été étudiées en optique sur l'image MET. Dans le cas présent, on peut voir que les deux polarisations extrêmes trouvées en optique correspondent parfaitement aux axes principaux de la nanoparticule observée en MET. On a réalisé une comparaison des spectres expérimentaux avec un calcul par la méthode DDA en considérant un sphéroïde de petit et grand axe de

dimensions déduites par l'analyse en MET de 58 et 65 nm respectivement et plongé dans une matrice d'indice effectif $n_{\text{eff}}=1,2$. On constate qu'il y a un bon accord entre les mesures expérimentales et les courbes obtenues par les calculs en DDA notamment dans la bande spectrale 400-600 nm. Le décalage qui s'intensifie au-delà de 600 nm peut s'expliquer par le mauvais rapport signal sur bruit au niveau des mesures expérimentales et par l'influence du substrat. Cette étude montre donc qu'il est possible, à partir de la technique SMS en lumière polarisée, de remonter à la forme des nanoparticules étudiées.

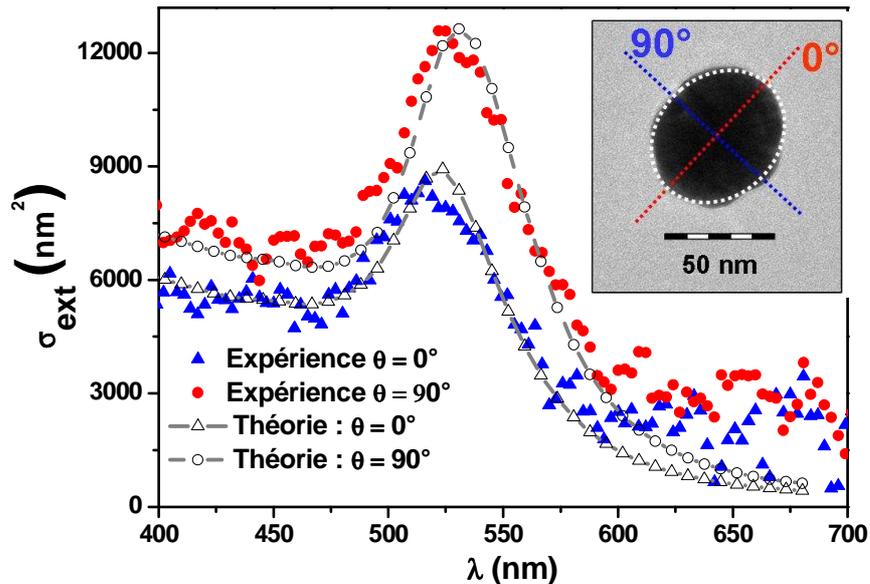


Figure II.11 : Spectres d'extinction mesurés pour une nanoparticule ellipsoïdale d'or déposée sur du Formvar. Les deux spectres expérimentaux (triangles et ronds) correspondent aux deux polarisations extrêmes de la RPS mesurées avec deux polarisations orthogonales reportées sur l'image MET en encadré. Les courbes grises correspondent aux calculs DDA pour un sphéroïde de petit et grand axes de dimensions 58 et 65 nm dans un milieu d'indice effectif $n_{\text{eff}}=1.2$ en excitant la particule suivant le petit ou le grand axe.

S'il est possible d'étudier un grand nombre d'objets par la technique SMS et de remonter à des paramètres comme leur taille ou leur forme, le montage optique présente néanmoins quelques limites notamment au niveau de la détection d'objets très petits.

d. Limites de la détection du montage optique

La puissance lumineuse de la lampe est faible par rapport à celle d'un laser. Comme la sensibilité est essentiellement due au bruit de photons (faible luminance de la lampe), on aura une limite de détection en taille plus haute qu'avec un laser. Cependant, on peut augmenter le rapport signal sur bruit en augmentant le temps d'intégration de la détection synchrone τ ($RSB \propto \sqrt{\tau}$). Avec notre montage de SMS, la limite de détection pour des durées d'enregistrement raisonnables (quelques heures pour un spectre large bande (300-900 nm)) se situe entre 500 et 1000 nm² pour la section efficace d'extinction absolue ce qui est obtenu

dans le cas d'une nanoparticule d'argent de 10 nm de diamètre ou d'une nanoparticule d'or de 25 nm de diamètre environ. Ainsi, on a pu détecter une nanoparticule d'argent de 17 nm de diamètre comme l'illustre la Figure II.12. En raison de la faible taille, l'ajustement du spectre par la théorie de Mie a dû être corrigé en tenant compte de la réduction du libre parcours moyen des électrons dans la nanoparticule c'est-à-dire en introduisant un facteur d'élargissement comme on l'a vu au chapitre I. On obtient donc un diamètre optique de 17 nm en prenant un facteur d'élargissement de 3,8 et un indice effectif $n_{\text{eff}}=1,51$. La nanoparticule étudiée ayant été synthétisée avec une couche de silice (d'indice $n=1,5$) qui l'entoure¹⁸, l'indice élevé obtenu pour l'ajustement des mesures expérimentales correspond donc à l'indice de cet environnement diélectrique (la silice).

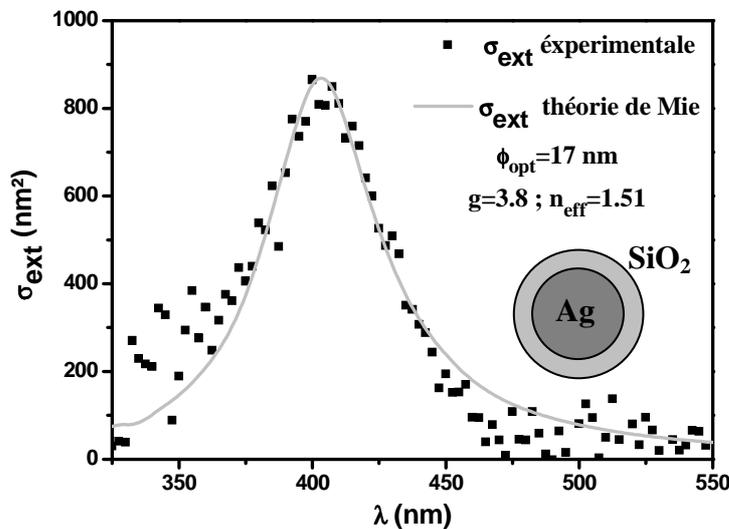


Figure II.12 : Section efficace d'extinction absolue d'une nanoparticule sphérique d'argent de diamètre optique $\Phi_{\text{opt}}=17 \text{ nm}$ déduit de la comparaison avec la section efficace d'extinction calculée par la théorie de Mie en utilisant la fonction diélectrique issue de la table de Johnson&Christy (courbe grise) et en prenant un facteur d'élargissement $g=3.8$ et un indice effectif $n_{\text{eff}}=1.51$.

Comme on l'a vu, le rapport signal sur bruit devient très faible dans le cas de petites nanoparticules donc l'étude a été réalisée sur un temps très long afin de lisser au maximum la courbe expérimentale (constante de temps $\tau=100 \text{ s}$).

e. Effets de l'amplitude de modulation sur la Résonance Plasmon de Surface

Si l'allure des spectres peut être améliorée en augmentant le temps d'intégration de la détection synchrone, l'optimisation de la position de la nanoparticule sous le spot lumineux peut quant à elle être rendue meilleure en jouant sur l'amplitude de modulation de la platine piézo-électrique. En effet la Figure II.13 présente l'allure des signaux $\left(\frac{X}{DC} \right)_{2f}$ calculés à

partir de la méthode décrite dans la partie II.3.b.2. pour différentes valeurs de l'amplitude de modulation (acc) et à deux longueurs d'onde différentes ($\lambda=400$ nm et $\lambda=530$ nm). On constate que si l'acc est trop faible (0,4 μm), l'amplitude du signal sera faible également et on sera alors très sensible au bruit environnant. Si l'acc est trop grande (1,6 ou 2,0 μm) le pic sera intense mais très large donc la résolution spatiale de notre cartographie et de nos spectres sera très mauvaise. Le choix de l'acc va donc se porter sur une valeur intermédiaire (entre 0,8 ou 1,2 μm). Si la seconde valeur permet d'obtenir un signal plus intense, la première a l'avantage de donner un pic plus fin ce qui permet une meilleure évaluation de la position exacte de la nanoparticule sur le substrat. De plus, le risque de balayer une autre particule ou une poussière qui serait assez proche de la nanoparticule unique étudiée est diminué. C'est pourquoi nous avons choisi d'effectuer les études optiques avec oscillations à une amplitude de 0,8 μm .

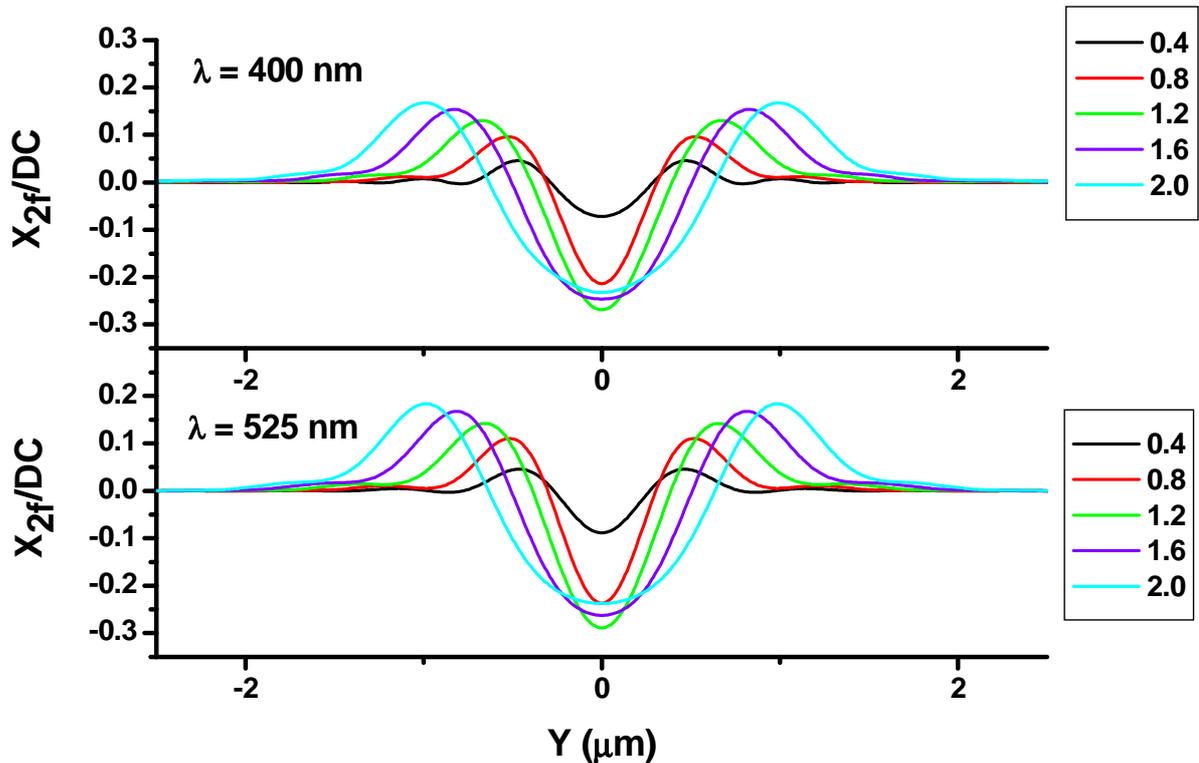


Figure II.13 : Signaux $\left(\frac{X}{DC}\right)_{2f}$ normalisés calculés à partir de la méthode décrite dans la partie II.3.b.2. pour différentes valeurs de l'amplitude de modulation de la platine (acc=0,4, 0,8, 1,2, 1,6 et 2,0 μm) à deux longueurs d'onde fixées ($\lambda=400$ nm et $\lambda=525$ nm). La direction d'oscillation est l'axe y.

f. Effet de l'ouverture des fentes

La largeur des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre a également un rôle à jouer dans la résolution des spectres optiques. En effet, comme l'illustre la Figure II.14, lorsque l'on

réalise le spectre d'une nanoparticule unique – ici un cube unique d'argent – on s'aperçoit que le pic de la RPS de l'argent (situé vers 438 nm) est beaucoup plus fin dans le cas où les fentes sont plus fermées. De plus, un deuxième pic aux plus faibles longueurs d'onde ($\lambda \sim 385$ nm) qui n'apparaissait pas au milieu du bruit environnant dans le cas où la fente d'entrée était à 1 mm et la fente de sortie à 2 mm devient visible pour une fente d'entrée et de sortie ouverte à 0,5 mm. Ceci va permettre d'obtenir une meilleure précision sur la morphologie de la nanoparticule étudiée bien que la corrélation avec les images MET nous donne une bonne connaissance de cette morphologie.

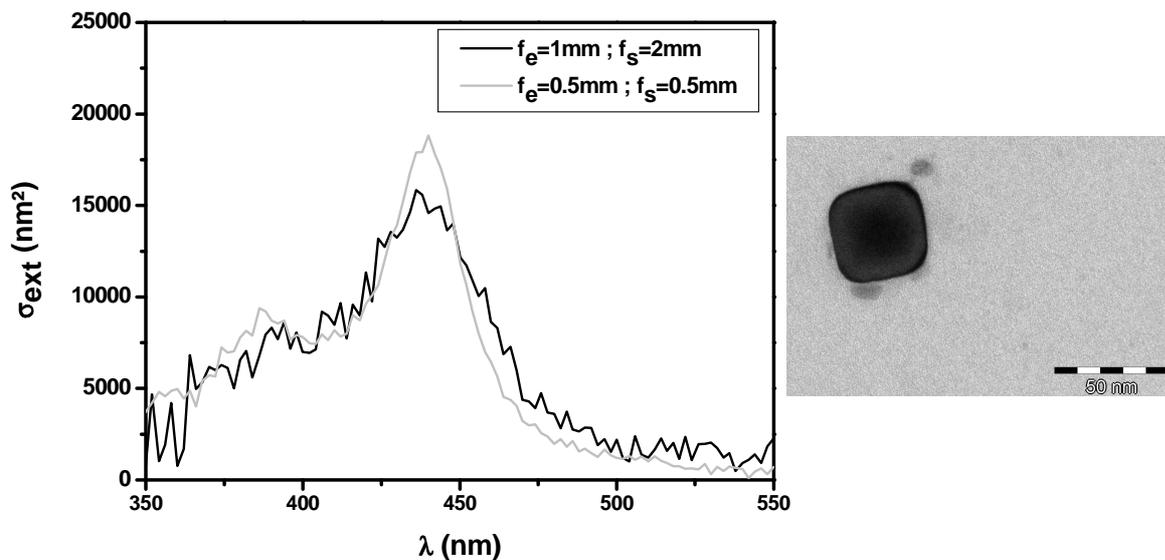


Figure II.14 : Spectres d'extinction d'un nanocube d'argent unique pour deux valeurs de l'ouverture des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre : $f_e=1$ mm ; $f_s=2$ mm (courbe noire) et $f_e=0.5$ mm ; $f_s=0.5$ mm (courbe grise) et image MET associée.

II. Corrélation SMS/MET

On a vu que la réponse optique obtenue par la SMS permet, grâce à une comparaison avec des calculs théoriques, d'avoir accès à la taille et la forme (rapport d'aspect pour des particules ellipsoïdales) d'objets relativement simples⁹. Cependant, dès que les objets ont une forme plus exotique (cube, triangle, doublets...), les ajustements par des modèles connus ne sont plus possibles et l'interprétation théorique nécessite d'avoir accès à la morphologie fine des nano-objets. La microscopie constitue une très bonne solution pour caractériser de façon assez précise les objets étudiés dans le sens où elle permet d'observer directement les objets. De nombreuses techniques existent actuellement parmi lesquelles la Microscopie à Force Atomique (AFM en Anglais), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Microscopie Electronique à Transmission (MET). La MEB, qui a l'avantage de permettre l'observation d'objets sur des substrats épais contrairement à la MET, présente néanmoins une

résolution bien inférieure par rapport à celle-ci comme l'illustre la Figure II.15 (de l'ordre du nanomètre à la dizaine de nanomètres en MEB contre quelques angströms en MET). De plus des effets de charge avec des échantillons sur substrats isolants peuvent gêner l'observation en MEB.

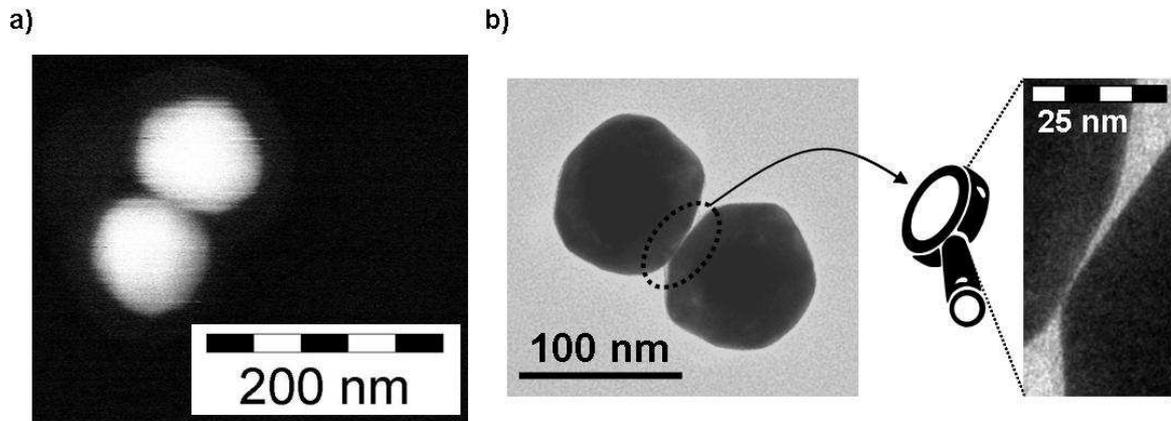


Figure II.15 : a) Image MEB d'un doublet d'or au grossissement maximal (x30000).

b) Image TEM d'un autre doublet d'or à fort grossissement et zoom sur la région interparticule afin d'accéder à la géométrie fine du doublet.

Comme on le verra dans les résultats expérimentaux sur les doublets de cubes d'argent, dans la mesure où la géométrie fine de l'ordre du nanomètre dans le cas de deux nanoparticules en interaction peut faire varier de façon critique le spectre optique, il est nécessaire de posséder un moyen d'observation avec la meilleure résolution possible ; c'est pourquoi nous avons utilisé la MET pour compléter les résultats obtenus par la SMS.

Si la MET donne d'excellents résultats dans le plan de l'échantillon, l'inconvénient de cette technique reste cependant sa résolution en profondeur. En effet, elle ne donne que peu de renseignements quant à la hauteur des nano-objets étudiés, qui est en revanche très bien déterminée par l'AFM. Cette dernière, qui possède néanmoins une mauvaise résolution latérale, aurait donc pu constituer une technique complémentaire à la MET afin de connaître pleinement la morphologie des nano-objets étudiés. N'ayant pas pu combiner ces deux techniques (AFM et MET), on a réalisé des images de MET en trois dimensions (tomographie). On aura ainsi accès à la morphologie fine des nanoparticules que l'on pourra relier à leur réponse optique. Des études qui corrélaient les spectres de diffusion de nanoparticules uniques d'argent avec leurs images MEB¹⁹ ou encore les cartographies optiques de nanotriangles d'argent avec leur image MET à fort grossissement²⁰ ont déjà été menées et sont très proches de la corrélation SMS/MET qui a été développée.

Nous verrons dans cette partie le principe de combinaison entre la SMS et la MET qui permet d'obtenir des images 2D des objets étudiés au préalable en optique¹¹. Si la MET

apporte de nombreuses données supplémentaires par rapport à l'optique, nous verrons également dans quels cas cette dernière peut s'avérer plus précise que la MET et apporter des informations essentielles pour expliquer le comportement observé. Nous discuterons aussi des inconvénients de la MET et plus particulièrement de celui qui va nous concerner directement à savoir la détérioration des échantillons par le flux d'électrons. Nous donnerons enfin un aperçu des résultats préliminaires obtenus en MET 3D après avoir expliqué son principe de fonctionnement.

II.1 - Principe

Le principe de la MET est décrit dans les Figures 3 et 4 en Annexe III. Les composants d'un microscope électronique à transmission sont proches de ceux d'un microscope optique à la différence près qu'ils sont adaptés pour les électrons et non les photons.

Afin de passer facilement de l'optique à la MET, on a développé une procédure de changement de repère. On connaît précisément (à ± 10 nm) les coordonnées optiques (x,y) de chaque point d'une case de la grille considérée et on obtient notamment les coordonnées des quatre coins de la case en réalisant une cartographie rapide. On place ensuite l'échantillon en MET et on enregistre les coordonnées des quatre coins de la case (X,Y) comme l'illustre la Figure II.16.

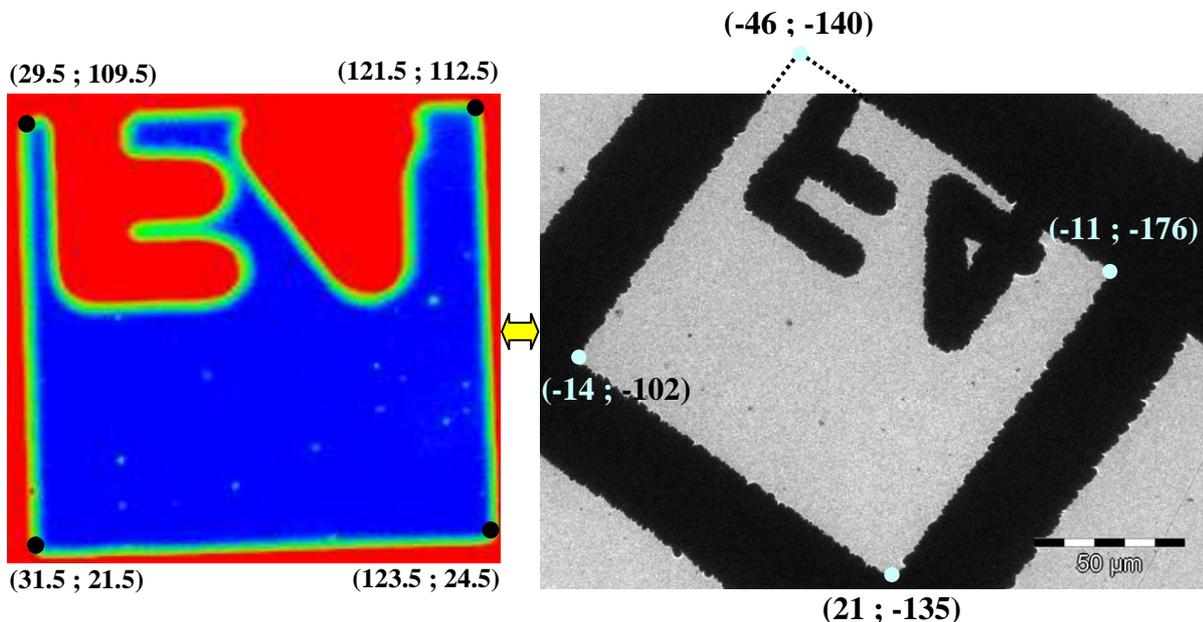


Figure II.16 : Principe du changement de repère entre la cartographie optique et l'image de microscopie électronique à transmission.

La procédure de changement de repère détaillée en Annexe III permet alors de trouver l'équivalent en MET de n'importe quelle coordonnée en optique et inversement avec une

erreur sur la position de $\pm 2 \mu\text{m}$ environ. Si l'échantillon est très dilué l'erreur sur la position commise n'empêche pas de retrouver les nanoparticules, mais lorsque de nombreuses particules sont présentes sur l'échantillon, on doit procéder autrement.

a. Echantillons très dilués

Lorsque l'échantillon est suffisamment dilué, il suffit d'appliquer le programme de changement de repère à la coordonnée optique de la nanoparticule que l'on cherche à retrouver et ainsi on obtient la coordonnée de MET de la nanoparticule qui correspond en réalité à la zone vers laquelle on pourra trouver la nanoparticule. En se plaçant à un faible grossissement, on peut alors repérer des « constellations » de nanoparticules afin de remonter de proche en proche aux nanoparticules qui nous intéressent avec l'aide notamment des poussières et des gros amas de particules qui correspondent à un fort signal en optique comme l'illustrent la particule P1 (amas de nanoparticules d'argent) ou encore les poussières sur la cartographie avec oscillations présentée dans la Figure II.17.

En comparant l'image optique et la photographie prise en MET, on remarque que plusieurs signaux apparaissent en optique mais ne correspondent à aucune particule en MET. Ceci est dû au fait que l'optique est très sensible à la présence de poussières, dont le contraste avec le substrat est très faible en microscopie lorsque la focalisation est faite avec précision. Inversement, certains détails qui apparaissent sur l'image MET ne se retrouvent pas en optique. Il s'agit par exemple des trous dans le substrat visibles en microscopie.

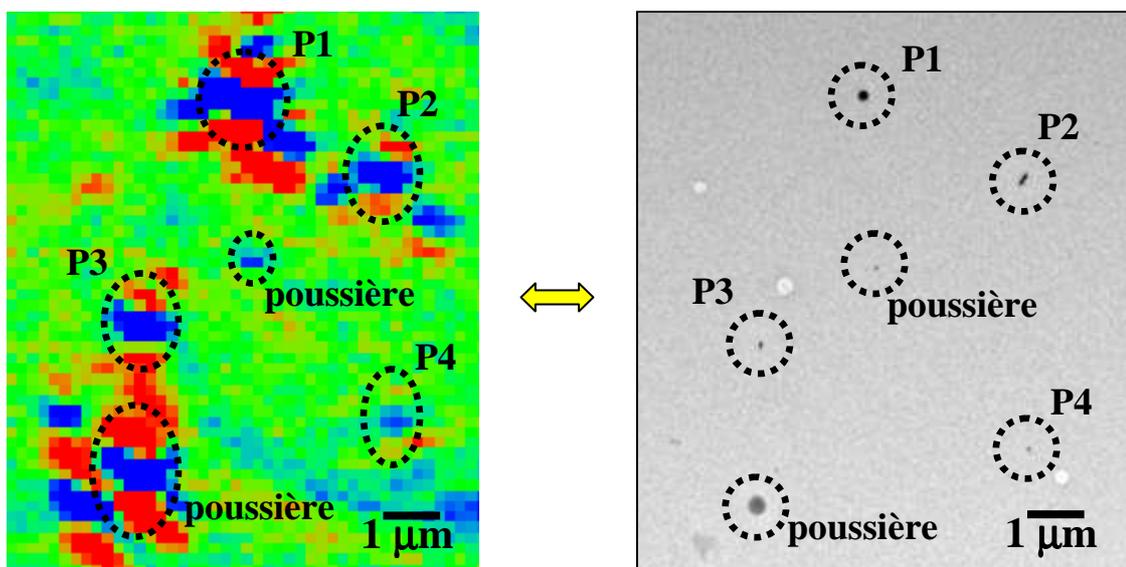


Figure II.17 : Correspondance entre une cartographie avec oscillations réalisée en optique sur un échantillon de nanocubes d'argent déposés sur une grille de formvar (gauche) et l'image MET de la même zone (image tronquée et orientée de manière à montrer la correspondance avec l'image optique) (droite).

Lorsque l'on a, de façon sûre, pu identifier les nanoparticules qui ont été étudiées au préalable en optique, on peut alors effectuer des « zooms » afin de visualiser précisément l'objet étudié. La Figure II.18 montre une image réalisée à fort grossissement sur la particule P2 repérée sur la Figure II.17 par la méthode décrite précédemment.

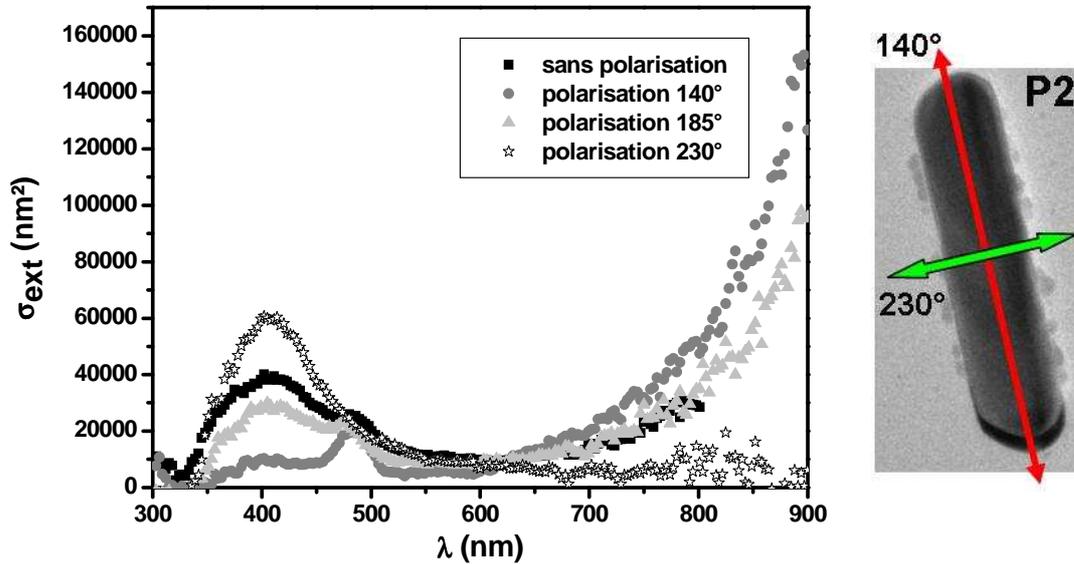


Figure II.18 : Spectre d'extinction absolue de la nanoparticule P2 (bâtonnet d'argent) en fonction de la polarisation. Les deux polarisations extrêmes ont été reportées sur l'image MET.

On remarque que la particule P2 correspond à un nanobâtonnet d'argent, ce qui est cohérent avec les spectres optiques pour les deux polarisations extrêmes qui sont décalés spectralement. Celles-ci ont pu être reportées sur l'image MET de la particule et coïncident bien avec les axes de déformation de la particule, ce qui montre la précision de la technique SMS. On constate alors que pour une polarisation suivant le petit axe du bâtonnet, le spectre est très proche de celui d'une nanoparticule unique d'argent (RPS~410 nm) tandis que pour une polarisation orientée suivant l'axe principal du bâtonnet, un pic très intense semble se former dans la partie rouge du spectre. Notre montage optique nous limitant à une bande spectrale comprise entre 300 et 900 nm, seule la montée de la résonance est visible ici, mais on peut deviner qu'un pic de résonance se forme après 900 nm. L'optique et la MET constituent ainsi deux moyens complémentaires pour caractériser un même objet.

b. Echantillons très denses

Dans le cas d'échantillons très denses, il est plus difficile de retrouver des constellations observées en optique car dans un champ donné, le nombre de particules est très grand. On va donc enregistrer un grand nombre d'images à faible grossissement autour de la région où se situe la nanoparticule qui nous intéresse et les assembler (Figure II.19 a)). On repère alors chaque nanoparticule par un point (cf. Figure II.19 b.) et on superpose cet ensemble de points

à la cartographie optique avec oscillations afin de faire coïncider les points aux signaux pour retrouver le lieu exact des nanoparticules qui ont été étudiées en optique (Figure II.19 c.).

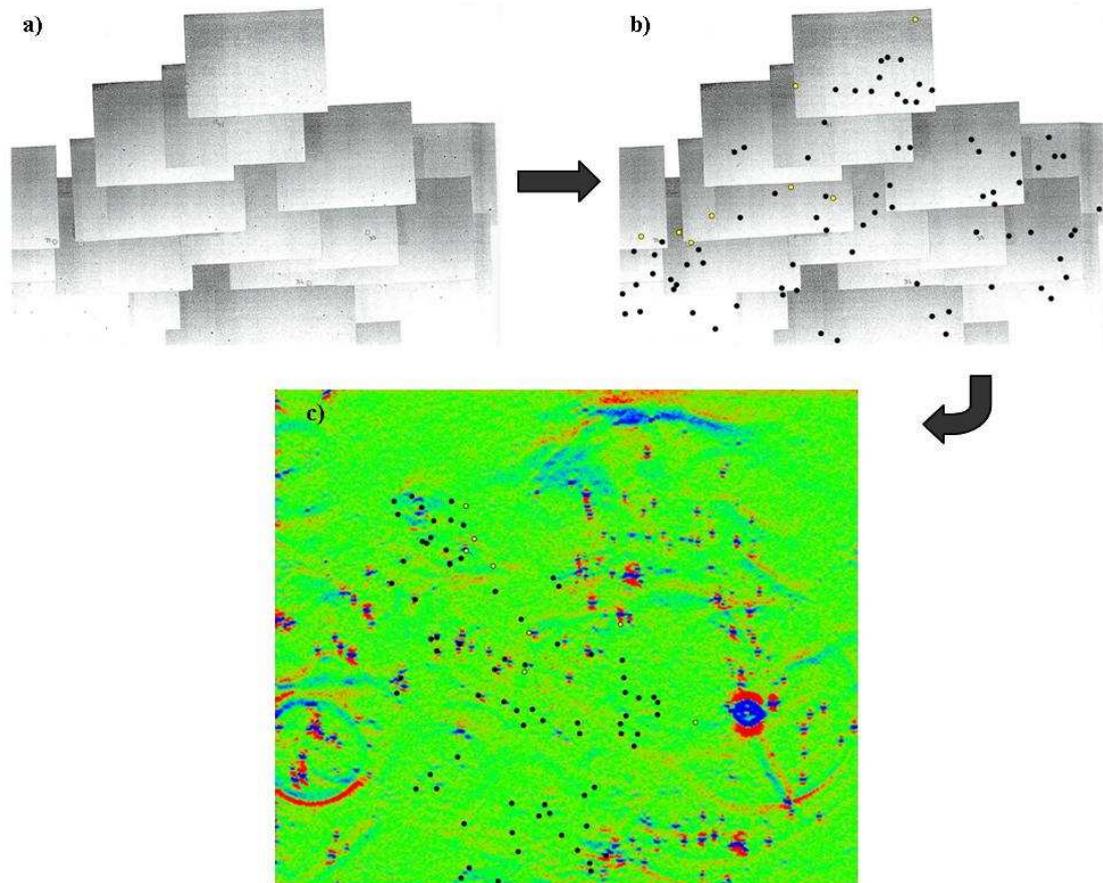


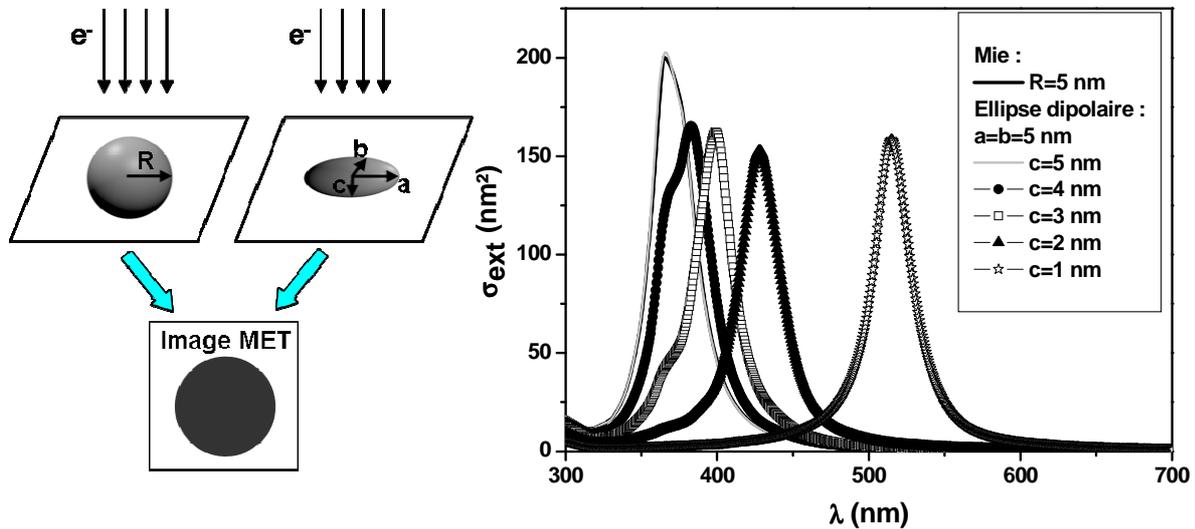
Figure II.19 : Procédure de repérage des nanoparticules étudiées en optique à partir d'un assemblage d'images MET réalisées à faible grossissement (a), sur lesquelles on repère les nanoparticules par des points noirs et les trous par des points jaunes (b) et qu'on superpose à la cartographie avec oscillations (c).

Une fois les nanoparticules identifiées, on pourra réaliser des images à fort grossissement de ces nanoparticules en MET.

II.2 - Illustrations de la complémentarité des deux techniques

L'intérêt de combiner la technique SMS avec la MET est double. D'une part, comme il a déjà été vu, la MET permet une caractérisation de la taille et de la forme ce qui est essentiel pour une corrélation avec la théorie. Lorsque le spectre expérimental n'est pas trivial et qu'on ne peut pas de manière évidente l'associer à une forme donnée, la MET est un outil précieux pour compléter cette lacune. Cependant, les images MET sont une projection de l'objet c'est-à-dire une image 2D dans le plan perpendiculaire au faisceau d'électrons. L'absence d'informations sur la hauteur des nanoparticules peut induire des erreurs sur l'interprétation des spectres expérimentaux comme l'illustre la Figure II.20. En effet, dans le cas d'une sphère aplatie, la MET donne une image projetée semblable à celle d'une sphère parfaite alors que

l'étude optique montre que son spectre est décalé vers le rouge et moins intense que pour une sphère parfaite. En comparant les spectres qui seraient obtenus expérimentalement avec la théorie de Mie à partir du rayon donné par l'image MET, il est donc possible de s'apercevoir que la sphère étudiée est écrasée. L'optique nous apporte dans ce cas des informations supplémentaires par rapport à la MET.



II.3 - Détérioration du substrat en MET : contraintes sur le montage optique

La SMS et la MET étant complémentaires, la question est de savoir dans quel ordre appliquer chaque technique. On va alors s'intéresser aux contraintes impliquées par la corrélation entre la SMS et la MET telles que la détérioration du substrat en MET.

Si certains échantillons utilisés sont très monodisperses en taille et en forme, d'autres au contraire ne possèdent que très peu d'objets intéressants noyés parmi un ensemble d'autres objets dont la modélisation est très difficile tels que des amas de nanoparticules ou encore des « patatoïdes ». Afin de ne pas perdre un temps précieux à faire l'étude optique de tous ces objets inintéressants, il serait pratique de pouvoir repérer au préalable les nanoparticules sur le substrat c'est-à-dire effectuer la MET avant l'optique. Malheureusement, le substrat est détérioré par le faisceau électronique, en particulier aux forts grossissements. En effet, comme l'illustrent l'image de MET de la Figure II.21, le faisceau d'électrons provoque une érosion du film qui se traduit visuellement par des cercles clairs se détachant nettement du substrat

amorphe plus foncé. Dans le cas où l'observation est prolongée, cela peut même se traduire par une déchirure du film, celui-ci ayant été trop fragilisé et affiné par le faisceau d'électrons. Le film subit en réalité un changement de structure et de qualité optique.

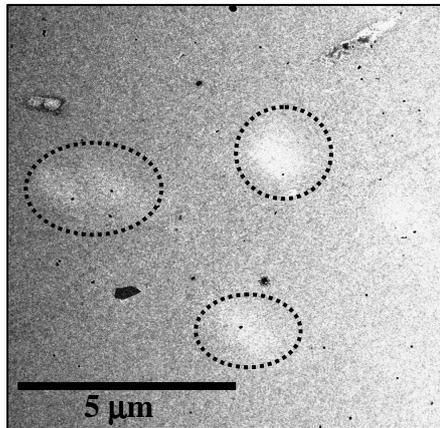


Figure II.21 : Image MET d'une zone de l'échantillon sur laquelle on a effectué un grossissement au niveau de plusieurs particules qui ont été repérées par des cercles en pointillés.

Ce phénomène d'érosion va se retrouver également sur les cartographies optiques lorsque la MET est effectuée en premier. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure II.22 a), la cartographie rapide réalisée sur une case ayant été précédemment passée en MET et irradiée par le faisceau d'électrons au niveau de certaines zones, présente nettement des zones détériorées repérées par les cercles verts dont l'intensité varie suivant la force du grossissement qui a été effectué. Les cercles observés sur la cartographie rapide se retrouvent par ailleurs sur la cartographie avec oscillations (Figure II.22 b)).

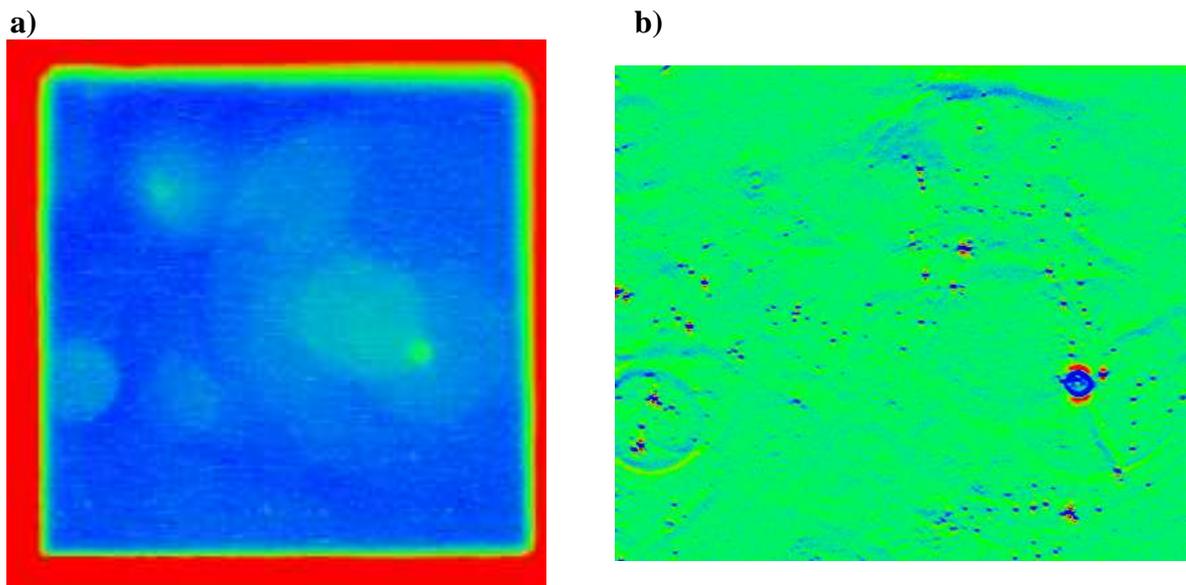


Figure II.22 : a) Cartographie rapide d'une case après passage en MET. Les cercles vert clair correspondent aux zones sur lesquelles le faisceau d'électrons a été focalisé.

b) Cartographie avec oscillations d'une partie de la case sur laquelle les cercles formés par le passage du faisceau d'électrons apparaissent en bleu (signal à 2f).

La Figure II.23 présente une cartographie réalisée sur une petite zone après passage en MET à la fréquence f d'une part et $2f$ d'autre part. A la fréquence f , on remarque que la zone qui a été préalablement irradiée en MET est recouverte par une grosse « tâche » de $6\ \mu\text{m}$ de diamètre, ce qui rend impossible la détection de nanoparticules. Or, à $2f$, bien que les contours soient un peu flous, on peut distinguer 6 nanoparticules déposées sur le substrat. On va alors être capable de retrouver celles qui ont été préalablement repérées en MET pour leur forme ou leur interaction intéressantes. Ces résultats indiquent que, lorsque l'on choisit d'effectuer la MET en premier et de passer ensuite au montage optique, seule une étude à la fréquence double peut être réalisée. En effet, à la fréquence f , on va enregistrer la dérivée première du signal ce qui implique que l'on est beaucoup plus sensible à une variation monotone d'épaisseur du substrat par rapport au cas où l'on enregistre la dérivée seconde du signal à la fréquence $2f$ (cf. Figure II.3).

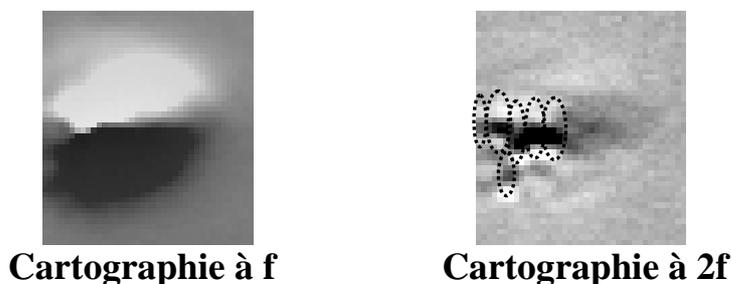


Figure II.23 : Cartographies avec oscillations réalisées après passage en MET et obtenues à la fréquence f (gauche) et $2f$ (droite). Sur la cartographie à $2f$, six nanoparticules ont pu être repérées (pointillés).

L'avantage d'effectuer la MET avant l'optique est évident et le fait de devoir faire la cartographie avec oscillations à $2f$ est peu contraignant puisque c'est la configuration qui a été choisie pour l'ensemble des mesures optiques. Ainsi, la totalité des études auraient pu être réalisées dans cet ordre (MET puis SMS). Cependant, un écueil apparaît au niveau de l'obtention des spectres. Sur la Figure II.24, les spectres d'un nanocube d'argent déposé sur du formvar et observé préalablement en MET ont été réalisés dans l'ordre suivant : tout d'abord sans polarisation puis avec une polarisation à 90° et enfin à 45° . On constate que le premier spectre présente une forme caractéristique d'un nanocube d'argent. En revanche, la partie UV des deux suivants est irréaliste puisque le signal obtenu est négatif. Et on peut noter que plus on effectue de mesures optiques, plus ce phénomène s'accroît. La détérioration du substrat se traduit donc par le fait qu'il devient sans doute plus absorbant ou plus diffusant (ce qui serait en accord avec les cercles de couleur différente sur la cartographie rapide). Ceci s'avère donc fortement gênant pour l'ajustement des courbes par un modèle théorique.

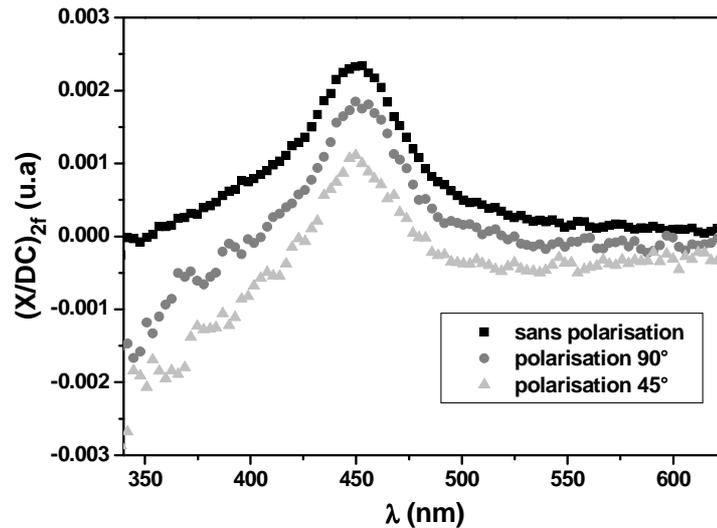


Figure II.24 : Spectres d'extinction bruts d'un nanocube d'argent en fonction de la polarisation.

A chaque nouvelle solution synthétisée, on va observer quelques cases en MET. Si l'on constate que l'échantillon est assez monodisperse en forme, on peut alors procéder à l'étude optique sur une case qui n'a pas été observée en MET puisque la probabilité d'étudier un objet intéressant sera grande. On peut ensuite retourner en MET pour effectuer des images à fort grossissement des nanoparticules qui ont été étudiées. Dans le cas où les nanoparticules présentent des formes assez irrégulières ou si peu de nanoparticules uniques ont été déposées sur le substrat, on va alors réaliser un repérage en MET avant d'effectuer l'optique en prenant soin de ne pas focaliser fortement le faisceau d'électrons sur une nanoparticule. En effet, la détérioration du film est d'autant plus importante que le courant d'électrons est fort, la zone observée réduite et le temps d'observation long car c'est la dose d'électrons reçue par unité de surface qui est déterminante. Ainsi, si ces précautions d'observation sont bien respectées, il sera possible de procéder à la MET puis à l'optique et enfin à nouveau à la MET afin d'obtenir cette fois une image à fort grossissement des nanoparticules étudiées.

Afin d'avoir une meilleure connaissance de la morphologie exacte à trois dimensions de la nanoparticule, on a réalisé de la MET 3D (tomographie) en collaboration avec Xavier JAURAND du Centre Technologique des Microstructures de Lyon (CTμ).

II.4 - Développement de la MET 3D : vers une meilleure connaissance de la morphologie des objets étudiés

La tomographie est une méthode d'imagerie 3D basée sur la reconstruction d'un volume à partir d'une série de projections 2D acquise à différents angles d'inclinaison (tilt) comme l'illustre la Figure II.25.

Cette technique est déjà largement développée dans l'imagerie médicale, où l'on utilise une source de rayons X, des ultrasons ou encore la résonance magnétique couplés à des détecteurs qui "tournent" autour du patient pour acquérir les différentes projections.

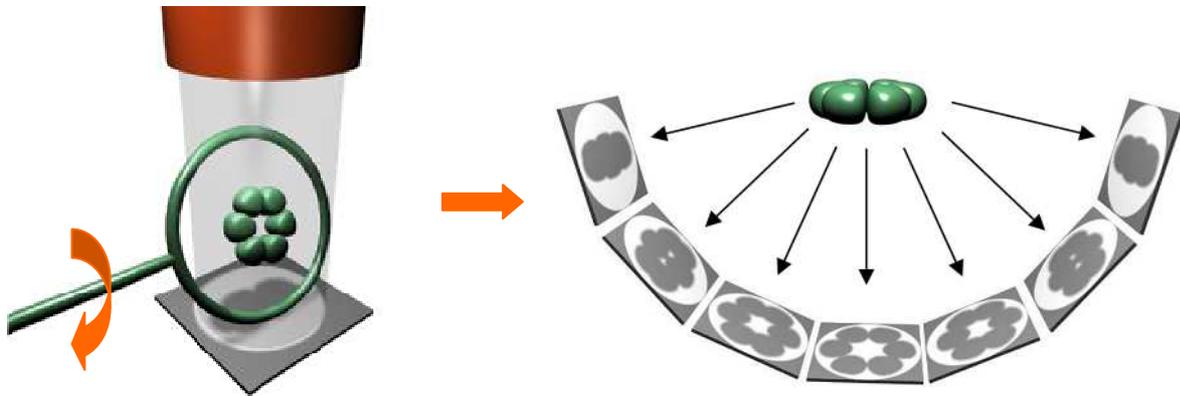


Figure II.25 : Principe de la tomographie 3D : le porte-échantillon est incliné par rapport au faisceau incident d'électrons. On obtient ainsi un ensemble de projections 2D de l'objet en 3D qui va permettre, grâce à un processus de reconstruction, d'obtenir l'image 3D de l'objet étudié.

La tomographie comprend 4 étapes principales :

a. L'acquisition des images

Celle-ci se fait sur un microscope électronique à transmission en utilisant une configuration qui a été légèrement modifiée par rapport à l'observation classique. En effet la largeur et l'épaisseur du porte-objet doivent être réduites afin de pouvoir acquérir des images entre environ -70° et $+70^\circ$ (jusqu'à $\pm 80^\circ$ dans les meilleures conditions) avec un pas pouvant aller de 0.5° à 2° . Plus le pas est fin et l'angle de « tilt » grand, plus la reconstruction sera optimale mais plus le temps d'acquisition sera long.

La préparation de l'échantillon aura une importance cruciale. Afin de limiter au maximum le cône d'ombre provoqué par les barreaux de la case, les cases de la grille doivent être les plus grandes possible et la position de la zone à étudier assez centrée. Le réglage de la position de l'objet étudié au centre de la zone d'observation, appelée position eucentrique, va également être primordial. En effet, l'échantillon doit être positionné sur l'axe de tilt de façon à minimiser les mouvements de l'image lors de l'acquisition, ainsi que les variations de focus.

La procédure à suivre et à répéter afin d'obtenir la série d'images est la suivante : l'opérateur règle l'angle de tilt, recentre l'objet sur l'écran, règle la mise au point et acquiert l'image. Ainsi, dans notre cas, le temps d'acquisition est d'environ trois heures. La Figure II.26 présente quelques images d'une série obtenue sur une nanoparticule unique d'or pour des angles d'inclinaison θ différents allant de -57° à $+57^\circ$.

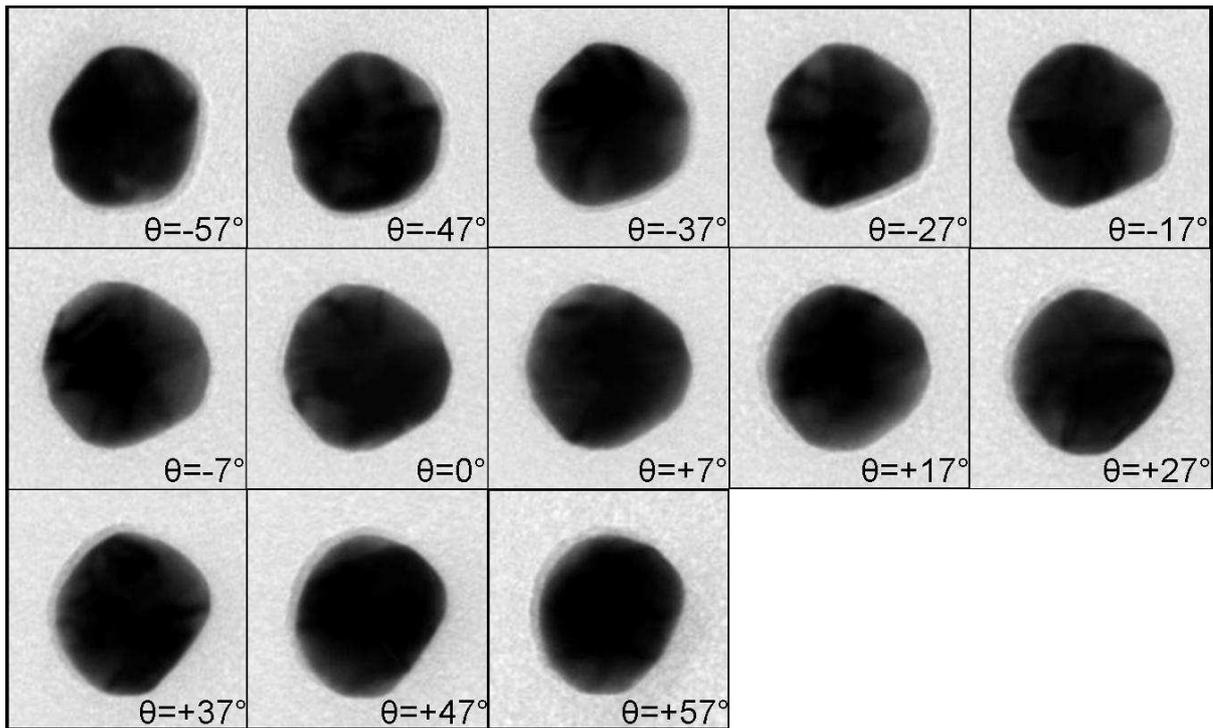


Figure II.26 : Evolution de l'image MET d'une nanoparticule en fonction de l'angle de rotation du porte-échantillon par rapport à sa position initiale ($\theta=0^\circ$).

Une fois l'ensemble des images obtenu, on doit effectuer l'alignement de ces images.

b. L'alignement

Il s'agit, à partir d'un logiciel de reconstruction de recentrer chaque image les unes par rapport aux autres afin que l'axe de tilt reste bien aligné. Cet alignement se fait par cross-corrélation. Pour chaque paire d'images consécutives, on réalise une corrélation croisée dans l'espace de Fourier. Si l'on considère deux images I_1 et I_2 que l'on souhaite aligner précisément suivant le même axe, la première étape consiste à calculer les transformées de Fourier (TF) des deux images (permettant de passer d'une représentation spatiale à une représentation fréquentielle de l'image). Ainsi, les détails fins de l'image correspondent aux petites fréquences spatiales et les éléments tels que les lignes et les contours correspondent aux grandes fréquences spatiales. Une fois les deux TF réalisées, on obtient ensuite une nouvelle image en prenant la transformée de Fourier inverse du produit de I_1 par le conjugué de I_2 . On doit alors calculer la différence de position entre le pic d'intensité maximum et le centre de l'image afin d'obtenir le vecteur déplacement de I_2 par rapport à I_1 . On obtient ainsi les translations entre chacune des paires d'images consécutives permettant de les recaler facilement les unes par rapport aux autres. Cette technique, qui est très rapide et simple à mettre en œuvre ne permet pas en revanche de corriger les translations en x et en y . Une fois les images alignées suivant l'axe de tilt, on peut reconstruire une « image 3-D ».

c. La reconstruction

Elle consiste à traiter la série de projections 2D alignées par différentes méthodes. Celle qui a été employée lors de notre étude est appelée rétroprojection pondérée. C'est une projection inverse qui s'obtient en faisant tourner le volume reconstruit à l'angle d'une projection donnée et en additionnant les intensités de cette projection le long d'un axe constant (cf. Figure II.27). Elle consiste à utiliser une fonction "filtre" qui permet de rééquilibrer l'échantillonnage des fréquences dans l'espace de Fourier ce qui a pour effet de corriger les effets de flou et donc d'améliorer la qualité des détails. C'est la méthode de reconstruction la plus utilisée en tomographie électronique car elle est simple et rapide (le temps de calcul du volume reconstruit est de l'ordre de quelques minutes à quelques dizaines de minutes).

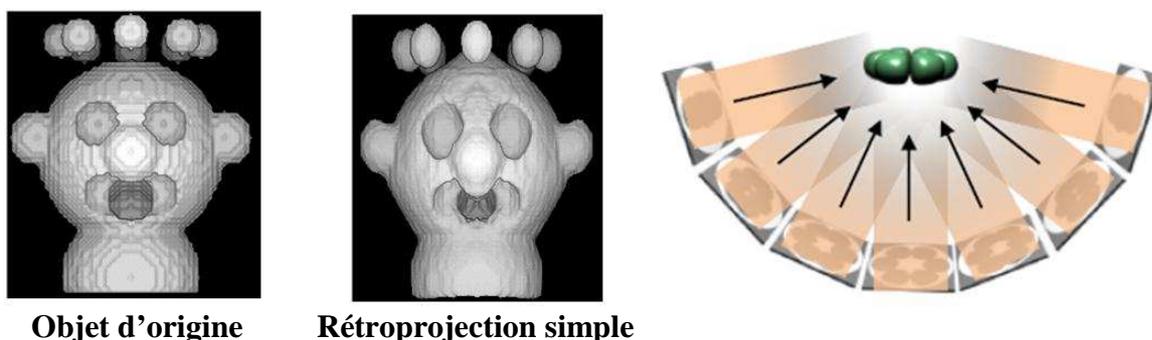


Figure II.27 : Reconstruction d'un objet d'origine par la méthode de rétroprojection pondérée.

L'angle de tilt étant limité à environ 70° , on ne peut pas faire tourner l'objet à 360° , il manque donc une partie de l'information dans un domaine angulaire donné pour la reconstruction. Ce cône d'ombre (missing wedge) est d'autant plus grand que l'angle de tilt est petit. Sa principale conséquence est la déformation de la reconstruction. En effet, afin d'obtenir l'image en 3D de l'objet initial, il va être nécessaire d'extrapoler la surface au niveau du cône d'ombre, introduisant ainsi une erreur à cet endroit. L'erreur peut être minimisée en effectuant une deuxième série de projections après rotation de l'échantillon de 90° comme l'illustre la Figure II.28. Cependant, cette technique est difficile à mettre en œuvre parce qu'elle implique d'une part d'être capable de tourner précisément la grille sur le porte-objet de 90° et d'autre part de recommencer une série d'images ce qui signifie qu'une seule nanoparticule est irradiée avec un fort grossissement pendant un temps deux fois plus long, augmentant ainsi les risques de casser le film.

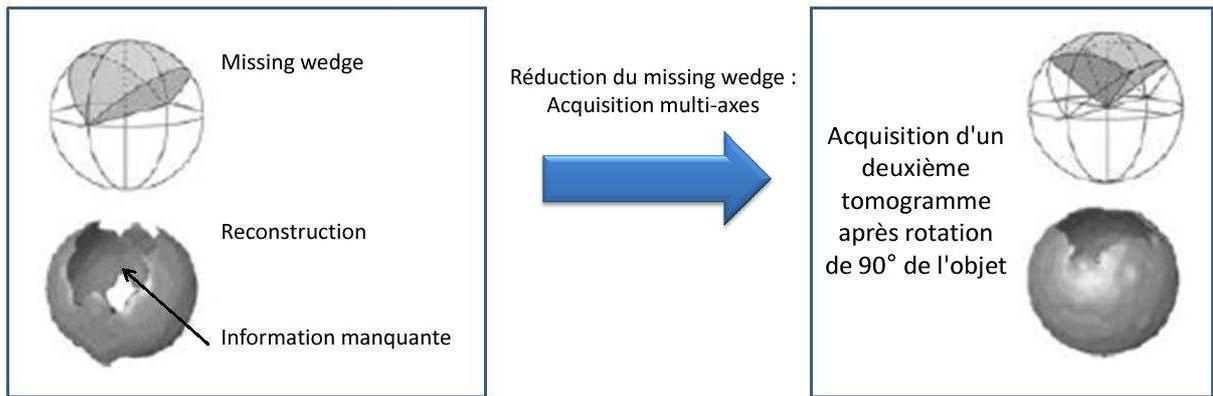


Figure II.28 : Schéma de principe de la réduction du cône d'ombre (missing wedge) par acquisition d'une deuxième série de projections 2D après rotation de 90° de l'objet sous le faisceau d'électrons.

d. La visualisation

La visualisation peut se faire à partir d'un logiciel de « rendering » (ImageJ,...). Il permet d'obtenir une image 3D de l'objet étudié et de pouvoir la faire pivoter à 360°. La Figure II.29 présente un résultat obtenu sur un nanotriangle d'or étudié au préalable en optique.

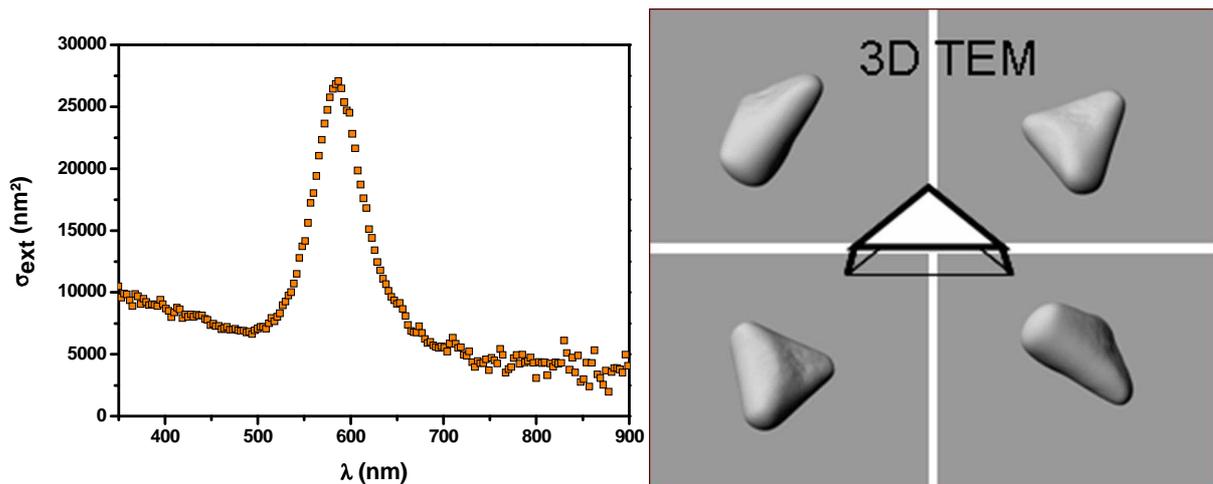


Figure II.29 : Section efficace d'extinction absolue d'un nanotriangle d'or et images de MET 3D du même objet vu sous différents angles.

Un ajustement très précis avec une méthode telle que la DDA peut alors être effectué à partir des tailles issues de ces images, le seul paramètre étant l'indice effectif du milieu environnant. Pour conclure, on voit que la tomographie 3D permet une caractérisation plus complète des nanoparticules qui peut s'avérer utile lors des études optiques et ceci va pouvoir mener à une meilleure corrélation entre les spectres d'extinction absolus et la morphologie fine des nano-objets considérés.

Nous allons maintenant nous intéresser à la méthode d'élaboration des échantillons utilisés.

III. Préparation des échantillons

III.1 - Technique du spin-coating : obtention d'échantillons dilués

La préparation des échantillons nécessite de s'adapter aux contraintes liées à la corrélation entre l'optique et la Microscopie Electronique à Transmission (MET). Le support doit donc être ultra-fin (pas de possibilité d'étudier des nanoparticules piégées dans une matrice épaisse), résistant mécaniquement et également être transparent aux électrons (pour la MET) et aux photons (pour la partie optique). On a donc choisi d'utiliser des grilles de microscope de nickel sur lesquelles est déposé un film de formvar. Il s'agit d'une résine dont on peut réaliser un film mince (épaisseur ≈ 50 nm) d'indice 1,5. La Figure II.30 présente la courbe de transmission d'une grille obtenue en moyennant un ensemble de mesures. La courbe expérimentale a été ajustée par un modèle théorique du type Fabry-Perot (lame de verre avec une certaine épaisseur et un indice fixé).

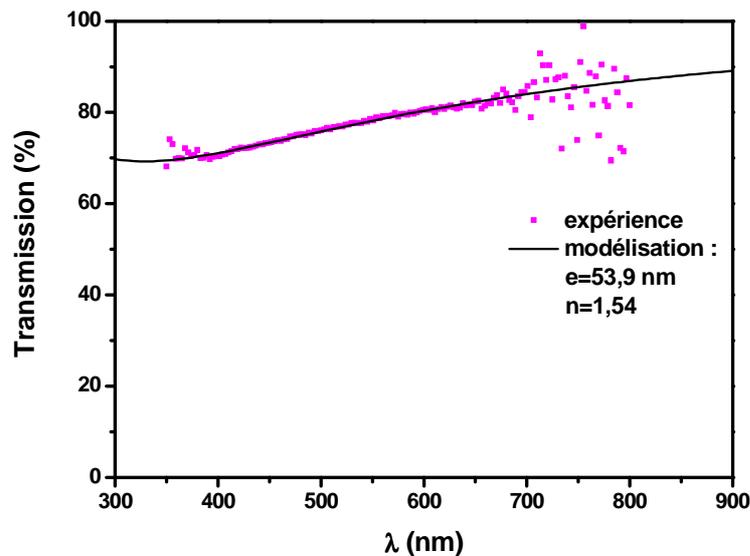


Figure II.30 : Courbe de la transmission du formvar en fonction de la longueur d'onde.

On constate que le formvar présente l'avantage d'être assez transparent dans le domaine visible et que l'épaisseur et l'indice obtenus par la modélisation sont en bon accord avec les données du fabricant. Cependant, nous avons vu que sa résistance au faisceau d'électrons est assez faible et qu'il faut éviter des observations prolongées en MET.

Ces grilles sont divisées en cases carrées indexées par un codage alphanumérique comme l'illustre la Figure II.31.

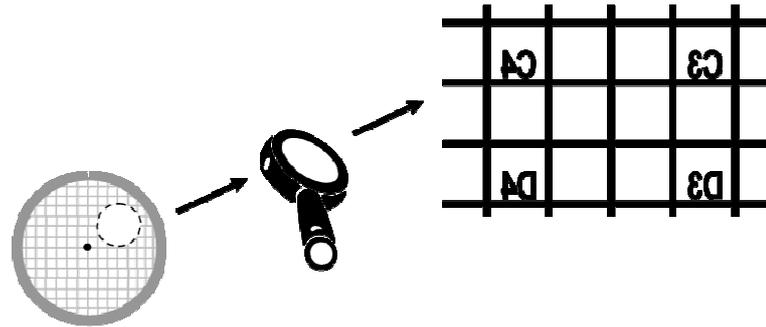


Figure II.31 : Zoom sur les cases d'une grille indexée par un codage alphanumérique.

Pour étudier une nanoparticule unique, il est nécessaire d'avoir un échantillon suffisamment dilué. La distance entre une particule et la suivante doit être supérieure à la largeur du profil de spot au niveau de l'échantillon (~0,8 microns) ce qui correspond à une concentration d'environ une nanoparticule/ μm^2 . De telles conditions sont obtenues par la technique du spin-coating (cf. Figure II.32).

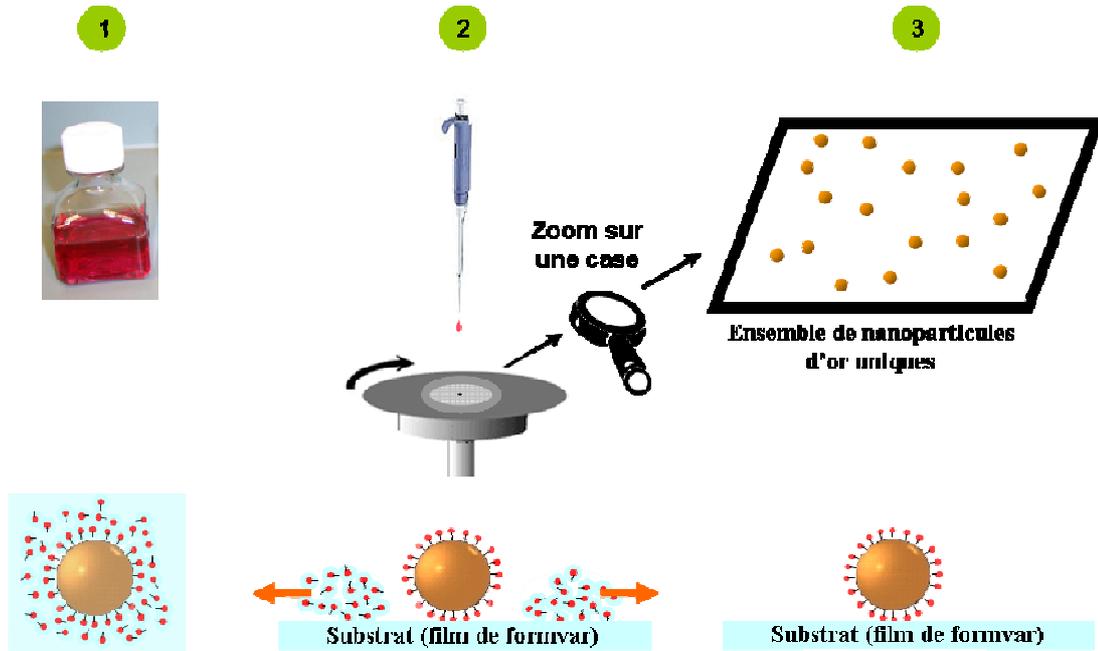


Figure II.32 : Schéma du dépôt de nanoparticules extraites d'une solution colloïdale par la méthode de spin-coating et allure d'une nanoparticule correspondante à chacune des trois étapes du dépôt.

On dépose, à partir d'une solution colloïdale, une ou plusieurs gouttes en fonction de la concentration souhaitée sur une grille fixée à une platine en rotation. Dans la solution colloïdale, les nanoparticules se présentent comme des micelles, la queue apolaire (hydrophobe) des molécules tensioactives qui stabilisent les nanoparticules étant dirigée vers l'intérieur de la nanoparticule et la tête polaire (hydrophile) étant tournée vers l'extérieur de la nanoparticule. La force centrifuge exercée va donc évacuer le solvant et l'excès de

stabilisateur vers l'extérieur de la grille, laissant les nanoparticules adhérer au substrat par des forces de Van der Waals.

III.2 - Choix du substrat ; comparaison entre le formvar et la silice

La majorité des études expérimentales a été réalisée sur des substrats de formvar grâce à sa grande transparence aux photons et à la possibilité d'en faire un film fin perméable aux électrons. Il existe d'autres substrats ultrafins pouvant remplir ces conditions comme la silice. Son indice varie en fonction de la longueur d'onde mais est de l'ordre de 1,46 dans la bande spectrale qui nous intéresse. Sa transmission est très bonne dans le domaine visible comme l'illustre la Figure II.33 obtenue en moyennant un ensemble de mesures réalisées en transmission et en modélisant la courbe par un modèle type Fabry-Perot.

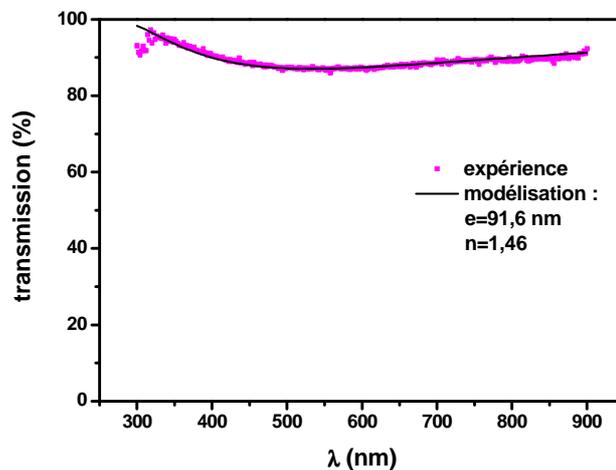


Figure II.33 : Courbe de la transmission de la silice en fonction de la longueur d'onde.

On a alors étudié des échantillons de nanoparticules sphériques d'or de 50 nm de diamètre environ déposées sur une grille de silice d'une part et sur une grille de formvar d'autre part. La Figure II.34 présente les spectres d'extinction expérimentaux de deux nanoparticules semblables de diamètre obtenu par MET. Ces spectres sont ensuite ajustés aux résultats théoriques obtenus par la théorie de Mie. Avec un substrat de formvar, le diamètre optique est très proche du diamètre obtenu indépendamment par la MET (erreur sur le rayon de 2,5%). Par contre, dans le cas de la silice, l'écart entre la réponse optique et la théorie de Mie dans le proche UV et au-delà de 600 nm est plus conséquent et l'erreur sur le rayon est de 14% environ. Sachant que la silice n'absorbe pas dans l'UV, ce comportement peut s'expliquer par le fait que la stœchiométrie dans le substrat n'est pas respectée c'est-à-dire que les substrats utilisés sont composés de SiO_x absorbant.

Au vu de la réponse optique obtenue avec la silice, on constate que le substrat de formvar est beaucoup plus adapté à une étude optique telle que nous la faisons, d'autant plus que la RPS va être située dans le bleu (par exemple dans le cas d'une nanoparticule sphérique d'argent). La silice présente néanmoins l'avantage de résister à de nombreux solvants (ce qui peut s'avérer utile pour le dépôt de certaines solutions colloïdales dont le solvant entraîne la dissolution du film de formvar) ainsi qu'à des températures assez élevées. De plus, le formvar n'est pas très « propre » et ceci peut s'avérer très gênant dans le cas où l'on étudie de petits objets (<10 nm). Les grilles de silice seront donc utiles lorsque l'on rencontrera de tels cas.

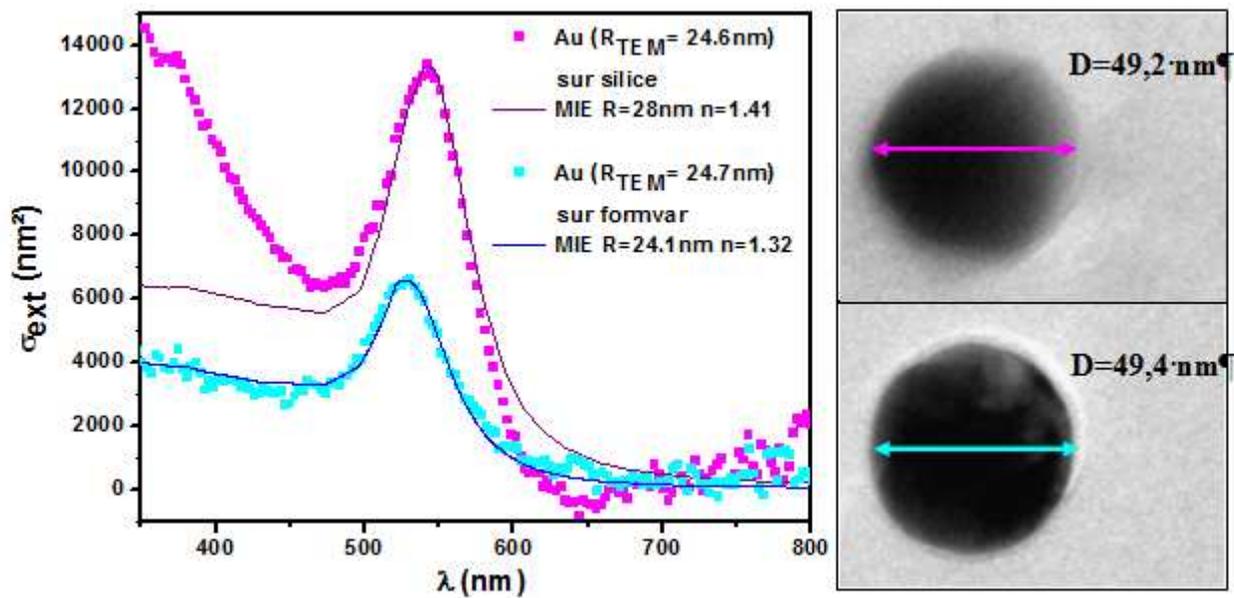


Figure II.34 : Spectres d'extinction expérimentaux d'une nanoparticule d'or sphérique déposée sur de la silice (carrés roses) et sur du formvar (carrés bleus) et corrélation avec la théorie de Mie (traits pleins) pour une taille et un indice fixés. Les images TEM de ces nanoparticules sont données en encadrés à droite. La nanoparticule déposée sur de la silice (haut) a pour diamètre 49,2 nm et la nanoparticule déposée sur du formvar (bas) a pour diamètre 49,4 nm.

IV. Systèmes étudiés : méthode d'élaboration

Dans cette partie, nous ne reviendrons pas sur la synthèse des doublets or-or étant donné que les résultats qui en ont découlé ont déjà fait l'objet d'un travail de thèse²¹ et que ceux-ci étaient de plus préformés en solution. Nous développerons plus spécifiquement la synthèse des systèmes expérimentaux liés à mon travail de thèse dont une grande partie à consister à faire l'étude de doublets mixtes (or-argent) et de doublets de cubes d'argent.

IV.1 - Doublets or-argent

a. Différentes méthodes utilisées

De nombreuses méthodes de synthèse ont été employées pour fabriquer des doublets or-argent.

a.1 - Mélange de solutions colloïdales commerciales

On a tout d'abord simplement effectué un mélange de solutions colloïdales d'or de 60 nm de diamètre et d'argent de 40 nm de diamètre commerciales (BBInternational) en quantité égale. En effet, étant donné que les doublets d'or s'étaient formés directement dans la solution, on imaginait que cette procédure s'appliquerait également entre les nanoparticules d'or et d'argent. Cependant, seuls des dimères d'or et des dimères d'argent ont pu être observés en MET.

L'or et l'argent ne partageant pas une grande affinité, on a rajouté de petits composés organiques dont le rôle est de créer des « ponts » afin que les particules se « collent » entre elles. Pour réaliser ceci, on a synthétisé des nanoparticules sur un support.

a.2 - Greffage chimique

Synthèse sur support

Cette synthèse a été développée initialement pour produire des doublets d'or²² à partir de nanoparticules d'or entourées de citrate. Les thiols et amines qui interviennent dans cette procédure ayant aussi une bonne affinité avec l'argent, on pouvait espérer par cette méthode former des doublets or-argent en grande quantité. La synthèse des solutions colloïdales ainsi que des doublets a été effectuée à partir des données de la littérature^{23, 24}. Ce protocole a été décrit pour des particules allant jusqu'à 30 nm. Cependant, pour des tailles supérieures, la stabilité des particules fonctionnalisées par les thio-alcools est plus délicate et conduit à une agrégation irréversible lors du greffage. Cette synthèse n'ayant donné aucun résultat probant, une méthode différente, toujours basée sur la création de ponts thiolés, a été développée.

Synthèse à partir de ponts thiolés

Il s'agit d'essayer d'utiliser un thiol commercial, le Biphenyl-4,4'-dithiol (Aldrich) présenté sur la Figure II.35, afin de faciliter la liaison entre une nanoparticule d'or et une nanoparticule d'argent. En effet, le Biphenyl-4,4'-dithiol est dissous dans du méthanol et dilué jusqu'à avoir la concentration adéquate. On rajoute une solution contenant autant de particules d'or que de particules d'argent, l'idéal étant d'avoir une molécule de ligand pour deux particules métalliques. Les thiols réagissent et s'accrochent à la surface des particules : utiliser

un dithiol permet ainsi de relier deux particules à condition de ne pas en mettre trop pour éviter l'agrégation. La difficulté de cette méthode réside dans les concentrations en thiols qui sont très faibles ce qui implique une très grande dilution de la solution initiale. La concentration finale est alors assez approximative et les résultats obtenus peuvent être variables d'une préparation à l'autre.

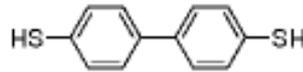


Figure II.35 : Formule développée de la molécule de Biphényl-4,4'-dithiol.

En effet, lorsque la concentration en thiols était la plus forte, nous avons observé des chaînes et des paquets de nanoparticules agrégés ce qui est impossible à interpréter du point de vue de l'optique. Mais lorsque la concentration n'était pas trop grande, quelques doublets ou triplets noyés au milieu de petits amas ont pu être obtenus.

b. Exemple de résultats

Les différents essais de synthèse de doublets sphériques or-argent ayant été souvent infructueux, les résultats obtenus sur ces objets sont minces. Cependant, avant de s'orienter vers d'autres types d'objets, des résultats assez concluants ont été obtenus. La Figure II.36 présente des images MET de doublets or-argent qui ont été synthétisés à l'aide de thiols comme expliqué ci-dessus. Les études optiques sur de tels objets n'ont pas pu être effectuées pour plusieurs raisons. Tout d'abord, si les doublets qui sont présentés ici sont assez sphériques, de nombreux autres doublets qui ont été observés possédaient au moins l'une des deux nanoparticules assez déformée donc assez difficile à modéliser par la suite. De plus, comme il a été dit, la rentabilité de cette méthode de synthèse est très faible et seules quelques dizaines de doublets étaient réparties sur toute la grille, c'est-à-dire que la probabilité de trouver un doublet or-argent sur une case sans l'avoir observée préalablement en MET était très faible. Nous avons donc essayé d'appliquer la procédure qui consiste à effectuer la MET avant l'optique (cf. partie III.3. de ce chapitre). Mais, à moins d'observer les doublets à fort grossissement, il est impossible de savoir si ceux-ci sont des doublets d'or (les plus nombreux généralement sur l'échantillon), des doublets d'argent ou des doublets or-argent. En effet, le contraste entre l'or et l'argent est différent, ce dernier apparaissant plus clair que l'or, mais ceci n'est réellement visible que lorsque des nanoparticules des deux métaux sont simultanément présentes sur l'image. En outre, même si les deux métaux sont présents sous le faisceau d'électrons, il est impossible d'arriver à faire la distinction entre l'or et l'argent à faible grossissement. Ceci implique que le repérage préalable en MET de doublets or-argent

se fait obligatoirement à fort grossissement ce qui induit une forte détérioration du substrat. Ceci a donc provoqué un déchirement du film aux endroits concernés, ce qui a empêché toute étude optique par la suite. Néanmoins, au vu des images obtenues, il apparaît clairement que cette méthode de synthèse est la plus fructueuse. Des études chimiques plus poussées au niveau du dosage de la concentration en thiols auraient sans doute permis d'augmenter le rendement de la réaction et ainsi de pouvoir s'abstenir de réaliser la MET avant l'optique.

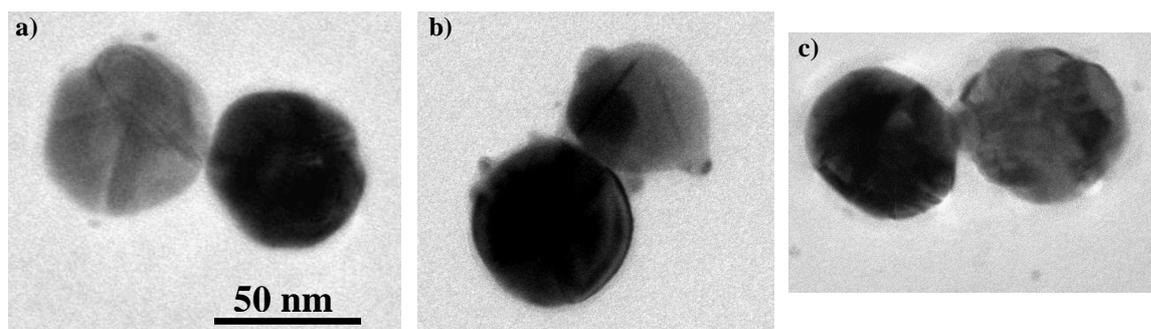


Figure II.36 : a), b) et c) Images MET de doublets or-argent synthétisés à l'aide de molécules thiolées.

IV.2 - Dimères d'argent

Des études sur des dimères d'argent ont également été réalisées. Deux méthodes de synthèse ont été utilisées : l'une à base de citrate et l'autre à base de PVP. En changeant quelques facteurs tels que le temps de réaction ou la température, nous verrons qu'il est possible de synthétiser des cubes d'argent.

a. Dimères sphériques d'argent

a.1 - Synthèse à base de citrate

La méthode de synthèse employée pour obtenir des nanoparticules sphériques d'argent à base de citrate a été décrite dans le paragraphe IV.1.a.2. Les doublets de sphères se forment ensuite en solution sans ajout supplémentaire.

a.2 - Synthèse à base de PVP

Les nanoparticules d'argent peuvent être d'autre part synthétisées à partir du polyvinylpyrrolidone (PVP). Le protocole utilisé est le suivant^{25, 26} : dans un ballon tricol on porte sous agitation à 150°C pendant 1 heure une solution d'éthylène glycol (EG). On ajoute simultanément, goutte à goutte (une goutte toutes les 10 secondes), 3 mL d'une solution d'EG contenant 48 mg d'AgNO₃ et 3 mL d'une solution d'EG contenant 48 mg de PVP Mw=55000. La réaction est stoppée après 30 min. Une fois revenu à température ambiante, l'EG et le PVP en excès sont éliminés par lavage. Typiquement on ajoute 20 mL d'éthanol à

la solution d'EG qui est centrifugée 10 min à 8000tr/min. Le surnageant est éliminé puis les particules sont redispersées dans de l'éthanol. Après 3 cycles les particules sont redispersées dans de l'eau. Encore une fois, les doublets seront formés en solution sans produit supplémentaire.

b. Dimères de cubes d'argent

A partir d'un protocole assez semblable à celui utilisé pour synthétiser des nanoparticules sphériques d'argent, il est possible de fabriquer des nanocubes d'argent et par la suite des dimères de cubes.

b.1 - Méthode de synthèse de cubes uniques d'argent

Le protocole utilisé pour synthétiser des cubes est le suivant²⁷ : on chauffe dans un ballon de 25 mL muni d'un réfrigérant 6 mL d'EG à 150°C sous agitation pendant 1 heure.

On prépare trois solutions dans de l'EG :

- une à 48mg/ml d'AgNO₃
- une à 20mg/ml de PVP (Mw 55000)
- une à 3 mM de Na₂S (sulfure de sodium)

Peu après avoir injecté 80 µL de la solution de sulfure (qui va se coller préférentiellement sur certaines faces de l'argent afin de favoriser la croissance suivant ces faces), 1.5 mL de la solution de PVP et 0.5 mL de la solution d'argent sont ajoutés rapidement. Après 8 minutes, la réaction est stoppée et les cubes obtenus sont lavés par centrifugation/redispersion. (même protocole que pour les particules sphériques d'argent PVP).

Afin de juger du bon rendement de cette méthode de synthèse, des observations en MET ont été réalisées. Pour pouvoir observer un grand nombre d'objets et estimer connaître la dispersion en taille et en forme des nanocubes étudiés, une goutte de la solution a été déposée sur une grille recouverte d'un film de formvar sans faire de spin-coating. On a ainsi pu observer des amas de cubes et juger de leur morphologie. La Figure II.37 montre certaines images de MET prises sur un échantillon de nanocubes d'argent réalisé de cette façon. On constate clairement que la solution est très monodisperse en taille et en forme. De plus les cubes possèdent des arêtes bien nettes, même si les coins sont légèrement rognés.

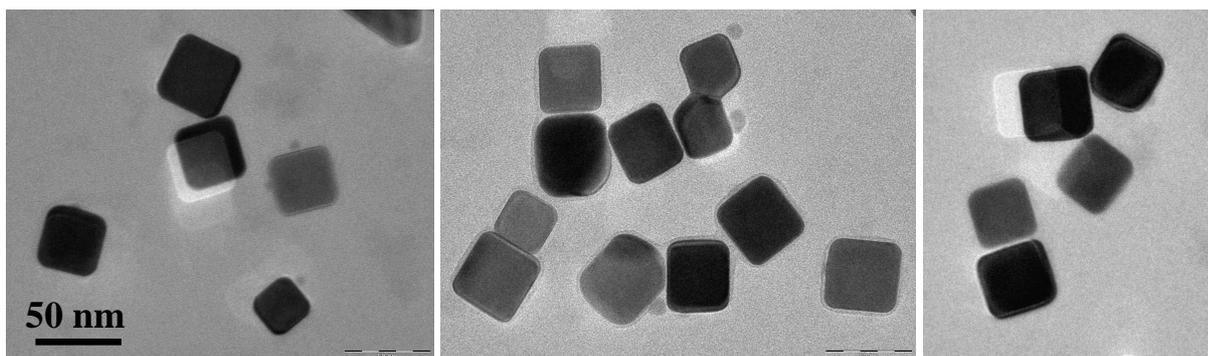
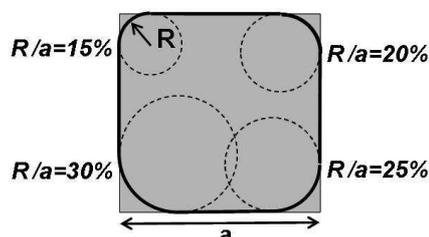


Figure II.37 : Images MET de cubes d'argent synthétisés par la méthode décrite ci-dessus (goutte déposée sur un film de formvar pour permettre d'effectuer une étude statistique).

En effectuant une étude précise de la taille et de la « sphéricité » sur un échantillon de 75 cubes, on constate que 83% des cubes observés remplissent les deux conditions suivantes :

- rapport d'aspect $\frac{a_1}{a_2} \leq 1.11$
- sphéricité $\frac{R}{a} \leq 0.22$



R symbolise le rayon de courbure moyen calculé en faisant la moyenne du rayon de courbure des quatre coins du cube, a_1 et a_2 correspondent respectivement au côté le plus long et le plus court de la projection du cube modélisé par un rectangle et a représente la dimension moyenne des quatre arêtes du cube.

b.2 - Méthode de synthèse des dimères de cubes d'argent

La synthèse des dimères de cubes d'argent a été réalisée de la façon suivante²⁸ : on chauffe dans un ballon de 25 mL muni d'un réfrigérant 6mL d'EG à 145°C sous agitation pendant 90 minutes. Pendant ce temps, 64 mg d'AgNO₃ et 64 mg de PVP (Mw 55000) sont dissous séparément dans 3 mL d'EG. Une solution d'EG à 10mM en NaCl est aussi préparée et l'on ajoute 920 µL de cette solution à celle contenant le PVP. Les deux solutions sont ajoutées simultanément à la solution chauffée au goutte à goutte (une goutte toute les 10s). Le mélange est chauffé pendant 21h puis les nanoparticules obtenues sont lavées par centrifugation/redispersion.

La Figure II.38 présente quelques doublets obtenus en utilisant ce protocole. On constate que, si la plupart des cubes sont bien dessinés comme avec la synthèse de cubes simples, certaines particules sphériques n'ont pas subi de transformation jusqu'à avoir une forme cubique et on a aussi observé des dimères cube/sphère.

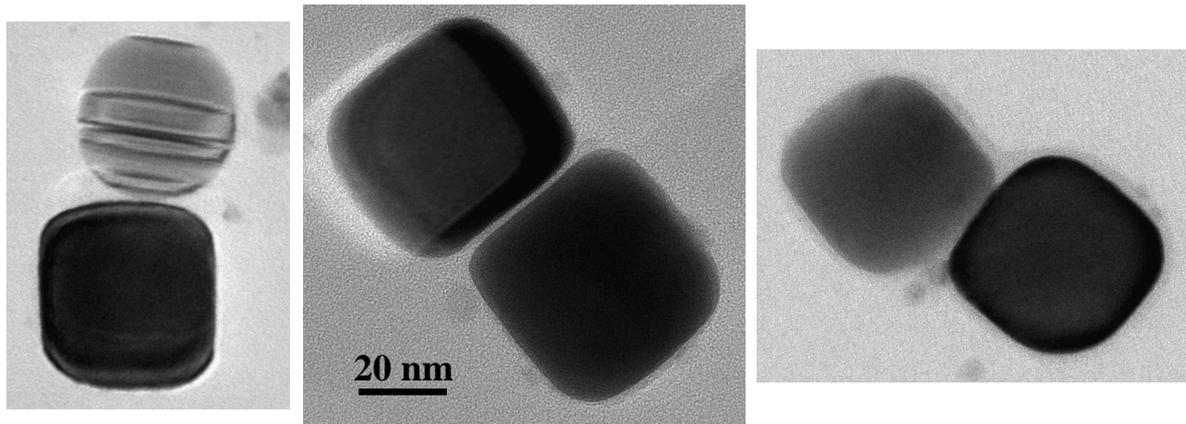


Figure II.38 : Images MET d'un doublet cube/sphère (gauche) et de deux doublets de cubes dont l'un possède une interface constituée par deux surfaces planes en regard (centre) et l'autre est composé d'un cube en légère rotation par rapport à l'autre (droite).

IV.3 - Nanocoques : cœur constitué d'eau et coquille d'alliage or-argent

J'ai pu également m'intéresser au cours de ma thèse à des nanocoques dont le cœur est constitué d'eau et la coquille d'un alliage or-argent. Celles-ci ont été synthétisées de la façon suivante²⁹ : des particules d'argent sont synthétisées suivant le protocole polyol décrit précédemment. Rapidement, on dissout 25 mg d'AgNO₃ et 100 mg de PVP dans 10 mL d'EG anhydre et le mélange est chauffé 1.5h à 160°C. Pour obtenir les coquilles, 250 µL de cette solution est ajouté à 5 mL d'eau, qui est portée à ébullition 15 minutes. On ajoute alors un volume spécifique de solution 1 mM d'HAuCl₄. Pour obtenir une composition 50/50 en or/argent, ce volume est de 900 µL. La solution est maintenue à reflux 20 min sous agitation. Une fois la solution revenue à température ambiante, un précipité d'AgCl se dépose au fond du ballon. Pour le redissoudre on ajoute du NaCl (en poudre) jusqu'à ce qu'il ne soit plus visible. La solution est alors centrifugée 15 min à 10000 tr/min. Le surnageant contenant AgCl et NaCl est enlevé à l'aide d'une pipette et les particules dans le culot du tube sont redispersées dans de l'eau. Ce lavage est répété 5 fois pour éliminer toute trace de sel.

Des images de microscopie ainsi que les spectres d'extinction bruts correspondants sont représentés en Annexe IV.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale permet, grâce à une lampe blanche, de faire l'étude optique de nanoparticules uniques sur une large bande spectrale. Lorsque cette technique est réalisée en lumière polarisée et combinée avec la Microscopie Electronique à Transmission, il est alors possible d'obtenir une caractérisation complète des nano-objets étudiés en déterminant des paramètres tels que leur taille, leur forme et leur section efficace d'extinction absolue. Des études très prometteuses ont été menées en corrélant la réponse optique à la modélisation en trois dimensions des nanoparticules grâce au développement de la tomographie 3D.

Ces techniques ont donc pu être appliquées afin de faire l'étude optique de nano-objets variés tels que des nanocubes d'argent et des dimères de nanocubes d'argent dont l'étude va faire l'objet des deux prochains chapitres

Références

- ¹ B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, et al., *Optical properties of gold clusters in the size range 2-4 nm*, Physical Review B **57**, 1963 (1998).
- ² M. A. Van Dijk, M. Lippitz, and M. Orrit, *Far-field optical microscopy of single metal nanoparticles*, Accounts of Chemical Research **8**, 4989 (2005).
- ³ M. A. Van Dijk, A. L. Tchebotareva, M. Orrit, et al., *Absorption and scattering microscopy of single nanoparticles*, Physical Chemistry Chemical Physics **8**, 3486 (2006).
- ⁴ T. Klar, M. Perner, S. Grosse, et al., *Surface plasmon resonance in single metallic nanoparticles*, Physical Review Letters **80**, 4249 (1998).
- ⁵ C. Sönnischen, T. Franzl, T. Wilk, et al., *Plasmon resonances in large noble-metal clusters*, New Journal of Physics **4**, 93.1 (2002).
- ⁶ A. Arbouet, D. Christofilos, N. Del Fatti, et al., *Direct Measurement of the Single-Metal-Cluster Optical Absorption*, Physical Review Letters **93**, 127401 (2004).
- ⁷ P. Billaud, J.-R. Huntzinger, E. Cottancin, et al., *Optical extinction spectroscopy of single silver nanoparticles*, European Physical Journal D **43**, 271 (2007).
- ⁸ P. Billaud, S. Marhaba, N. Grillet, et al., *Absolute optical extinction measurements of single nano-objects by spatial modulation spectroscopy using a white lamp*, Review of Scientific Instruments **81**, 043101 (2010).
- ⁹ O. L. Muskens, N. Del Fatti, F. Vallée, et al., *Single metal nanoparticle absorption spectroscopy and optical characterization*, Applied Physics Letters **88**, 063109 (2006).

Chapitre II

- ¹⁰ J. Lermé, C. Bonnet, M. Broyer, et al., *Optical response of metal or dielectric nano-objets in strongly convergent beams*, Physical Review B **77**, 245406 (2008).
- ¹¹ P. Billaud, S. Marhaba, E. Cottancin, et al., *Correlation between the extinction spectrum of a single metal nanoparticle and its electron microscopy image*, The Journal of Physical Chemistry C **112**, 978 (2008).
- ¹² J. Lermé, G. Bachelier, P. Billaud, et al., *Optical response of a single spherical particle in a tightly focused light beam: application to the spatial modulation spectroscopy technique*, J. Opt. Soc. Am. A **25**, 493 (2008).
- ¹³ C. F. Bohren and D. P. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles* (Wiley, New York, 1983).
- ¹⁴ P. B. Johnson and R. W. Christy, *Optical constants of the noble metals*, Physical Review B **6**, 4370 (1972).
- ¹⁵ E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids* (Academic Press, New York, 1985-1991).
- ¹⁶ L. J. Sherry, S.-H. Chang, G. C. Schatz, et al., *Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Nanocubes*, Nano Letters **5**, 2034 (2005).
- ¹⁷ M. K. Knight, Y. Wu, J. B. Lassiter, et al., *Substrates Matter: Influence of an Adjacent Dielectric on an Individual Plasmonic Nanoparticle*, Nano Letters **9**, 2188 (2009).
- ¹⁸ T. Ung, L. M. Liz-Marzan, and P. Mulvaney, *Controlled Method for Silica Coating of Silver Colloids. Influence of Coating on the Rate of Chemical Reactions*, Langmuir **14**, 3740 (1998).
- ¹⁹ H. Tamaru, H. Kuwata, H. Miyazaki, et al., *Resonant Light Scattering from Individual Ag Nanoparticle and Particle Pairs*, Applied Physics Letters **80**, 1826 (2002).

- 20 J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, et al., *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles*, The Journal of Chemical Physics **116**, 6755 (2002).
- 21 S. Marhaba, Thèse de doctorat, *Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques*, Université Claude Bernard Lyon 1, (2008)
- 22 R. Sardar, T. B. Heap, and J. S. Shumaker-Parry, *Versatile Solid Phase Synthesis of Gold Nanoparticle Dimers Using an Asymmetric Functionalization Approach*, Journal of the American Chemical Society **129**, 5356 (2007).
- 23 G. Frens, *Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions*, Nature Physical Science **221**, 20 (1973).
- 24 S. K. Ghosh, A. Pal, S. Kundu, et al., *Fluorescence quenching of 1-methylaminopyrene near gold nanoparticles: size regime dependence of the small metallic particles*, Chemical Physics Letters **395**, 366 (2004).
- 25 B. Wiley, Y. Sun, and Y. Xia, *Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties*, Accounts of Chemical Research **40**, 1067 (2007).
- 26 D. Kim, S. Jeong, and J. Moon, *Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection*, Nanotechnology **17**, 4019 (2006).
- 27 A. R. Siekkinen, J. M. McLellan, J. Chen, et al., *Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium sulfide or sodium hydrosulfide*, Chemical Physics Letters **432**, 491 (2006).
- 28 W. Li, P. H. C. Camargo, X. Lu, et al., *Dimers of Silver Nanospheres: Facile Synthesis and Their Use as Hot Spots for Surface-Enhanced Raman Scattering*, Nano Letters **9**, 485 (2008).

Chapitre II

- ²⁹ Y. Sun and Y. Xia, *Alloying and Dealloying Processes Involved in the Preparation of Metal Nanoshells through a Galvanic Replacement Reaction*, *Nano Letters* **3**, 1569 (2003).

Chapitre III

Chapitre III. Etude de nanoparticules uniques d'argent : effets de forme et photo-oxydation

I. Introduction

De nombreuses études réalisées sur des nano-objets d'argent ont mis en évidence un phénomène de vieillissement se traduisant par un processus de sulfuration ou d'oxydation de l'argent¹⁻⁴. Par exemple, Qi et al ont étudié la cinétique d'oxydation de nanoparticules d'argent sur des nanofils de silice, ZnO ou silicium¹. Des analyses EDX ont permis de montrer que le processus d'oxydation à l'air ambiant se prolongeait sur plusieurs jours. Il est accéléré dans les petites particules présentant un plus grand rapport surface sur volume. Néanmoins, des analyses SERS ont montré que l'attachement de thiols à la surface des nanoparticules ralentissait fortement le processus d'oxydation. De leur côté, Battie et al. se sont intéressés à la croissance de nanoparticules d'argent sous éclairage laser. Ils ont constaté sur leur spectres d'absorption qu'après avoir envoyé de fortes doses laser sur des nanoparticules d'argent, le pic de la RPS était décalé vers le rouge et que son amplitude diminuait. Ils ont corrélé ce phénomène à la formation d'une couche d'oxyde d'argent à haut indice de réfraction grâce à l'étude sous vide de nanoparticules d'argent qui ne présentent aucune évolution au cours du temps². D'un point de vue théorique, Zhdanov et al. ont modifié un modèle décrivant la cinétique de croissance de films d'oxyde sur des métaux pour l'appliquer à des sphères nanométriques. Ils ont comparé la vitesse du taux d'oxydation dans des sphères d'argent avec celle dans des films de métal ou des échantillons macroscopiques et ont ainsi mis en évidence une augmentation du taux d'oxydation lorsque l'on passe d'un film d'argent à un ensemble de nanoparticules en accord avec des nombreuses observations expérimentales³. Enfin, Yin et al. ont élaboré des nanoparticules d'argent en se basant sur le procédé Tollens. En jouant sur le milieu environnant lors de la préparation des nanoparticules d'argent, ils constatent que la RPS se décale vers le rouge lorsqu'on passe d'un milieu neutre (N₂) à un milieu de plus en plus riche en O₂. En comparant ces observations avec un modèle cœur-coquille en considérant une coquille d'oxyde Ag₂O, ils ont montré que ce modèle reproduisait bien leurs observations expérimentales⁴.

On voit à travers ces exemples de travaux pris dans la littérature que le photovieillissement est souvent rencontré dans l'argent et ceci quelles que soient la forme et la taille des nano-objets considérés. Connaître les paramètres qui influent sur ce processus est donc

d'un enjeu important. D'autre part, la lumière est connue pour permettre des changements de forme de nanoparticules. Par exemple, il a été possible, par un processus complexe, d'effectuer une transformation photo-induite de petites nanoparticules sphériques d'argent en nanoprismes de taille plus élevée en utilisant la lumière avec des longueurs d'onde comprises entre 350 et 700 nanomètres⁵.

Le but de ce travail va donc être de connaître les paramètres qui sont à l'origine du vieillissement dans des nanoparticules d'argent. On va également essayer de déterminer si les effets de forme ainsi que l'oxydation sont des phénomènes distincts ou liés et si leur dynamique diffère ou non. Pour mener cette étude, nous allons nous intéresser à la réponse optique de nanoparticules uniques d'argent. Nous verrons plus particulièrement comment cette réponse optique évolue au cours du temps lorsque les nanoparticules sont maintenues sous éclairage.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux facteurs agissant sur le vieillissement de nanoparticules sphériques. Puis nous regarderons la dynamique des deux processus en compétition (changement de forme et photo-oxydation) sur des nanocubes uniques d'argent. Nous étudierons ainsi l'évolution des spectres optiques d'une part, l'allure et la composition des nanocubes exposés sous lumière blanche d'autre part par observation directe en MET et par diffraction. Nous montrerons en particulier que la réponse optique nous renseigne sur la forme des nanoparticules étudiées. Enfin, nous verrons l'influence des différentes bandes spectrales présentes dans un corps noir tel que la source lumineuse dont nous disposons. Pour cela, l'étude optique de dimères d'argent sera réalisée.

II. Evolution temporelle d'une sphère d'argent sous éclairage

Les études expérimentales réalisées sur l'argent montrent que la réponse optique de nanoparticules d'argent sous éclairage varie au cours du temps.

La Figure III.1 présente l'évolution typique de spectres optiques de nanoparticules d'argent sous éclairage. Quelle que soit leur forme (sphérique ou cubique), la RPS s'atténue et se décale vers le rouge au cours du temps.

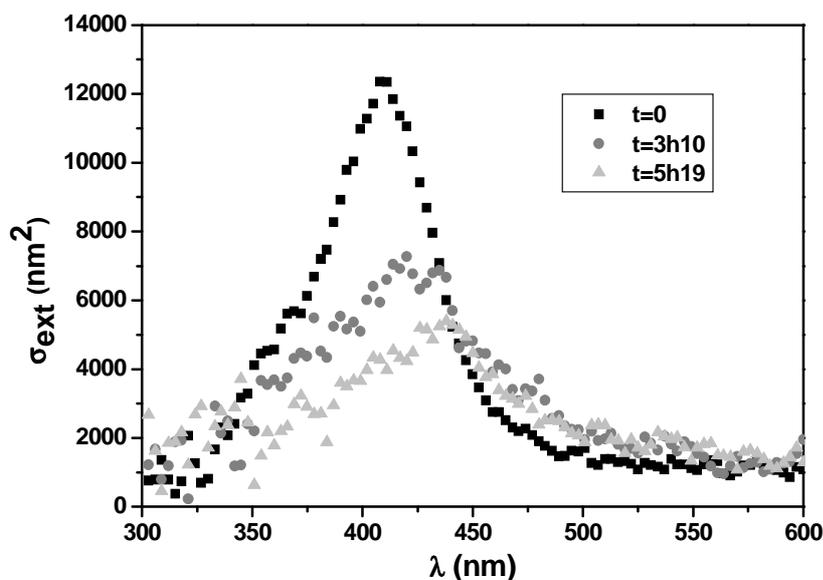


Figure III.1 : Evolution en fonction du temps de la Résonance Plasmon de Surface d'une nanoparticule sphérique d'argent stabilisée par du citrate.

D'après les nombreux travaux réalisés sur l'argent et évoqués précédemment, ce phénomène est probablement dû à une oxydation de l'argent. Pour s'en convaincre, on s'est intéressé à l'influence de l'oxygène sur la cinétique du vieillissement.

II.1 - Etude expérimentale sous atmosphère enrichie en oxygène

L'influence de l'air –et en particulier de l'oxygène contenu dans l'air– sur la réponse optique a déjà été mise en évidence. D'une manière générale, si on réalise les études optiques sous vide², sous atmosphère d'argon⁶ ou d'azote⁴, on note une très haute stabilité de la réponse optique en fonction du temps suggérant que ces environnements spécifiques permettent de « bloquer » l'oxydation des nanoparticules d'argent. Dans notre cas les expériences sont réalisées à l'air et les temps caractéristiques de vieillissement sont relativement longs (de l'ordre de quelques heures). On a donc préféré enrichir l'atmosphère en oxygène afin de regarder si le vieillissement de la nanoparticule d'argent était accéléré. Pour cela, on a envoyé à l'aide d'un tube très fin un flux d'air contenant un pourcentage d'oxygène d'environ 35 % directement au niveau de la surface de l'échantillon, entre les deux objectifs.

La Figure III.2 présente la comparaison entre l'évolution temporelle du maximum de signal normalisé dans le cas où l'environnement proche de la nanoparticule d'argent étudiée est constitué d'air ambiant et dans le cas où il s'agit d'air enrichi en oxygène. On voit nettement que la cinétique du vieillissement est très différente dans les deux cas malgré le faible enrichissement en oxygène de l'air. En effet, la courbe correspondant à la présence du

flux d'oxygène présente une rupture de pente dans la cinétique du vieillissement entre le moment où la particule est à l'air ambiant et celui où l'on met le flux en place.

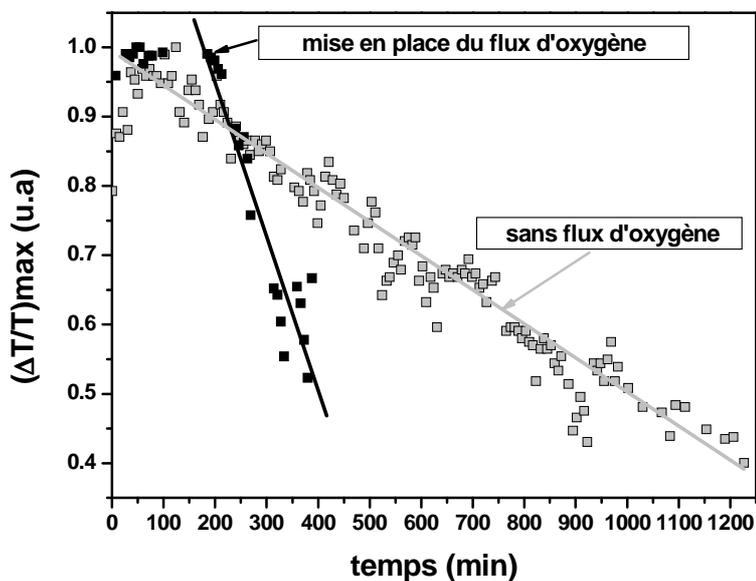


Figure III.2 : Evolution du maximum du signal normalisé en fonction du temps d'un nanocube d'argent unique éclairé à l'air ambiant (carrés gris) et éclairé dans une atmosphère enrichie en oxygène (carrés noirs). Des droites moyennes sont tracées afin de faciliter la lecture de la pente.

Ceci signifie donc que l'oxygène joue un rôle primordial dans ce phénomène de vieillissement et que l'hypothèse d'oxydation de l'argent qui avait été avancée peut être validée.

II.2 - Influence des paramètres expérimentaux sur la réponse optique : rôle des stabilisateurs

Néanmoins il est connu que les stabilisateurs jouent également un rôle dans la cinétique d'oxydation^{1, 7}. C'est pourquoi on s'est intéressé à l'influence du stabilisateur sur cette cinétique.

Afin de savoir si le phénomène de vieillissement de l'argent décrit précédemment n'est pas uniquement dû à une réaction du stabilisateur utilisé (en l'occurrence le PVP) sous éclairage prolongé, nous avons réalisé l'étude de l'évolution de la réponse optique en fonction du temps de nanoparticules sphériques d'argent stabilisées par deux produits différents : le citrate et le PVP. La Figure III.3 présente les spectres d'extinction absolue typiques d'une nanoparticule sphérique d'argent stabilisée d'une part par du PVP et d'autre part par du citrate. On constate que les spectres d'extinction présentent une évolution semblable en fonction du temps : la RPS des nanoparticules est atténuée et décalée vers le rouge suite à un éclairage prolongé. Cependant, il apparaît de façon évidente que la nature du stabilisateur modifie la cinétique du vieillissement. On remarque qu'au bout d'un temps

équivalent ($t \sim 3h$), le maximum de signal est divisé par un facteur deux dans le cas du citrate alors que dans le cas du PVP, la RPS est encore peu atténuée. Ceci peut s'expliquer par la structure même du PVP et du citrate. En effet, ce dernier correspond à une chaîne carbonée de petite longueur qui de plus ne recouvre pas complètement la nanoparticule d'argent. Les espaces sont alors nombreux au niveau de la surface de la nanoparticule et ainsi l'air –et en particulier l'oxygène– ambiant peut facilement pénétrer jusqu'à la surface. En revanche, le PVP se présente quant à lui comme une très longue chaîne repliée sur elle-même telle une pelote de laine. La surface de la nanoparticule est alors recouverte en grande partie par ce stabilisateur, freinant ainsi le « passage » de l'oxygène. Cela pourrait expliquer pourquoi le vieillissement est plus lent dans le cas du PVP que dans le cas du citrate.

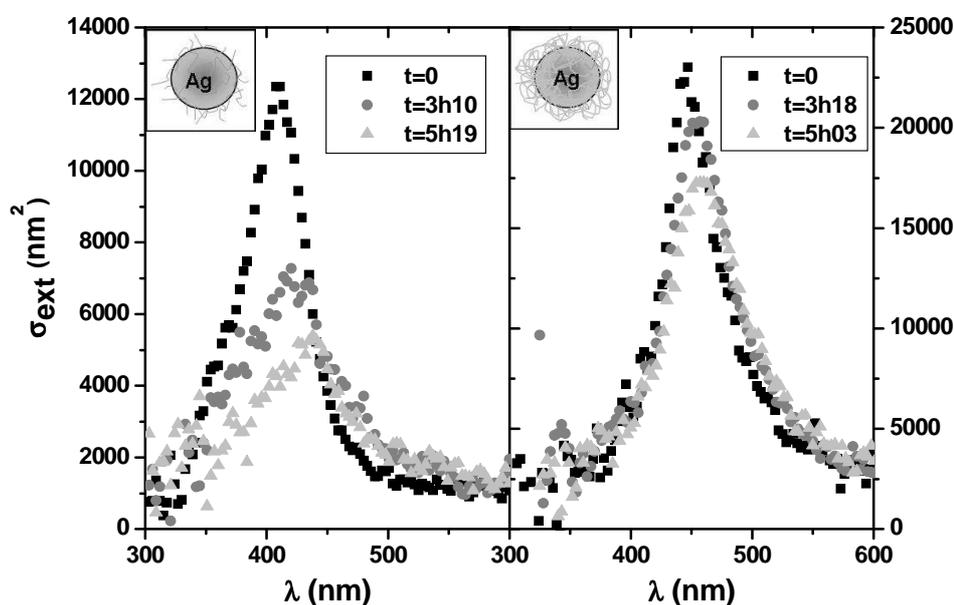


Figure III.3 : Evolution en fonction du temps de la Résonance Plasmon de Surface d'une nanoparticule sphérique d'argent stabilisée par du citrate (à gauche) et par du PVP (à droite).

Les résultats obtenus ici sur des nanoparticules uniques d'argent sont en bon accord avec des mesures réalisées sur des ensembles⁷.

D'après notre étude, il semble donc préférable d'utiliser des nanoparticules stabilisées avec du PVP si l'on veut freiner l'effet de vieillissement de l'argent.

II.3 - Suivi du vieillissement d'une nanoparticule sphérique d'argent en MET

Afin de visualiser les effets du vieillissement sur l'allure des nanoparticules, on a observé des nanoparticules sphériques d'argent de diamètre moyen 25 nm en MET. On constate sur la Figure III.4 que dans le cas d'une nanoparticule d'argent qui n'a pas été soumise à un éclairage prolongé, la différence de contraste entre la nanoparticule et le substrat est très

nette comme l'illustre la coupe en niveaux de gris correspondante. Pour une nanoparticule ayant été soumise à une exposition prolongée sous lumière blanche, les contours de la nanoparticule sont flous et l'on peut même distinguer la formation d'une coque plus claire autour d'un « noyau » central sombre. Sachant que l'oxyde d'argent possède un nombre d'atomes d'argent par unité de volume inférieur à celui de l'argent pur, et que sa structure est probablement moins cristallisée que celle de l'argent pur qui est généralement polycristallin, on peut raisonnablement conclure que l'image MET obtenue correspond à une structure de type cœur-coquille (avec un cœur d'argent et une coquille d'oxyde d'argent).

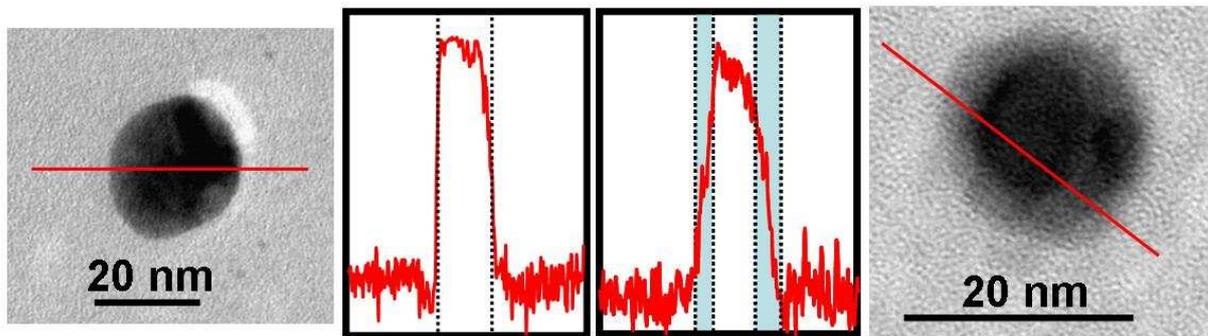


Figure III.4 : Coupes en niveaux de gris sur une nanoparticule unique sphérique d'argent déposée sur une grille de formvar sans étude optique (à gauche) et après une exposition prolongée sous lumière blanche (à droite).

La Figure III.5 présente les spectres optiques tracés à divers instants d'une nanoparticule sphérique d'argent soumise à une exposition sous lumière blanche pendant un temps $t=536$ minutes. On constate que la RPS est atténuée et décalée vers le rouge au cours du temps et qu'elle disparaît même complètement après que la nanoparticule ait été éclairée pendant 9 heures environ. L'image de microscopie correspondante est également donnée. Si la coquille plus claire entourant le cœur d'argent possède une forme de corolle, elle peut néanmoins être assimilée à une coquille sphérique.

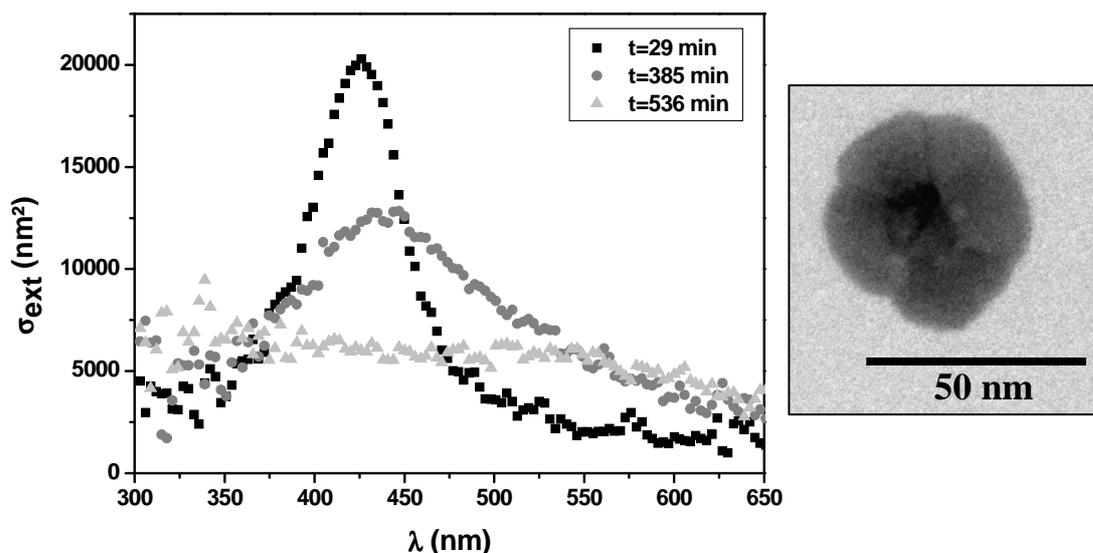


Figure III.5 : Evolution du spectre d'extinction absolue d'une nanoparticule sphérique d'argent après un temps d'illumination $t=29$ minutes (carrés), $t=385$ minutes (ronds) et $t=536$ minutes (triangles). L'image MET de la nanoparticule après éclaircissement est donnée à droite.

Une étude par la théorie de Mie sur de tels systèmes cœur-coquille va maintenant nous permettre de vérifier si l'évolution théorique des spectres optiques lorsqu'une coquille d'oxyde d'argent grossit autour d'un cœur sphérique d'argent est cohérente avec ce qui a été observé expérimentalement.

II.4 - Comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie de Mie cœur-coquille

Une étude par la théorie de Mie sur de tels systèmes cœur-coquille va maintenant nous permettre de vérifier si l'évolution théorique des spectres optiques lorsqu'une coquille d'oxyde d'argent grossit autour d'un cœur sphérique d'argent est cohérente avec ce qui a été observé expérimentalement.

Nous avons donc comparé la réponse optique de nanoparticules « vieilles » avec celle obtenue par la théorie de Mie cœur-coquille en considérant un cœur d'argent pur et une coquille d'oxyde d'argent Ag_2O . Néanmoins, l'oxyde d'argent Ag_2O n'ayant pas la même structure cristalline que l'argent, il va falloir tenir compte de ce facteur dans le calcul de l'épaisseur de la coque oxydée.

De nombreuses études réalisées sur des films d'oxyde ont permis d'extraire les valeurs des indices de réfraction complexes n et k . Dans la suite, nous allons considérer des courbes de n et k extraites des travaux de Varkey⁸ d'une part (Figure III.6) et de Schinca⁹ et Qiu¹⁰ d'autre part (Figure III.7).

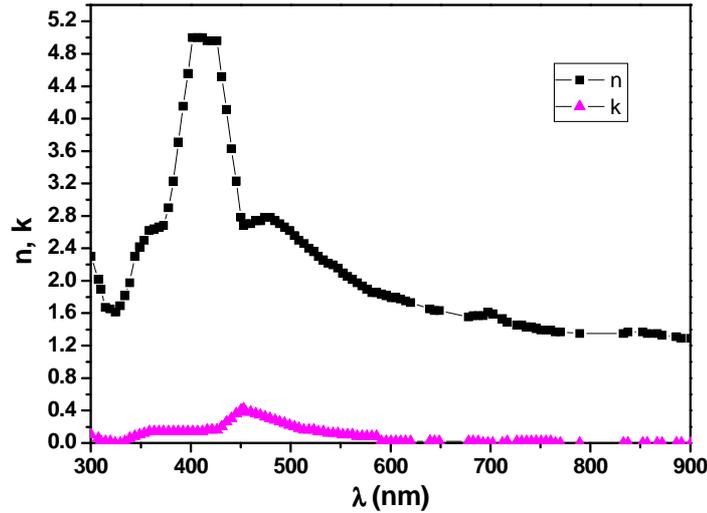


Figure III.6 : Courbes correspondant aux valeurs des indices de réfraction complexes n (carrés) et k (triangles) de Ag_2O en fonction de la longueur d'onde extraites des travaux de Varkey⁸.

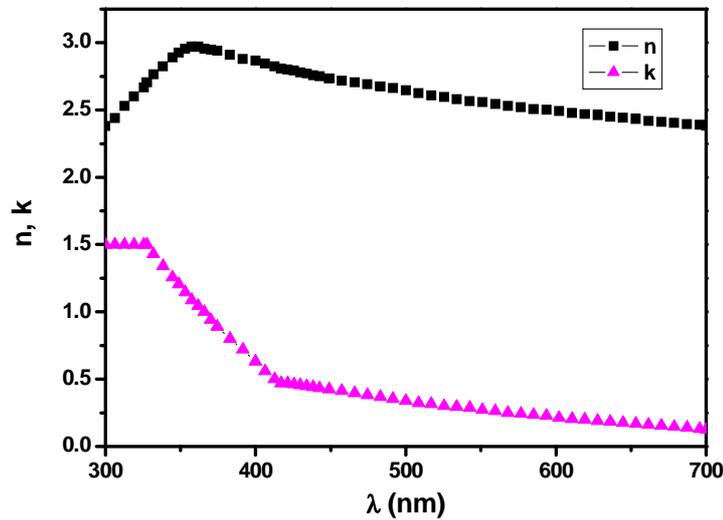


Figure III.7 : Courbes correspondant aux valeurs des indices de réfraction complexes n (carrés) et k (triangles) de Ag_2O en fonction de la longueur d'onde extraites des travaux de Schinca⁹ et Qiu¹⁰.

En toute rigueur, si l'on souhaite garder la quantité d'argent constante, l'épaisseur de la couche d'oxyde d'argent ne doit pas être prise comme le rayon total auquel on enlève le rayon du cœur d'argent. En effet, il faut tenir compte du fait que Ag et Ag_2O ne cristallisent pas selon le même réseau (cubique faces centrées pour l'argent et cubique simple pour l'oxyde d'argent Ag_2O) et ne possèdent donc pas le même nombre d'atomes par maille (4 atomes d'argent par maille élémentaire pour Ag et 2 pour Ag_2O) et ne possèdent donc pas le même nombre d'atomes par maille (4 atomes d'argent par maille élémentaire pour Ag et 2 pour Ag_2O). De plus leur paramètre de maille est différent : on a $a=0.407$ nm pour l'argent¹¹ et $a'=0.472$ pour Ag_2O ^{12, 13}.

Ainsi, si l'on considère une nanoparticule de rayon total $R=20$ nm, celui-ci est relié au nombre d'atomes d'argent N par la relation :

$$R = r_s N^{1/3} \quad (\text{III.1})$$

où r_s est tel que : $r_s = \sqrt[3]{\left(\frac{M}{\rho} \frac{1}{N_A} \frac{3}{4\pi}\right)} = 0.159$ nm pour Ag, M étant la masse molaire de

l'argent, ρ sa masse volumique et N_A le nombre d'Avogadro¹¹.

Si l'on suppose qu'un certain nombre d'atomes d'argent N_{Ox} correspondant à une épaisseur $e=R-R_c$ s'oxyde, alors le volume occupé par ces atomes formant une couche d'épaisseur e' va s'exprimer sous la forme :

$$V_{e'} = N_{Ox} * \frac{a'^3}{2} = \frac{4}{3}\pi(R'^3 - R_c^3) \quad (III.2)$$

Ceci permet donc d'extraire le rayon R' (connaissant a' et R_c) et d'en déduire l'épaisseur de la coque :

$$e' = R' - R_c = \left(\frac{3a'^3}{8\pi} \left(\frac{R^3 - R_c^3}{r_s^3} \right) + R_c^3 \right)^{1/3} - R_c \quad (III.3)$$

On constate dans le Tableau III.1 ci-dessous donnant l'épaisseur moyenne de la coquille en fonction du rayon du cœur, que l'épaisseur e correspondant au rayon total auquel on ôte le rayon du cœur est beaucoup plus petite que l'épaisseur e' réelle calculée par la formule (III.3).

Rc	e'	R	e=R-Rc	R'=Rc+e'	e'/e
20	0	20	0	20	
19	2.8	20	1	21.8	2.8
18	5.3	20	2	23.3	2.7
17	7.4	20	3	24.4	2.5
16	9.3	20	4	25.3	2.3
15	11.1	20	5	26.1	2.2
14	12.8	20	6	26.8	2.1
13	14.3	20	7	27.3	2.0
12	15.7	20	8	27.7	2.0
11	17.1	20	9	28.1	1.9
10	18.4	20	10	28.4	1.8
0	29.2	20	20	29.2	1.5

Tableau III.1 : Tableau donnant les valeurs du rayon du cœur, de l'épaisseur réelle de la coquille, du rayon total, de l'épaisseur de la coquille et du rayon total réel. Toutes les valeurs sont exprimées en nanomètres.

Lorsque l'on trace les spectres d'extinction d'un système cœur-coquille dont on fait évoluer le rayon du cœur (et par conséquent l'épaisseur de la coquille) en partant d'un rayon R égal à 20 nm, on s'aperçoit qu'en utilisant les valeurs de n et k données par Varkey⁸ (Figure III.8), l'atténuation de la résonance est assez faible mais en revanche le décalage vers le rouge est considérable par rapport à ce qui a été observé expérimentalement sur la Figure III.5. On peut souligner que l'indice k est très faible donc que la coque est peu absorbante, ce qui

explique ce fort décalage vers le rouge et cette faible atténuation de la RPS (la particule est entourée d'un milieu d'indice plus élevé mais peu absorbant).

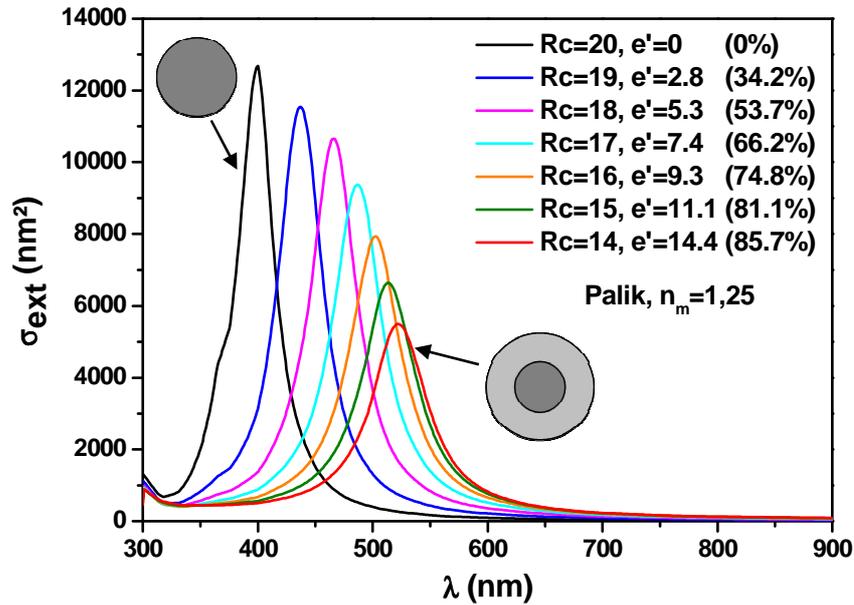


Figure III.8 : Spectres d'extinction d'un système cœur-coquille de rayons de cœur et d'épaisseurs de coquille variables dans le cas où les indices (n,k) correspondent à AgO. On indique entre parenthèses le pourcentage volumique d'argent oxydé. On prend pour indice extérieur $n_m=1,25$ et on utilise la table de Palik.

En revanche, lorsque l'on utilise les indices n et k données par Schinca⁹ et Qiu¹⁰, on s'aperçoit que le plasmon disparaît très rapidement lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente. En effet, comme l'illustre la Figure III.9, lorsque le rayon du cœur n'est diminué que de 3 nanomètres ($R_c=17$ nm), la résonance est très élargie et atténuée, et disparaît même complètement pour $R_c=16$ nm, bien que la proportion d'argent métallique soit encore importante

importante $\left(\frac{V_{Ag}}{V_{tot}} = \left(\frac{16}{25.3} \right)^3 \approx 25\% \right)$. Plus précisément, dès lors qu'une coque d'oxyde apparaît ($R_c=19$ nm, $e'=2,8$ nm), l'amplitude de la résonance plasmon de surface est divisée par un facteur 3 mais sa position est peu décalée vers le rouge (environ 40 nanomètres ce qui est moindre par rapport au décalage constaté sur la Figure III.8). De plus, la largeur de la résonance plasmon augmente considérablement. Cet effet en partie lié à la réduction de la taille du cœur, s'explique essentiellement par l'absorption de l'oxyde d'argent (indice k beaucoup plus élevé que dans le cas précédent comme l'illustre la Figure III.7)⁹. Ces valeurs semblent mieux reproduire les observations expérimentales (cf. Figure III.5).

En effet, d'un point de vue qualitatif, on constate que les spectres optiques présentent une évolution tout à fait comparable lorsque l'épaisseur de la coquille d'oxyde d'argent augmente. Nous pouvons donc conclure de cette étude qu'une nanocoquille d'oxyde d'argent se forme

lorsqu'une nanoparticule sphérique est soumise à un éclairage prolongé sous lumière blanche, l'épaisseur de cette coquille augmentant au cours du temps.

Cependant, il n'est pas possible d'effectuer une comparaison quantitative entre la théorie et les spectres expérimentaux pour plusieurs raisons : tout d'abord, il est très difficile de déterminer avec précision le rayon du cœur d'argent après illumination comme l'illustre l'image de MET présentée dans la Figure III.5. D'autre part, il est possible que cette image ne corresponde pas complètement à la configuration de la nanoparticule lorsque le dernier spectre a été réalisé puisque celle-ci a pu continuer d'évoluer entre l'instant où le dernier spectre a été enregistré sur le montage SMS et l'instant où l'image MET a été prise. Enfin, la principale raison est que l'on ne connaît pas l'indice de la coque. En effet, d'après la littérature, les indices changent en fonction de l'état d'oxydation¹⁰.

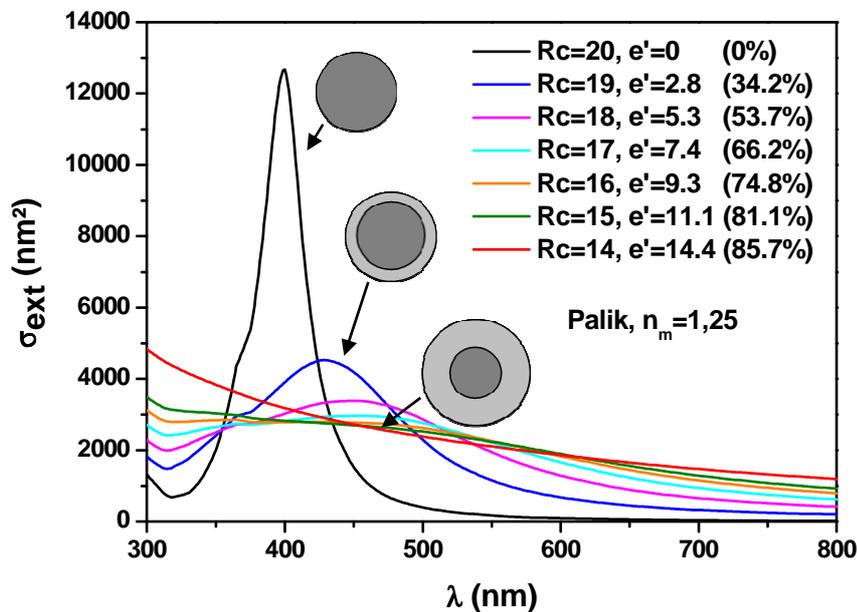


Figure III.9 : Spectres d'extinction d'un système cœur-coquille de rayons de cœur et d'épaisseurs de coquille variables dans le cas où les indices (n,k) correspondent à Ag_2O . On indique entre parenthèses le pourcentage volumique d'argent oxydé. On prend pour indice extérieur $n_m=1.25$ et on utilise la table de Palik.

On peut finalement conclure que les effets d'oxydation de l'argent sont vraiment critiques sur la réponse optique et que dans le cas des nanoparticules sphériques d'argent exposées sous lumière blanche, on peut raisonnablement supposer que l'on a une couche d'oxyde d'argent absorbante qui se forme autour de la nanoparticule. Par ailleurs, les observations MET (Figure III.5) nous suggèrent que cette coque est probablement amorphe ou peu cristallisée.

III. Réponse optique d'un nanocube unique d'argent

On s'est également intéressé à l'évolution de la réponse optique de nanocubes d'argent sous illumination sur des temps longs (~quelques heures). Mais avant de regarder en détails le processus de vieillissement, on a mené une étude sur les effets de forme et de taille dans la réponse optique de tels systèmes, en prenant soin de réaliser les spectres expérimentaux sur des temps courts afin de ne pas être biaisés par le phénomène de vieillissement de l'argent.

Les théories analytiques comme la théorie de Mie ne permettant pas d'obtenir la réponse optique de nano-objets cubiques, nous utiliserons la méthode DDA pour modéliser la réponse optique de tels systèmes que l'on comparera avec les observations expérimentales.

III.1 - Effets de forme

a. Comparaison avec la méthode DDA ; passage d'un cube à une sphère

Afin de visualiser progressivement la transformation du spectre d'extinction d'un cube parfait en celui d'une sphère de volume équivalent, nous allons introduire des nano-objets intermédiaires, à savoir des cubes rognés. Il existe plusieurs possibilités pour modéliser le rognage d'un cube. La procédure adoptée pour effectuer la modélisation par la théorie DDA est la suivante : pour chaque direction (x,y,z) , on enlève au niveau des quatre arêtes les sites situés en-dehors du cylindre. Le degré de « rognage » va ainsi varier en fonction du rayon du cylindre R_c choisi. Le rognage sera donc caractérisé par le nombre de sites alignés (selon les deux directions du plan de la Figure III.10 a)) enlevés de part et d'autre des arêtes. On note cette valeur J . Si $J=1$, seuls les sites correspondant aux arêtes elles-mêmes sont retirés. De plus, nous considérerons par la suite des cellules élémentaires de volume 1 nm^3 donc lorsque l'on prend $J=1$, cela revient à rogner de 1 nm sur les bords.

La Figure III.10 b) illustre l'effet d'un rognage progressif d'un cube parfait de 50 nm d'arête et ayant initialement 125000 sites sur le spectre d'extinction. On garde le volume constant correspondant à un rayon effectif $a_{\text{eff}} = 31,02 \text{ nm}$. Etant donné que le nombre de sites total diminue avec le rognage, la taille de la cellule élémentaire va donc augmenter lorsque J augmente. On constate que la Résonance Plasmon de Surface d'un cube parfait est décalée vers le rouge par rapport à celle de la sphère. D'autre part, plus les cubes sont rognés, plus leur spectre se rapproche de celui de la sphère, c'est-à-dire que la « sphérisation » d'un cube entraîne un décalage vers le bleu de la RPS. On voit également nettement ici que le pic fin dans le bleu s'atténue progressivement lorsque le rognage des cubes augmente. La

« sphérisation » d'un nanocube pourra donc d'une part se caractériser par un décalage vers le bleu de la RPS mais avant tout par la disparition du pic dans le bleu.

En effet, un cube possédant une grande surface de contact avec le substrat par rapport à la sphère, l'influence du substrat va varier en fonction du nano-objet considéré et par conséquent, selon la position du cube sur la surface, l'indice moyen peut varier (de façon plus importante que dans le cas d'une sphère¹⁴) et la position spectrale de la RPS n'est donc pas forcément un critère pertinent à étudier.

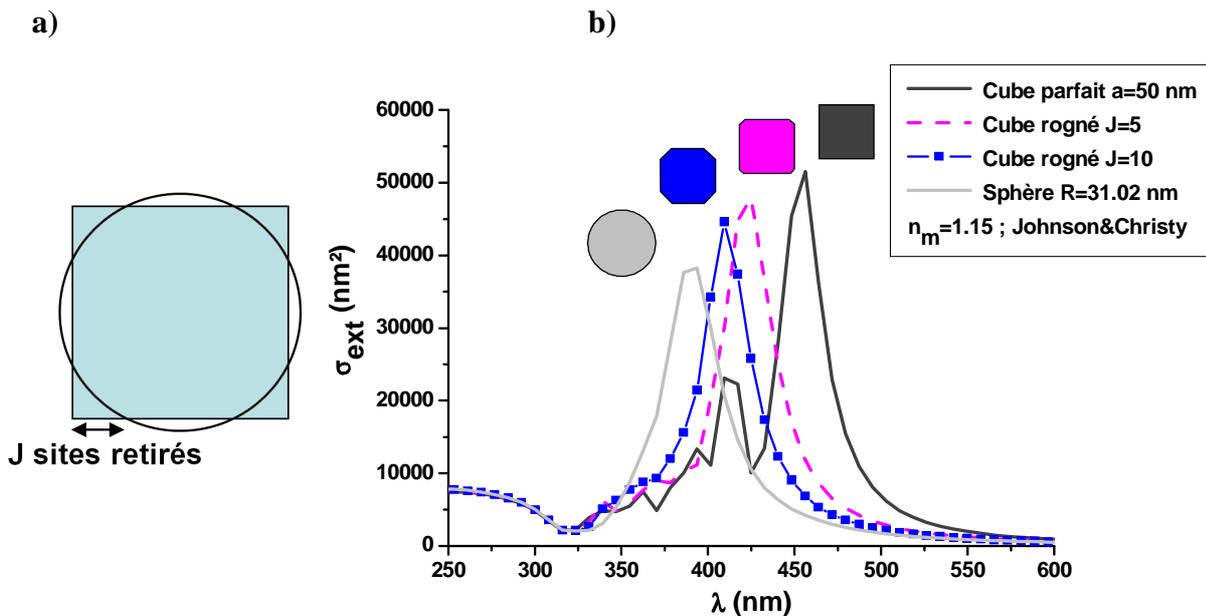


Figure III.10 : a) Schéma de la procédure adoptée pour rogner un cube parfait.

b) Evolution des spectres d'extinction d'un cube parfait d'argent (courbe noire), à la sphère (courbe grise) en passant par des cubes rognés avec J=5 (pointillés) et J=10 (carrés). Le volume total est gardé constant et correspond à un rayon effectif $a_{eff}=31,02$ nm. L'indice de la matrice extérieure est pris égal à 1,15, le nombre de dipôles considérés pour le cube parfait est de 125000 et on utilise la table de Johnson&Christy pour la fonction diélectrique de l'argent.

b. Etude d'un nanocube en fonction de la polarisation

On a tout d'abord étudié l'influence de la direction de polarisation de la lumière incidente sur l'amplitude et la position de la RPS. La Figure III.11 présente l'évolution de deux spectres pour trois polarisations différentes (notées 0° , 45° et 90° par convention pour représenter deux polarisations perpendiculaires et une intermédiaire). Dans le premier cas, les spectres diffèrent légèrement en fonction de l'angle de polarisation de la lumière tandis qu'on n'observe aucune évolution dans le deuxième cas. Si l'on regarde l'image de MET correspondante, on s'aperçoit que la nanoparticule correspondant aux premiers spectres optiques (figure du haut) est légèrement rectangulaire (~ 1 nm de différence entre la dimension de chaque arête). Ceci peut probablement expliquer la légère différence observée en fonction de la polarisation. Dans le second cas, les spectres sont identiques quelque soit la direction de polarisation.

De manière générale, on peut conclure que les spectres en lumière polarisée sont superposables à celui obtenu sans polariseur si l'on a bien des cubes (quatre arêtes de même dimension) ce qui est en bon accord avec les modélisations par la méthode DDA en fonction de la valeur des angles (θ, β, Φ) (cf. Figure I.17 et Figure I.18).

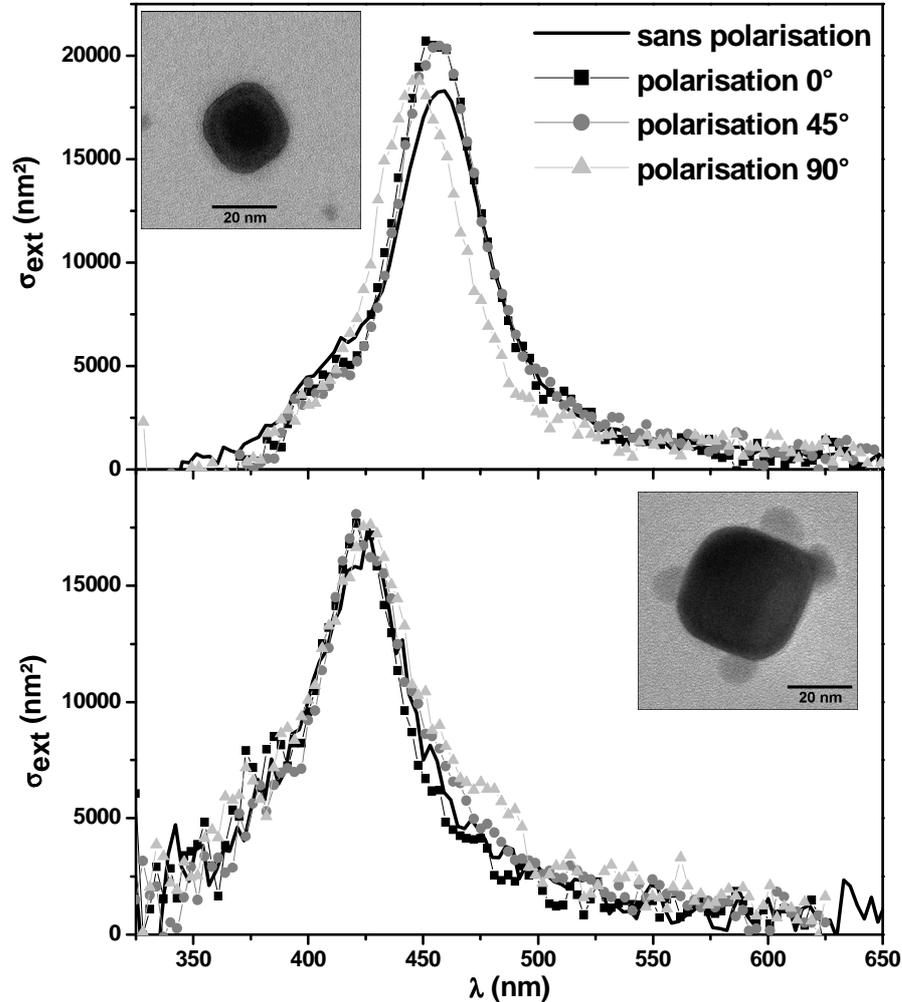


Figure III.11 : Evolution du spectre d'extinction absolue de deux nanocubes en fonction de la polarisation (lumière non polarisée et angle de polarisation 0° , 45° et 90°) et images MET correspondantes.

c. Evolution de la réponse optique en fonction de la taille

Intéressons-nous maintenant à l'influence de la taille des nanocubes sur leur spectre optique. Pour cela, nous avons étudié de nombreux cubes par la technique de corrélation SMS/MET dont certains spectres sont présentés sur la Figure III.12 en fonction de la dimension moyenne de l'arête a (obtenue en MET). Ces spectres ont tous été réalisés sur des temps courts, c'est-à-dire avant que l'on observe une quelconque évolution.

Lorsque la taille des nanocubes augmente, l'amplitude de la RPS augmente également. De plus, pour des tailles suffisamment grandes (~ 50 nm), des effets multipolaires sont visibles. On peut effectivement voir sur le spectre du nanocube d'arête $a = 53,1$ nm, outre un pic

Chapitre III

dipolaire très intense vers 440 nm, une deuxième résonance plus faible vers 380 nm. Cette dernière résonance apparaît très nettement dans des cubes de dimension plus importante ($a \sim 80$ nm)¹⁴. Elle a été associée à l'effet d'interaction avec le substrat par Sherry et al¹⁵. En réalisant l'étude de nanocubes d'argent uniques en microscopie à champ sombre, ils ont pu montrer que lorsque l'on place un nanocube sur un substrat de verre, le pic correspondant au métal massif est décalé vers le rouge et un pic plus fin apparaît dans le bleu. Dans notre cas, comme on l'a vu précédemment avec les calculs DDA, on n'a pas à évoquer le substrat pour interpréter la présence de ce pic. Cela peut être lié à l'épaisseur et la nature du substrat très différentes dans les deux expériences.

On peut donc savoir directement (sans corrélation avec l'image MET) si la particule considérée est un cube ou une sphère grâce au pic plus fin situé dans le bleu qui n'est visible que dans le cas des cubes. Le fait que celui-ci n'apparaisse pas de façon flagrante sur tous les spectres expérimentaux présentés sur la Figure III.12 provient de la résolution insuffisante due au rapport signal sur bruit et à une ouverture des fentes trop grande mais nécessaire pour avoir un rapport signal sur bruit suffisant.

Dans notre cas, il n'est cependant pas possible de comparer quantitativement la position spectrale des différentes résonances en fonction de la taille. En effet, celle-ci dépend fortement du rognage des cubes comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant. Or, on peut constater sur les images MET correspondantes que le rayon de courbure varie légèrement d'un nanocube à un autre ce qui implique que la résonance d'un cube sera non seulement décalée en longueur d'onde du fait de sa taille mais également en fonction du rognage.

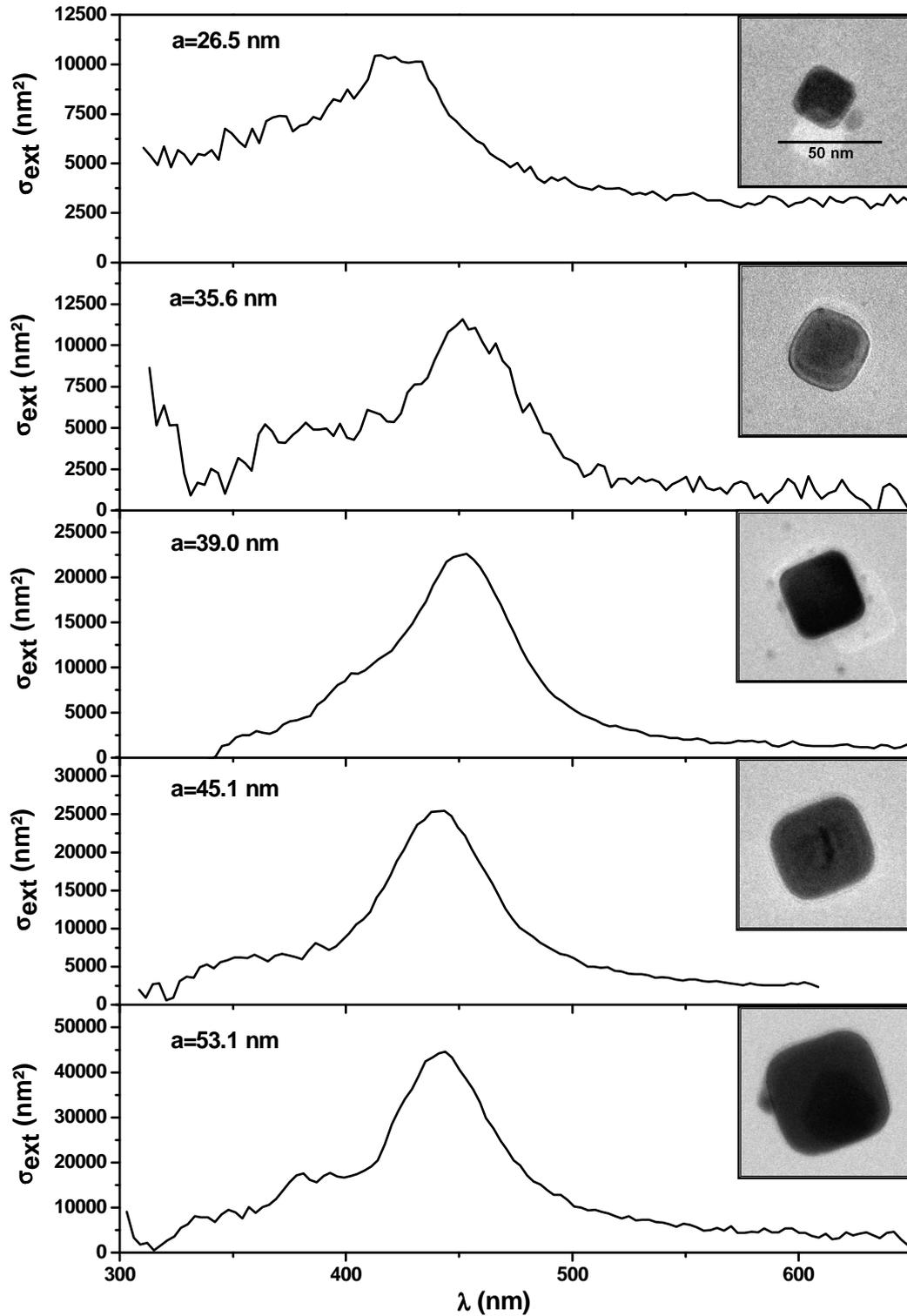


Figure III.12 : Evolution de la réponse optique de nanocubes uniques en fonction de la taille (arête a). Les images MET des nano-objets correspondants sont données en encadré, la barre d'échelle étant identique pour toutes les images.

d. Evolution de la réponse optique en fonction du rayon de courbure

Pour étudier l'influence du rognage des nanocubes sur l'évolution des spectres optiques, il n'est pas pertinent de tracer les spectres en fonction de la valeur du rayon de courbure R_c .

En effet, pour un même rayon de courbure R_c , l'effet du rognage sera d'autant plus important que les dimensions du nanocube (valeur de l'arête a) sont faibles. Pour tenir compte à la fois des effets de taille et des effets du rognage sur la position spectrale de la RPS d'un nanocube unique, nous avons donc représenté les spectres optiques en fonction du paramètre

$\frac{R_c}{a}$ (cf. Figure III.13). Plus $\frac{R_c}{a}$ augmente, plus le nanocube est « sphérisé » ($\frac{R_c}{a} = 0,5$ correspondant au cas de la sphère parfaite).

On peut remarquer ici (Figure III.13) que plus le rognage est important, plus la RPS est décalée vers le bleu, ce qui semble logique étant donné qu'on a tendance à se rapprocher de la réponse optique d'une sphère qui se situe aux plus petites longueurs d'onde par rapport à la résonance d'un cube parfait. De plus, on constate que la « sphérisation » d'un nanocube s'accompagne de la disparition du pic plus fin situé dans le bleu en accord avec les calculs DDA (Figure III.10). En conséquence, la présence (ou l'absence) de ce pic peut donc permettre de savoir si l'objet considéré se rapproche plutôt de la structure d'un cube ou d'une sphère.

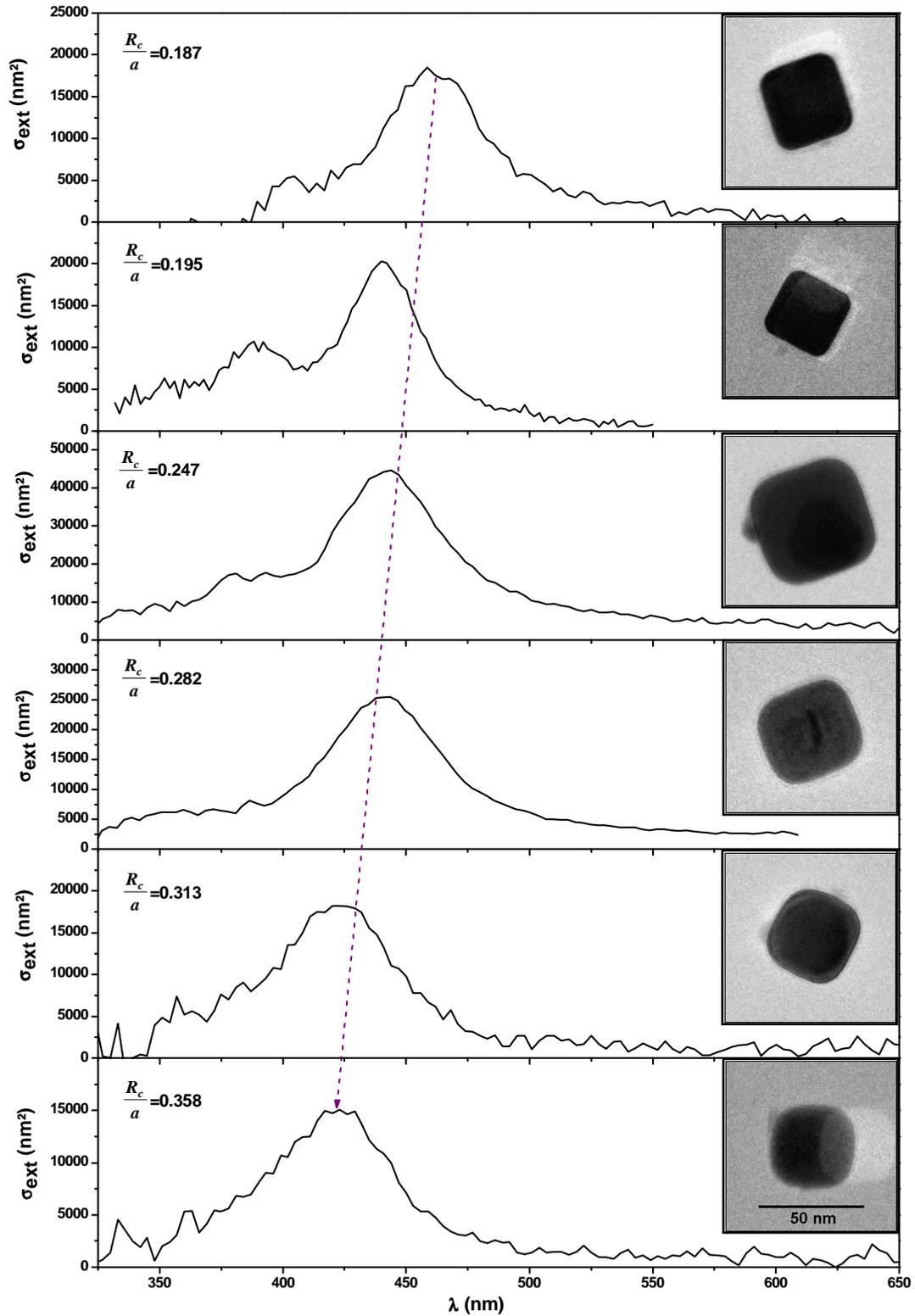


Figure III.13 : Evolution de la réponse optique de nanocubes uniques en fonction du rapport entre le rayon de courbure moyen et la dimension de l'arête (R_c/a). Les images MET des nano-objets correspondants sont données en encadré, la barre d'échelle étant identique pour toutes les images.

III.2 - Evolution de la réponse optique d'un nanocube unique d'argent sous éclairage

Ayant étudié le vieillissement des nanoparticules sphériques d'argent, nous allons pouvoir mettre à profit les observations tirées des études sur les propriétés optiques des nanocubes uniques de la partie III.1 pour s'intéresser au phénomène de vieillissement sur ces nano-objets.

Après s'être placé sur un nanocube unique, on a réalisé des spectres d'extinction à des temps réguliers tout en maintenant la nanoparticule sous éclairage constant. Le maximum en amplitude de la RPS du nanocube ainsi que la position en longueur d'onde correspondant à ce maximum ont ensuite été recensés en fonction du temps.

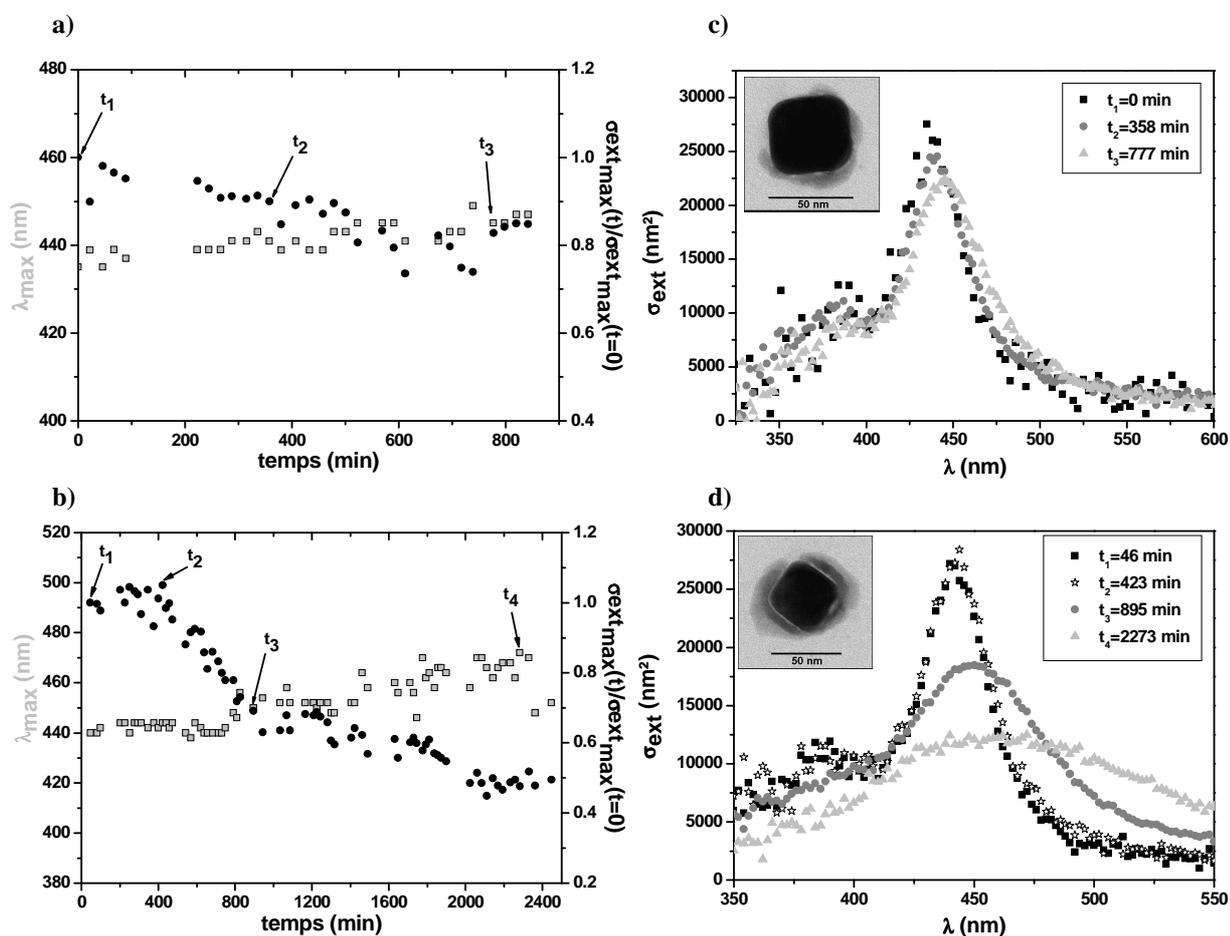


Figure III.14 : a) et b) Evolution du maximum d'amplitude de la RPS normalisé par rapport à l'instant $t=0$ min (cercles noirs) de deux nanocubes d'argent uniques ainsi que de la longueur d'onde (carrés gris) correspondant à ce maximum en fonction du temps.

c) et d) Spectres d'extinction absolue de deux nanocubes uniques d'argent tracés à différents temps d'illumination t repérés sur les graphiques a) et b) respectivement. Le temps $t=0$ correspond au temps auquel est effectué le premier spectre de la nanoparticule.

La Figure III.14 a) et la Figure III.14 b) présentent l'évolution temporelle typique de la réponse optique d'un nanocube soumis à une exposition prolongée sous lumière blanche. On constate sur ces graphiques que deux processus ont lieu : d'une part la formation d'une couche absorbante d'oxyde d'argent autour de la nanoparticule et la diminution de la quantité d'argent métallique provoquent une diminution de l'amplitude et également un décalage vers le rouge du pic de la RPS (cf. Figure III.9). Ceci est similaire à ce qui avait été observé dans le cas d'une sphère d'argent. D'autre part, un probable rognage du cube compense légèrement ce décalage vers le rouge par un déplacement vers les plus faibles longueurs d'onde comme nous l'avons vu sur la Figure III.10 b). En effet, comme on l'a déjà évoqué, les cubes sont moins stables que les sphères donc deviennent quasi-sphériques sous éclairage⁵.

L'évolution de la réponse optique constatée ici est également en bon accord avec les conclusions qui ont été tirées de la Figure III.10 sur l'évolution des spectres avec la « sphérisation » progressive des cubes. Si le décalage vers le bleu dû au rognage du cube et que l'on a vu que dans de rares cas (cf. Figure III.15) est probablement compensé ici par un effet de changement d'indice dû à l'oxydation de l'argent, on peut nettement observer la disparition du pic dans le bleu au cours du temps sur la Figure III.14 c) et d). Ceci semble donc bien caractéristique, du point de vue de l'optique, d'un rognage progressif des cubes. Ceci sera d'ailleurs vérifié par la suite avec l'étude en MET de nanocubes éclairés plus ou moins longtemps.

La Figure III.14 présente l'évolution temporelle constatée dans un grand nombre d'études de vieillissement réalisées sur des nanocubes uniques. Néanmoins, certains cas diffèrent sensiblement du comportement observé précédemment. C'est le cas d'un nanocube unique dont l'évolution de la réponse optique (amplitude maximale de la RPS et position spectrale correspondante) a été reportée sur la Figure III.15.

On constate ici que le processus de vieillissement du nanocube d'argent considéré se déroule en trois étapes. En effet, on observe dans un premier temps (jusqu'à $t \sim 725$ min) une augmentation de l'amplitude de la RPS très importante ($\sim 40\%$) ainsi qu'un fort décalage vers le bleu (de plus de 30 nm). Cela peut être dû à un fort rognage par rapport au cas précédent. Il n'est cependant pas possible de vérifier cela par l'observation de l'image MET car l'échantillon a été cassé lors du passage au microscope. Quant à l'augmentation de l'amplitude, elle peut être reliée à une évolution des caractéristiques du substrat. En effet, le signal devient négatif en dehors du pic de la RPS (cf. Figure III.15 b)) ce qui peut s'expliquer par un changement local au niveau du substrat induisant un signal parasite se superposant au

signal d'extinction. Ce phénomène empêche en outre de visualiser la disparition progressive du pic dans le bleu comme on a pu le faire précédemment.

L'étape suivante (de $t \sim 725$ min à $t \sim 1240$ min, entre les deux lignes en pointillés sur la figure) montre une stabilisation du décalage vers le bleu et une diminution de l'amplitude de la résonance. La phase complète d'oxydation se déroule dans un troisième temps (après 1240 minutes c'est-à-dire après la seconde ligne en pointillés) induisant un fort décalage vers le rouge et une importante atténuation du pic de la résonance.

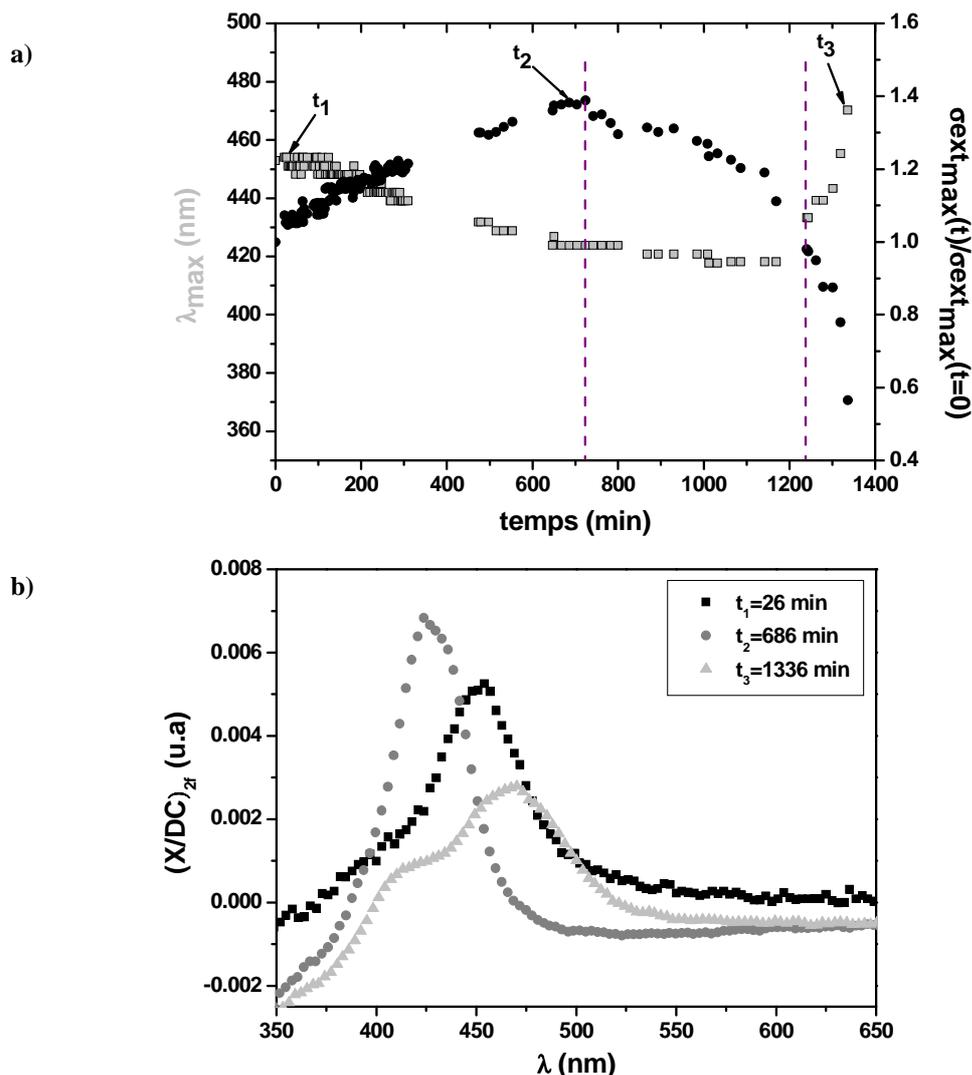


Figure III.15 : a) Evolution du maximum d'amplitude de la RPS normalisé par rapport à celui à l'instant $t=0$ min (cercles noirs) d'un nanocube d'argent unique ainsi que de la longueur d'onde (carrés gris) correspondant à ce maximum en fonction du temps.

b) Spectres d'extinction absolue d'un nanocube unique d'argent tracés à trois temps d'illumination différents : $t_1 = 26$ min, $t_2 = 686$ min et $t_3 = 1336$ min repérés sur le graphique a). Le temps $t=0$ correspond au temps auquel est effectué le premier spectre de la nanoparticule.

Concernant cet objet, il est donc difficile de conclure car on ne possède aucune information sur sa forme finale et l'allure déformée de la RPS atténuée (au temps t_3) n'est pas facilement interprétable.

Dans tous les cas, on peut noter que le vieillissement des nanocubes semble être considérablement plus rapide que celui observé dans le cas d'échantillons macroscopiques (assemblées de nanoparticules) comme par exemple ceux produits par perte d'électrons sur des barreaux de silice par Qi et al. Même s'il leur a été possible de mettre en évidence le fait que le vieillissement ralentit lorsque la taille des nanoparticules augmente¹, les échelles de temps concernées (plusieurs jours) sont totalement différentes de celles qui ont été observées dans le cas de nanocubes uniques (quelques heures)

Dans cette partie, nous avons donc pu voir que l'évolution temporelle des nanocubes sous éclairage est en partie identique à celle des sphères d'un point de vue optique (atténuation et décalage vers le rouge de la RPS au cours du temps), mais on constate également la disparition du pic dans le bleu caractéristique des nanocubes. Tout ceci peut s'expliquer par une oxydation de l'argent et par un rognage progressif des nanocubes au cours du temps.

IV. Suivi de l'évolution morphologique des nanocubes d'argent en fonction du temps par Microscopie Electronique à Transmission

Intéressons-nous maintenant à la corrélation des spectres optiques avec les images MET afin de valider les hypothèses émises dans la partie précédente.

Comme décrit dans le chapitre II, le contraste en microscopie électronique à transmission dépend entre autres du numéro atomique, de la densité et de la structure cristalline de l'élément observé. Ainsi, on peut distinguer l'argent de l'oxyde d'argent par leur différence de contraste. Des études en MET devraient donc permettre de conclure sur le phénomène d'oxydation et de sphérisation des nanocubes au cours du temps et de relier la réponse optique aux objets correspondants.

IV.1 - Phénomène d'oxydation et de sphérisation des nanocubes sous éclairage

Pour pouvoir étudier en détail les étapes du vieillissement des nanocubes d'argent, on a effectué des observations en MET sur des objets différents éclairés durant des intervalles de temps progressifs. Sachant que l'échantillon utilisé était très monodisperse en taille et en forme (cf. images MET sur la Figure II.46), on peut considérer que chaque nanocube est à peu près équivalent et vieillit donc avec une cinétique assez semblable. En effet, comme on l'avait évoqué dans la partie IV du Chapitre II, les rayons de courbure des nanocubes de la solution

avant éclaircissement présentent une faible dispersion (83% des cubes observés remplissent la condition suivante $\frac{R_c}{a} \leq 0.22$ avec une valeur moyenne $\frac{R_c}{a} = 0.189$).

La Figure III.17 a) montre les images MET de plusieurs cubes après différents temps d'exposition.

La sphérisation des nanocubes d'argent peut ne pas sembler évidente à première vue. En revanche, elle l'est beaucoup plus lorsque l'on recense les rayons de courbure normalisés par la dimension de l'arête obtenue à partir des images MET sur un certain nombre de cubes observés en fonction de leur temps d'exposition (Figure III.16). On constate bien que la forme des nanocubes se rapproche de celle de la sphère au cours du temps en accord avec l'hypothèse avancée précédemment dans l'étude de l'évolution des spectres optiques sous éclaircissement.

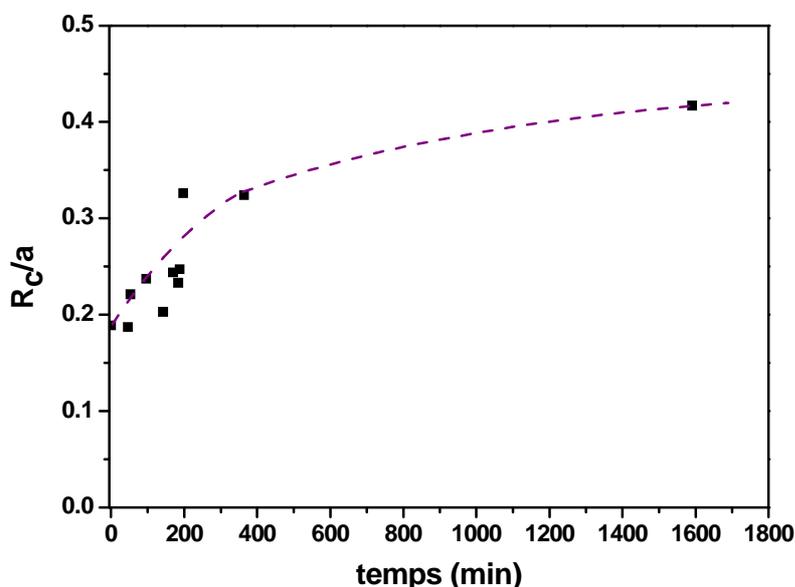


Figure III.16 : Evolution du rapport entre le rayon de courbure moyen et la dimension des arêtes d'un nanocube en fonction du temps pendant lequel il a été exposé sous lumière blanche.

On constate sur la Figure III.17 a) que l'hypothèse qui avait été émise dans la partie III.1 de ce chapitre, à savoir que les coins et les arêtes du cube étaient rognés sous éclaircissement prolongé, se vérifie. Cependant, contrairement à ce qui a été observé dans le cas des sphères, il semble que l'oxydation des cubes d'argent ne se fasse pas de façon homogène, c'est-à-dire qu'il ne se forme pas une coquille d'oxyde tout autour de la nanoparticule mais à certains endroits préférentiellement. En outre, on peut apercevoir quelques boules claires sur les images de microscopie. Il s'agit sans doute de l'oxyde d'argent qui s'est détaché du nano-objet.

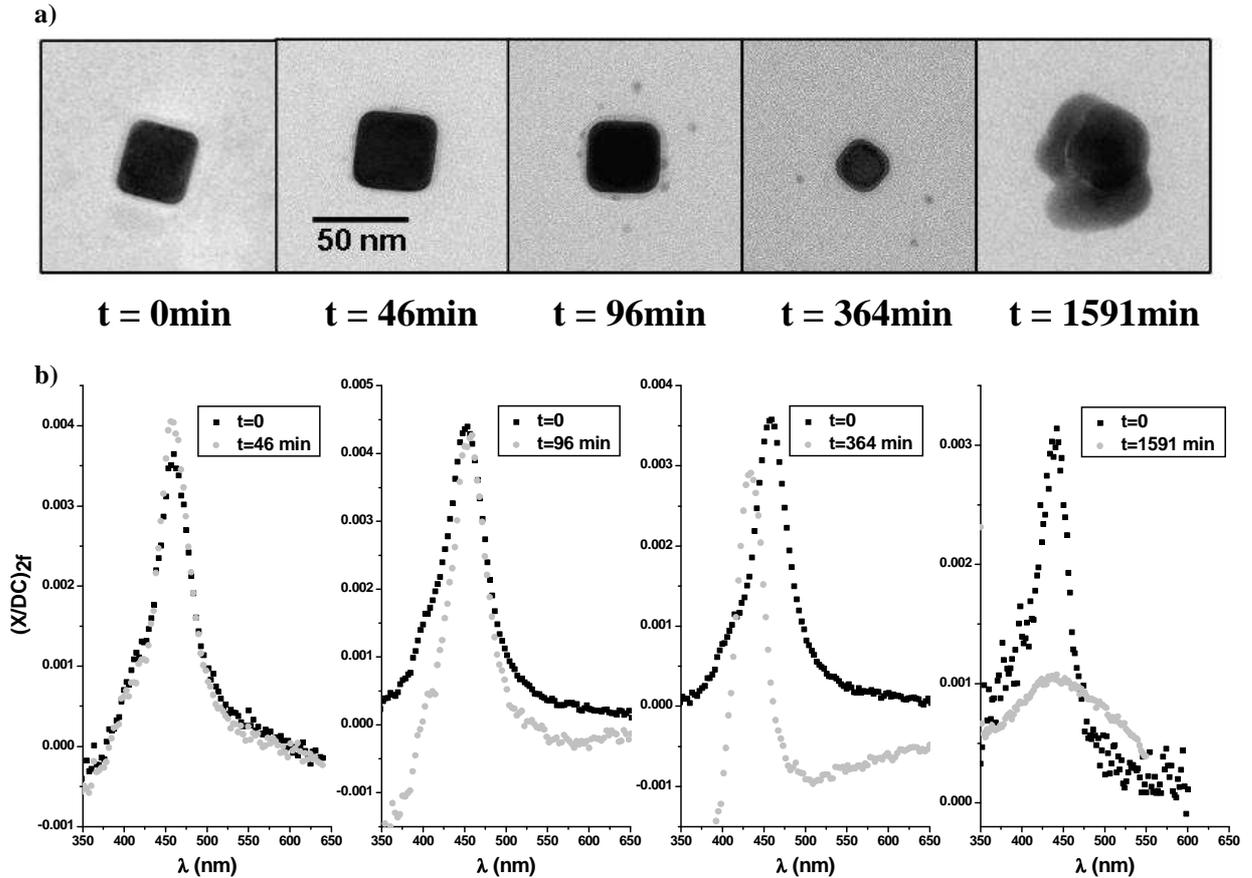


Figure III.17 : a) Images MET de nanocubes d'argent exposés sous lumière blanche pendant des temps $t=0$, 46, 96, 364 et 1591 minutes de gauche à droite respectivement. Le temps $t=0$ minute signifie que l'image MET a été prise avant d'aller sur le montage SMS, alors que le nanocube n'a pas encore été éclairé (image réalisée à faible grossissement).

b) Evolution des spectres optiques de nanocubes éclairés sous lumière blanche pendant un temps $t=46$, 96, 364 et 1591 minutes (ronds gris). Les spectres à $t=0$ correspondent au premier spectre réalisé sur ces nanocubes (carrés noirs).

IV.2 - Corrélation avec les spectres expérimentaux

La Figure III.17 b) montre les spectres expérimentaux des nanocubes dont l'image est donnée sur la Figure III.17 a) et qui correspondent à des temps $t=46$, 96, 364 et 1591 minutes. L'évolution globale montre un décalage vers le bleu de la RPS et une disparition de l'épaule dans le bleu à $t=364$ minutes puis une atténuation de la résonance à $t=1591$ minutes. On constate aussi que le signal aux deux extrémités du pic de la RPS sur la courbe du nanocube à $t=364$ minutes est négatif, phénomène probablement lié à une modification du substrat de formvar se traduisant par la superposition d'un signal supplémentaire comme on l'a vu précédemment (Figure III.15).

Si l'on compare les observations faites à partir de ces images de microscopie avec ce qui a été vu dans la Figure III.14 et la Figure III.15, on peut noter aussi bien sur les images que sur les spectres que seule une faible évolution de la réponse optique et des nanocubes eux-mêmes

intervient pendant la première heure d'éclairement environ. Le rognage des coins bien visible sur l'image à $t=364$ minutes et l'oxydation qui a débuté sur l'image à $t=96$ minutes coïncident avec le fait que les deux processus (rognage et oxydation) agissent à peu près simultanément sur les nanocubes sous illumination. Ceci montre également que l'évolution du nanocube représentée sur la Figure III.15 correspond à un cas particulier de vieillissement et que si une tendance générale du processus de vieillissement peut être tirée des spectres optiques et des images MET, l'évolution et la cinétique du vieillissement des nanocubes peut varier d'un nanocube à un autre.

Une remarque importante peut être faite sur le spectre du nanocube d'argent à $t=1591$ minutes sur la Figure III.17 b). Celui-ci présente une résonance plasmon fortement atténuée comme si tout l'argent métallique avait disparu. Or, d'après l'image de microscopie correspondante, le cœur d'argent semble toujours être présent. On pourrait donc s'attendre à voir une RPS caractéristique sur le spectre optique. Etant donné que celle-ci n'apparaît que très peu, on peut en conclure qu'on a probablement de l'oxyde d'argent absorbant qui entoure un cœur d'argent métallique. Pour déterminer la composition de la coquille claire visualisée sur les images MET de la Figure III.4 ou encore des « boules » collées sur les nanocubes sur les images de la Figure III.17 a) d'un point de vue expérimental et vérifier s'il s'agit effectivement d'oxyde d'argent, on a réalisé une étude de diffraction en MET.

IV.3 - Etude des images de diffraction en MET

a. Principe

Le principe du mode diffraction a été présenté dans la partie III.1. du Chapitre II. La figure de diffraction dépend de la structure cristalline de l'élément considéré puisque cette structure périodique agit comme un réseau de diffraction optique. Comme il a déjà été évoqué, l'argent possède une structure cfc alors que l'oxyde d'argent s'il est cristallisé s'organise en cubique centré. Leur figure de diffraction doit donc être différente.

Une fois la figure de diffraction obtenue, il est possible de distinguer les différents anneaux correspondant aux plans cristallographiques (indices de Miller (h,k,l)). En mesurant la distance dans l'espace réciproque du bord de l'anneau au centre de la figure de diffraction, on peut ainsi savoir à quel plan correspond chaque anneau. En effet, grâce au logiciel JEMS (développé par P. Stadelmann à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne), il est possible de connaître la distance d^* (en nm^{-1}) dans l'espace réciproque pour chaque plan cristallographique d'un élément donné. En comparant les valeurs obtenues sur les clichés de

diffraction avec celles tabulées, on peut ainsi connaître l'élément qui est observé et comment il se cristallise.

b. Images obtenues

Afin de calibrer les images de diffraction, une grille de cuivre recouverte d'un film d'aluminium a été étudiée en diffraction sur le microscope. Les anneaux de l'aluminium étant très marqués et les distances entre le bord de chaque anneau et le centre de la figure bien connues, il est ainsi possible de créer une échelle de conversion entre les pixels de l'image et la distance dans l'espace réciproque. Une fois cette calibration effectuée, nous pouvons réaliser l'étude des nanoparticules d'argent.

La Figure III.18 a) présente l'image MET et la figure de diffraction d'un amas de nanocubes d'argent n'ayant pas encore été étudié sur le montage optique. Après illumination, l'image MET et le cliché de diffraction du même amas ont été réalisés en gardant exactement les mêmes paramètres (grossissement, distance de la lentille objectif...) (cf. Figure III.18 b)).

On constate que le cliché de diffraction sur l'amas non illuminé nous permet aisément de retrouver les plans cristallographiques de l'argent d'après le Tableau III.2 bien que seuls quelques points de l'anneau apparaissent pour chaque plan. On peut constater en outre que seul l'argent diffracte sur cet échantillon.

Multiplicité	(h,k,l)	Intensité	d* (en nm⁻¹)
1	(0,0,0)	0	0.000
8	(1,1,1)	1000	4.319
6	(0,0,2)	519	4.988
12	(0,2,2)	366	7.053
24	(1,1,3)	420	8.271
8	(2,2,2)	119	8.639
6	(0,0,4)	51	9.975
24	(1,3,3)	140	10.870

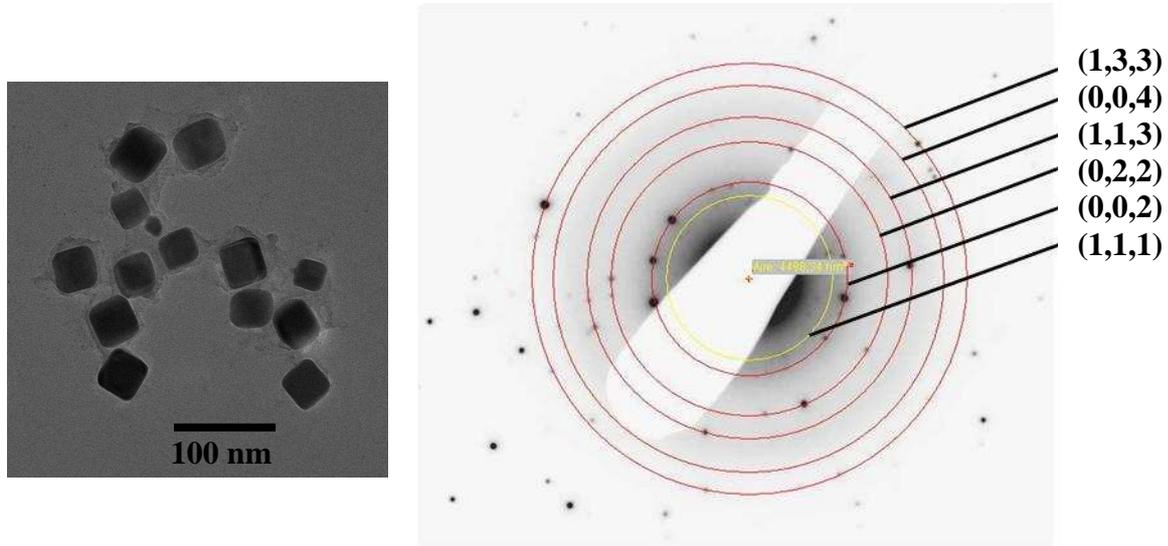
Tableau III.2 : Tableau de valeurs donnant la multiplicité (nombre de plans cristallins équivalents), l'intensité de l'anneau et sa distance par rapport au centre dans l'espace réciproque pour chaque plan cristallin d'indices de Miller (h,k,l).

Après vieillissement (éclairage sous lumière blanche du même amas pendant 24h), l'image MET présente des cubes très déformés et entourés par de la matière plus claire qui peut être assimilée à de l'oxyde d'argent. On peut alors s'attendre à ce que la figure de diffraction présente des anneaux caractéristiques de l'oxyde d'argent Ag₂O et de l'argent. Or,

Chapitre III

on ne retrouve pas les anneaux de l'argent sur cette figure de diffraction. En effet, les points nous permettant de tracer les anneaux sont d'une part beaucoup moins nombreux que dans le cas de l'argent pur ce qui nous permet de conclure que l'oxyde d'argent formé n'est sans doute pas complètement cristallisé (une structure amorphe ne diffractant pas).

a)



b)

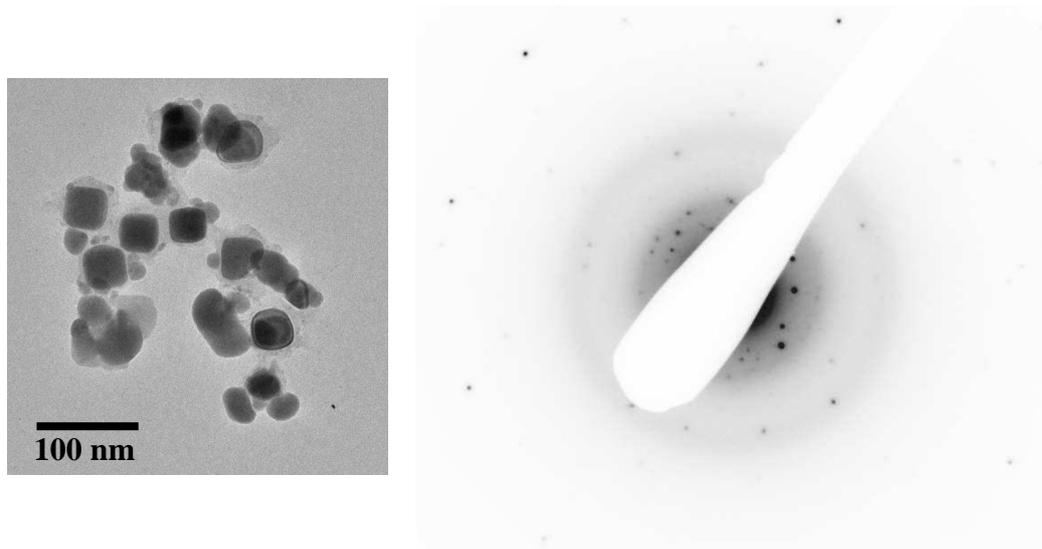


Figure III.18 : a) Image MET d'un amas et cliché de diffraction correspondant avant l'observation sur le montage SMS. Les paramètres utilisés sont les suivants : grossissement x41k, lentille objectif à 11 cm, CL3 à 945 et OL à 760. Les plans cristallins (h,k,l) ont été indiqués et correspondent à ceux de l'argent pur.

b) Image MET et cliché de diffraction correspondant de l'amas présenté au a) mais qui a subi un éclairage prolongé sous lumière blanche pendant 24h.

On peut cependant noter que les points observés ici sont beaucoup plus proches du centre de la figure de diffraction que dans le cas de l'argent ce qui tendrait à se rapprocher du cas d'un oxyde d'argent (dont le paramètre de maille est plus grand que celui de l'argent pur) mais les anneaux qui peuvent être tracés à partir de ce cliché correspondent à des distances différentes de celles tabulées pour Ag_2O .

En résumé, s'il est difficile de conclure sur la nature exacte de l'élément formé par le processus de vieillissement avec ce moyen d'étude, on peut tout de même remarquer que l'argent cristallin a disparu après exposition prolongée sous lumière blanche et que les anneaux de diffraction obtenus semblent être proches de ceux caractéristiques d'un oxyde dont la stœchiométrie diffère de celle de Ag_2O . Il serait également intéressant de réaliser une analyse chimique fine par EDX sur la zone oxydée et la zone non oxydée avec un microscope où la taille du faisceau est suffisamment petite afin de déterminer la nature chimique de la coquille visible sur les images MET.

V. Mise en évidence de l'influence de la partie UV-bleu du spectre dans le processus de vieillissement

Au cours de ce chapitre, on a montré l'influence de l'environnement local sur la cinétique du processus de vieillissement et du rognage sous éclairage. Un autre paramètre qui reste à déterminer est la bande spectrale qui intervient dans ce processus. En effet, il a été constaté dans l'étude menée par R. Jin et al. que la transformation photo-induite de nanosphères d'argent en nanoprismes peut être activée ou annihilée en fonction de la longueur d'onde de la source utilisée⁵. En outre, de nombreuses études réalisées par exemple sur des films d'argent¹⁶ ont mis en avant l'importance de la partie ultra-violet (UV) du spectre lumineux sur l'évolution de la réponse optique en fonction du temps. Afin de pouvoir connaître l'influence de la lumière UV-bleu sur la cinétique du vieillissement, des filtres UV-bleu ne transmettant que les longueurs d'onde supérieures à 500 nm ont été utilisés. Or, comme on l'a vu lors de l'étude de la réponse optique d'un nanocube (parfait ou rogné) ou d'une nanosphère d'argent (cf. Figure III.10), le pic de la RPS est situé entre 350 et 500 nm suivant la taille, la forme et le degré de rognage.

Si l'on place un filtre UV après la lampe blanche sur le montage optique, il est impossible de suivre l'évolution du pic de la RPS (amplitude et position) en fonction du temps. Pour faire une étude optique en occultant la partie UV de la lumière, il s'avère donc nécessaire de disposer de nano-objets dont la résonance est située au-delà de 500 nm. Comme nous l'avons vu à plusieurs reprises dans le chapitre II, les dimères d'argent remplissent ce critère. Ils présentent en effet deux résonances principales dont l'une est située à des longueurs d'onde supérieures à 500 nm. Ainsi, en disposant d'un échantillon de doublets d'argent, il est possible de suivre l'évolution du pic présent au-delà de 500 nm en fonction du temps.

Avant de réaliser cette étude, il est nécessaire de connaître précisément l'évolution de chacun des pics principaux d'un doublet lorsque ce dernier est soumis à une exposition prolongée sous lumière blanche.

V.1 - Evolution de la réponse optique de doublets de nanocubes d'argent en fonction de la polarisation

Les expériences de vieillissement réalisées sur des doublets d'argent ont été faites à partir des échantillons dont la synthèse est détaillée dans la partie IV.2.a.2 du Chapitre II à base d'éthanol et de PVP. Ces doublets sont disposés sur le porte-échantillon et, lorsqu'un doublet est repéré, des spectres sont réalisés à des temps réguliers tout en maintenant le doublet considéré sous le spot lumineux. Afin de bien visualiser l'effet de la lumière sur chaque pic individuellement, des spectres en polarisation ont été enregistrés comme l'illustre la Figure III.19. Une excitation en polarisation longitudinale permet de mettre en évidence le pic dipolaire (shifté vers le rouge à cause du couplage plasmonique) aux alentours de 580 nm. Avec polarisation perpendiculaire, on a accès à la réponse pour le couplage transverse proche de celle de deux nanoparticules individuelles, c'est-à-dire aux alentours de la RPS de l'argent. On a pu constater sur plusieurs doublets que chacun des pics observés a une évolution complètement différente en fonction du temps lorsque le doublet est maintenu sous éclairage pendant environ 3 heures. La position spectrale du pic pour une polarisation transverse reste constante tandis que le pic dipolaire se décale encore plus vers le rouge. De même, si l'amplitude du pic dipolaire augmente de façon significative, le pic « transverse » suit l'évolution inverse.

S'il est difficile d'expliquer en détail les raisons d'un tel comportement pour chacun des pics de résonance principaux, nous pouvons noter en revanche que chacun des pics évolue simultanément en fonction du temps. Ceci signifie qu'un suivi du pic dipolaire peut donner une indication sur le vieillissement de l'argent.

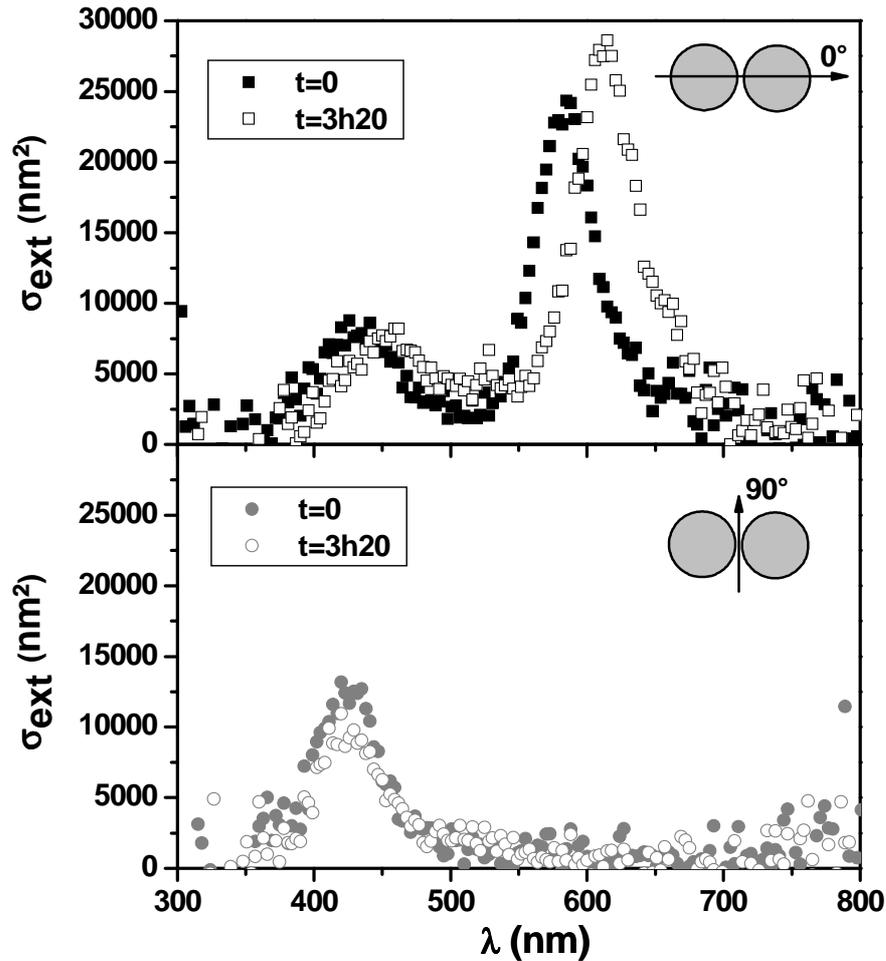


Figure III.19 : Evolution du spectre d'extinction absolue d'un doublet sphérique d'argent à $t=0$ et après $t=3\text{h}20$ d'illumination par la lampe blanche pour deux polarisations différentes : longitudinale (carrés noirs) et transverse (ronds gris).

V.2 - Etude expérimentale avec des filtres UV

Si on place maintenant un filtre UV à la sortie de la source lumineuse (avant le pinhole), seules les longueurs d'onde supérieures à 500 nm éclairent l'échantillon. Ceci signifie également que seul le pic dipolaire (pour une excitation longitudinale) du doublet est visible sur le spectre optique.

On enregistre l'évolution de l'amplitude maximale de cette résonance ainsi que de sa position spectrale en fonction du temps en maintenant initialement le filtre UV pendant 410 minutes environ puis en le retirant (cf. Figure III.20). Lorsque le filtre UV est en place, le pic dipolaire de la RPS du doublet considéré reste inchangé (amplitude et position constantes) mais dès lors que l'on retire le filtre UV, la réponse optique du nano-objet évolue très rapidement (décalage vers le rouge de la résonance de 70 nanomètres en 5 heures environ). D'après cette étude, il semble donc que le filtre UV puisse bloquer ou au moins retarder le processus de vieillissement des nanoparticules d'argent.

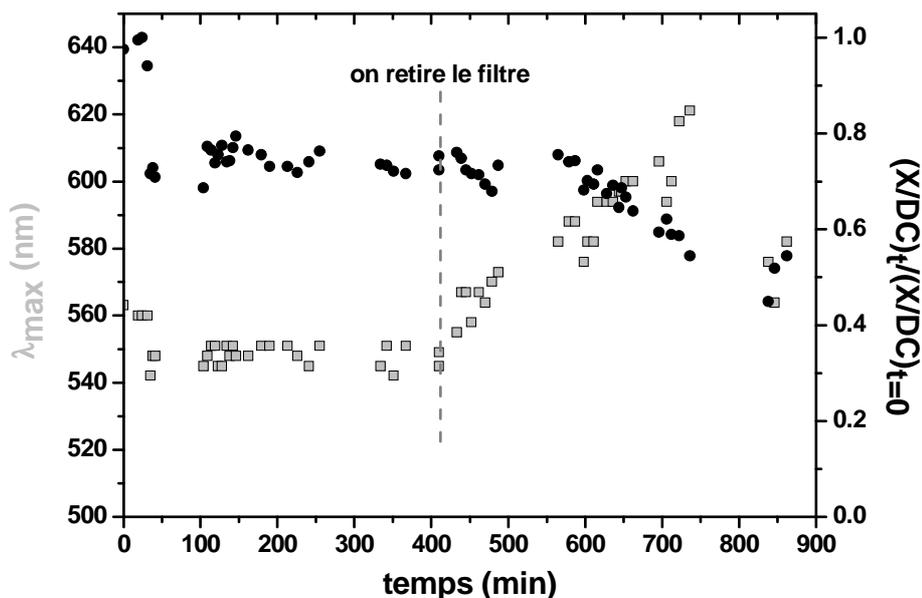


Figure III.20 : Influence de la partie UV du spectre sur la réponse optique (mode dipolaire uniquement) ; évolution du maximum d'amplitude normalisé par rapport à l'amplitude initiale (ronds noirs) ainsi que de la longueur d'onde correspondant à ce maximum (carrés gris) en fonction du temps. A $t=410$ minutes, le filtre UV est retiré.

Afin de pouvoir conclure sur ces deux effets, on a réalisé une deuxième expérience sur plusieurs doublets et nanoparticules sphériques d'argent. On soumet le nano-objet considéré à une exposition sous lumière blanche et, lorsque le processus de vieillissement a démarré, on insère le filtre UV-bleu avant l'objectif. Si la présence du filtre ne fait que retarder le vieillissement, sachant que celui-ci a déjà commencé, il ne doit faire que ralentir le processus dans ce cas mais si le filtre bloque totalement le vieillissement, alors on doit retrouver le même spectre optique juste avant l'introduction du filtre UV et juste après qu'on le retire (après l'avoir maintenu un certain temps sur le montage).

La Figure III.21 présente le résultat obtenu par cette étude sur une nanoparticule sphérique d'argent. On peut remarquer que, bien que celle-ci ait été illuminée pendant plus de 3 heures entre les temps t_1 et t_2 , la présence du filtre UV a totalement « stoppé » le processus de vieillissement puisque les spectres optiques avant de placer le filtre et après l'avoir retiré sont quasiment identiques (Figure III.21 b)).

Nous pouvons donc conclure que la partie UV-bleu de la lumière participe au processus de vieillissement de l'argent.

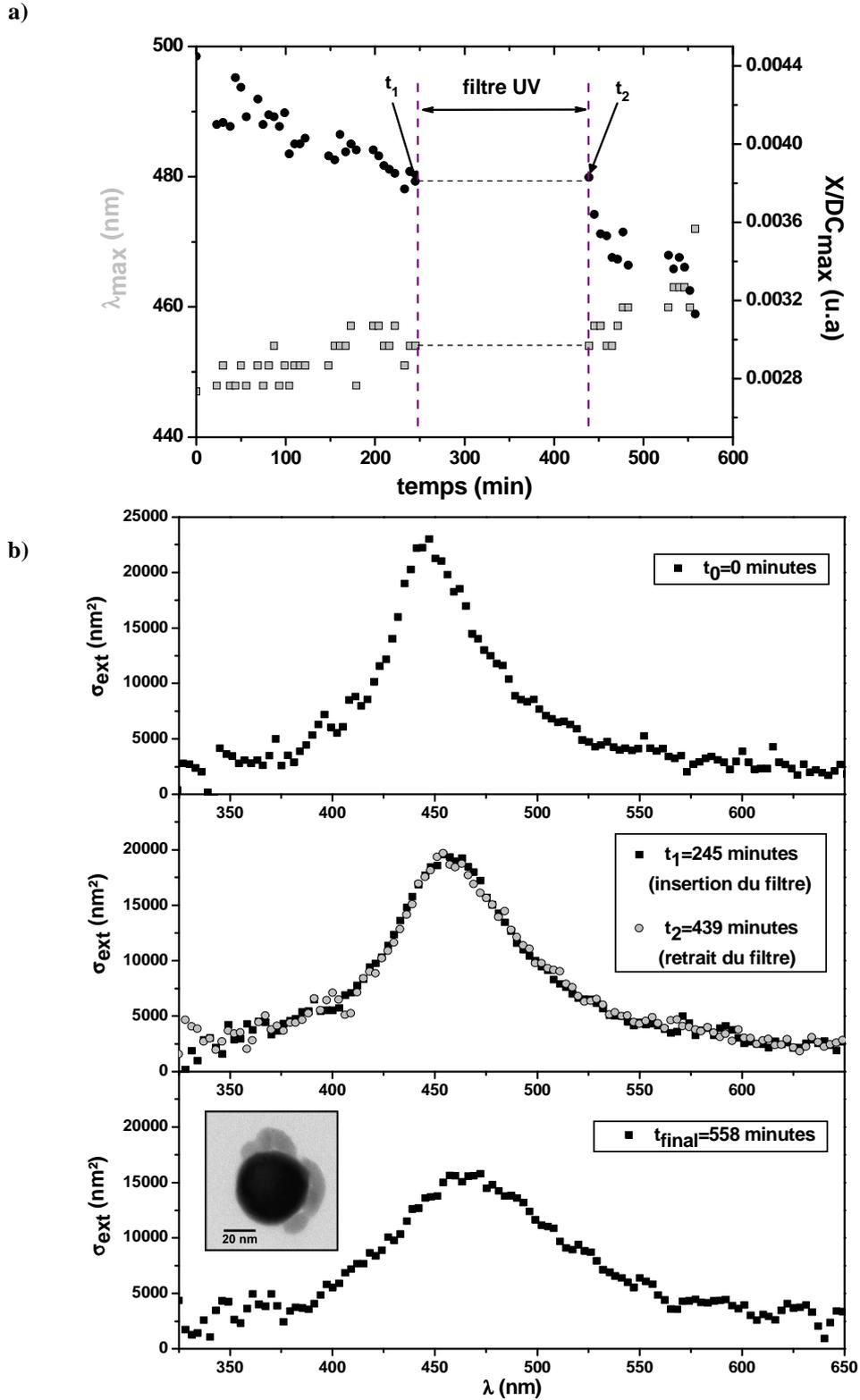


Figure III.21 : a) Evolution du maximum d'amplitude de la RPS (cercles noirs) d'une nanoparticule d'argent unique ainsi que de la longueur d'onde (carrés gris) correspondant à ce maximum en fonction du temps. Un filtre UV est introduit après le temps t_1 et retiré au bout d'un temps t_2 .

b) Spectres d'extinction absolue de cette nanoparticule tracés à quatre temps d'illumination différents : $t_0 = 0$ min, $t_1 = 245$ min, $t_2 = 439$ min et $t_{\text{final}} = 558$ min. L'image MET correspondante après illumination est donnée.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons vu que la réponse optique de nano-objets d'argent varie lorsque ceux-ci sont soumis à une exposition prolongée sous lumière blanche.

Une étude sous atmosphère enrichie en oxygène a permis de montrer que la cinétique du vieillissement était considérablement accélérée en présence d'oxygène. Des études réalisées par d'autres équipes nous avaient également permis de constater que l'absence d'oxygène (vide, atmosphère d'azote...) permettaient de « stopper » le processus de vieillissement de l'argent. Cependant, ces mesures étaient toutes réalisées sur des ensembles. Il a donc été possible ici de voir l'effet provoqué par l'oxygène sur des nanoparticules uniques.

Dans le cas des sphères, la combinaison des études optiques et microscopiques a permis de mettre en évidence un phénomène d'oxydation de l'argent. Ce phénomène se traduit par la formation d'une coquille d'oxyde d'argent probablement peu cristallisée entourant la nanoparticule et dont l'épaisseur augmente au cours du temps. Ces résultats sont en bon accord avec des calculs Mie de type cœur-coquille.

Dans le cas des nanocubes, un phénomène supplémentaire a été observé : le rognage des cubes. Sous l'effet de la lumière, l'argent métallique présent au niveau des coins et des arêtes du cube disparaît préférentiellement, entraînant ainsi la « sphérisation » du cube et un processus d'oxydation est activé. On peut souligner que la « répartition » spatiale de l'oxyde varie avec la géométrie de la nanoparticule. Pour des nanoparticules quasi-sphériques, on a généralement formation d'une couronne autour d'un cœur métallique alors que pour les cubes la répartition de l'oxyde est moins homogène.

Il est cependant difficile de dire si le rognage et l'oxydation sont deux phénomènes simultanés. Le phénomène de rognage sous éclairage a d'ailleurs probablement un lien avec l'exaltation du champ électromagnétique au niveau des coins de cubes^{17, 18}

En outre, l'utilisation de filtres UV sur le dispositif expérimental nous a permis de montrer que le vieillissement est essentiellement dû à la partie UV de la lumière.

En conclusion, il apparaît que le processus de vieillissement n'intervient que si deux facteurs sont simultanément présents à savoir l'oxygène et la partie UV du spectre lumineux.

Concernant les enjeux de ce phénomène de vieillissement, l'oxydation de l'argent apparaît comme un problème majeur pour de nombreuses études optiques sur des nanoparticules d'argent, car il peut diminuer fortement la sensibilité de détection dans des études SERS par exemple¹⁴. Cependant, l'oxydation donne également lieu à des applications très intéressantes telles que l'utilisation de l'argent comme agent antibactériologique puissant et rapide¹⁹.

Enfin, bien que les cinétiques et les réponses optiques varient d'un objet à un autre, les études sous éclairage pendant des durées raisonnables permettent de s'affranchir de ce problème de vieillissement.

Références

- 1 H. Qi, D. Alexson, O. Glembocki, et al., *The effect of size and size distribution on the oxidation kinetics and plasmonics of nanoscale Ag particles*, *Nanotechnology* **21**, 215706 (2010).
- 2 Y. Battie, N. Destouches, L. Bois, et al., *Growth Mechanisms and Kinetics of Photoinduced Silver Nanoparticles in Mesostructured Hybrid Silica Films under UV and Visible Illumination*, *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 8679 (2010).
- 3 V. P. Zhdanov and B. Kasemo, *Cabrera-Mott kinetics of oxidation of nm-sized metal particles*, *Chemical Physics Letters* **452**, 285 (2008).
- 4 Y. Yin, Z.-Y. Li, Z. Zhong, et al., *Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process.*, *Journal of Materials Chemistry* **12**, 522 (2002).
- 5 R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, et al., *Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms*, *Science* **294**, 1901 (2001).
- 6 M. Erol, Y. Han, S. K. Stanley, et al., *SERS Not To Be Taken for Granted in the Presence of Oxygen*, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 7480 (2009).
- 7 A. Ashkarran, A., A. Irajizad, M. Ahadian, M., et al., *Stability, size and optical properties of colloidal silver nanoparticles prepared by electrical arc discharge in water*, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **48**, 10601 (2009).
- 8 A. J. Varkey and A. F. Fort, *Some optical properties of silver peroxide (AgO) and silver oxide (Ag₂O) films produced by chemical-bath deposition*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **29**, 253 (1993).

- ⁹ D. C. Schinca, L. B. Scaffardi, F. A. Videla, et al., *Silver-silver oxide core-shell nanoparticles by femtosecond laser ablation: core and shell sizing by extinction spectroscopy*, *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 215102 (2009).
- ¹⁰ J.-H. Qiu, P. Zhou, X.-Y. Gao, et al., *Ellipsometric Study of the Optical Properties of Silver Oxide Prepared by Reactive Magnetron Sputtering*, *Journal of the Korean Physical Society* **46**, 269 (2005).
- ¹¹ N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (International Edition, Saunders College, Philadelphia, 1976).
- ¹² F. X. Bock, T. M. Christensen, S. B. Rivers, et al., *Growth and structure of silver and silver oxide thin films on sapphire*, *Thin Solid Films* **468**, 57 (2004).
- ¹³ R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Wiley, New York, 1963).
- ¹⁴ J. M. McMahon, Y. Wang, L. J. Sherry, et al., *Correlating the Structure, Optical Spectra, and Electrodynamics of Single Silver Nanocubes*, *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 2731 (2009).
- ¹⁵ L. J. Sherry, S.-H. Chang, G. C. Schatz, et al., *Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Nanocubes*, *Nano Letters* **5**, 2034 (2005).
- ¹⁶ M. Zheng, M. Gu, Y. Jin, et al., *Optical properties of silver-dispersed PVP thin film*, *Materials Research Bulletin* **36**, 853 (2001).
- ¹⁷ S. Zhang, K. Bao, N. J. Halas, et al., *Substrate-Induced Fano Resonances of a Plasmonic Nanocube: A Route to Increased-Sensitivity Localized Surface Plasmon Resonance Sensors Revealed*, *Nano Letters* **11**, 1657 (2011).
- ¹⁸ R. Fuchs, *Theory of the optical properties of ionic crystal cubes*, *Physical Review B* **11**, 1732 (1975).
- ¹⁹ C.-N. Lok, C.-M. Ho, R. Chen, et al., in *Journal of Biological Inorganic Chemistry* (Springer Berlin / Heidelberg, 2007), Vol. 12, p. 527.

Chapitre IV

Chapitre IV. Etude du couplage plasmonique de dimères cube/cube ou cube/sphère d'argent

Introduction

Lorsque l'on rapproche deux nanoparticules, le champ proche de l'une est ressenti par l'autre ce qui induit un couplage des oscillations du plasmon. La forte augmentation du champ local à l'interface entre les deux nanoparticules qui en résulte est source de nombreuses applications.

Dans un premier temps nous dresserons un bilan des principales expériences menées jusque là sur des dimères de nanoparticules en rappelant celles que nous avons réalisées dans l'équipe sur les dimères d'or.

Ensuite, nous détaillerons les résultats expérimentaux obtenus sur les dimères de nanocubes d'argent en considérant successivement le cas de dimères cube/sphère et cube/cube que nous tenterons d'interpréter par des modélisations théoriques réalisées par la méthode DDA. Nous étudierons également l'influence de la morphologie fine à l'interface entre les deux nano-objets en envisageant le cas d'un doublet de cubes déformés.

I. Le couplage plasmonique

I.1 - Etat de l'art

a. Etude et interprétation du couplage plasmonique entre deux nano-objets

Depuis plusieurs années, de nombreuses études ont été menées afin d'étudier le couplage plasmonique entre deux nano-objets.

Ainsi, le couplage plasmonique a été largement exploré sur des dimères d'or de toutes formes (plots cylindriques¹, ellipses², nanodisques³, nanocubes⁴, nanoprismes triangulaires⁵ ou encore systèmes cœur-coquille⁶). On a pu constater dans l'ensemble de ces études que, pour une polarisation parallèle à l'axe du doublet, la résonance plasmon était fortement décalée vers le rouge lorsque la distance interparticule diminue et faiblement décalée vers le bleu pour une polarisation orthogonale.

Des calculs sur des dimères de sphères, de disques³, de nanoparticules elliptiques⁷, de systèmes cœur-coquille⁶ ou encore de nanoprismes triangulaires⁵ d'or (aussi appelés nœuds papillon) ainsi que des dimères de plots d'argent⁸ sont en accord avec l'augmentation

exponentielle de la position relative de la résonance $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ lorsque la distance interparticule diminue. Jain et al. ont modélisé ce phénomène par une équation universelle appelée « plasmon ruler equation »³:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = Ae^{-\frac{d/D}{\tau}}$$

où A et τ sont deux paramètres qui dépendent de la forme des nanoparticules considérées. D correspond à la taille des nanoparticules et d à leur écartement (bord à bord).

Cette équation est valable quelle que soit la forme des nano-objets considérés. Des études menées sur des nanosphères, des disques et des systèmes cœur-coquille ont montré que le couplage plasmonique au niveau de l'espace entre les nanoparticules constituant le doublet diffère en fonction de la forme des nanoparticules considérées⁹⁻¹¹. Cet effet va se manifester dans la valeur des différents coefficients (A et τ).

Une illustration de la validité de cette équation dans le cas de deux nanodisques d'or en interaction est présentée sur la Figure IV.1.

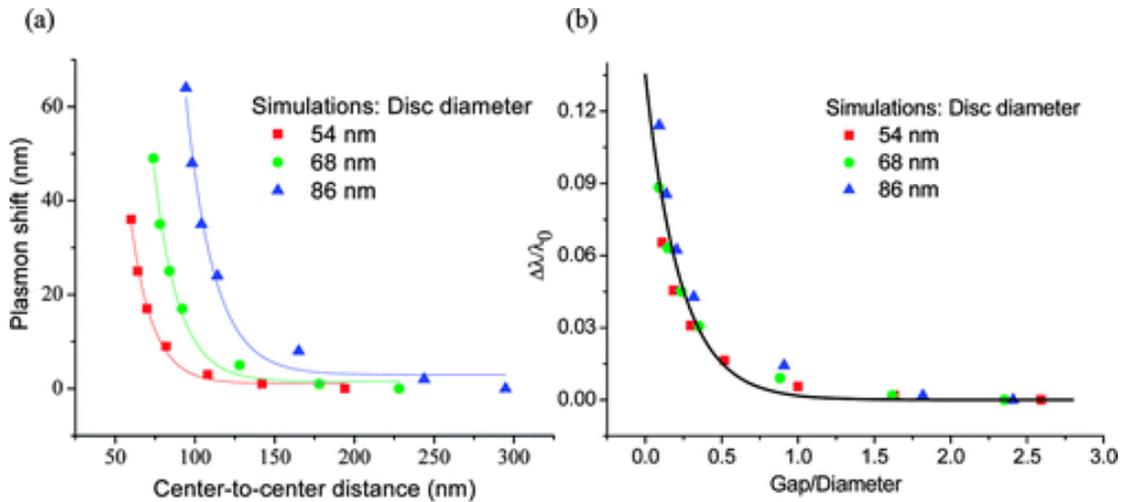


Figure IV.1 : a) Décalage de la résonance plasmon en fonction de la distance centre à centre d'un doublet de nanodisques d'or pour différents diamètres de disques. Les points correspondent aux résultats obtenus par spectroscopie de microabsorption et les ajustements théoriques réalisés à partir de la fonction exponentielle $y=y_0+ae^{-x/l}$, où l dépend du diamètre du disque.

b) Décalage relatif de la résonance plasmon en fonction du rapport entre la distance interparticule et le diamètre du disque. Un ajustement est réalisé à partir de l'équation $y=ae^{-x/\tau}$ où $a=0,14\pm 0,01$ et $\tau=0,23\pm 0,03$.³

Ces décroissances exponentielles du couplage plasmonique observées expérimentalement lorsque la distance entre les deux nanoparticules augmente sont en outre en bon accord avec les calculs DDA^{8, 12} et FDTD^{4, 13}.

La dépendance de type exponentielle du décalage relatif de la RPS n'est plus valable aux très courtes distances relatives entre nanoparticules $(\frac{d}{D})^{14}$. C'est typiquement le cas lorsque le rapport entre la distance entre surfaces d_s ($d_s=d-D$) avec la taille de l'objet D est de l'ordre de quelques pour cents. Pour des sphères de 100 nm de diamètre, cela correspond à un domaine de distances d_s inférieur à quelque nanomètres.

Romero et al. ont tenté de sonder les petites distances pour lesquelles la « plasmon ruler equation » n'est plus valide à partir d'une méthode d'éléments finis. La Figure IV.2 présente l'évolution théorique de la réponse optique d'un dimère de sphères d'or en fonction du rapport entre la distance interparticule d et le rayon d'une sphère a (positif pour deux nanoparticules séparées et négatif pour deux nanoparticules qui se recouvrent)⁹. On remarque sur la Figure IV.2 a) que, pour deux nanoparticules séparées, lorsque la distance interparticule diminue, le pic de résonance dipolaire est décalé vers le rouge, son amplitude augmente et de nouveaux modes (quadrupolaire puis octupolaire,...) apparaissent aux plus faibles longueurs d'onde et sont à leur tour intensifiés et décalés vers le rouge. Lorsque l'on considère des distances négatives (interpénétration des deux nanoparticules constituant le doublet) (cf. Figure IV.2 b)), le spectre est dominé par une résonance dipolaire géante associée à une oscillation électronique sur l'ensemble de la particule allongée constituée par l'assemblage des deux objets en contact. Quand le recouvrement est maximum, on est dans la situation d'une sphère unique ($\frac{d}{a} = -2$). Si le recouvrement diminue, l'objet grossit et son rapport d'aspect augmente ce qui implique un décalage vers le rouge de la RPS dipolaire. Si le recouvrement est faible au point de devenir quasi-ponctuel, la RPS est rejetée dans l'infrarouge lointain et est de plus en plus atténuée. Des modes d'ordre plus élevés apparaissent alors aux courtes longueurs d'onde et les spectres adoptent la même allure que ceux correspondant à de très courtes distances mais pour des sphères isolées (Figure IV.2 a)).

Ces modes plasmoniques d'ordre élevé sont caractéristiques d'un couplage fort entre charges électriques qui peuvent s'accumuler sur les surfaces courbes des deux particules en vis-à-vis⁹.

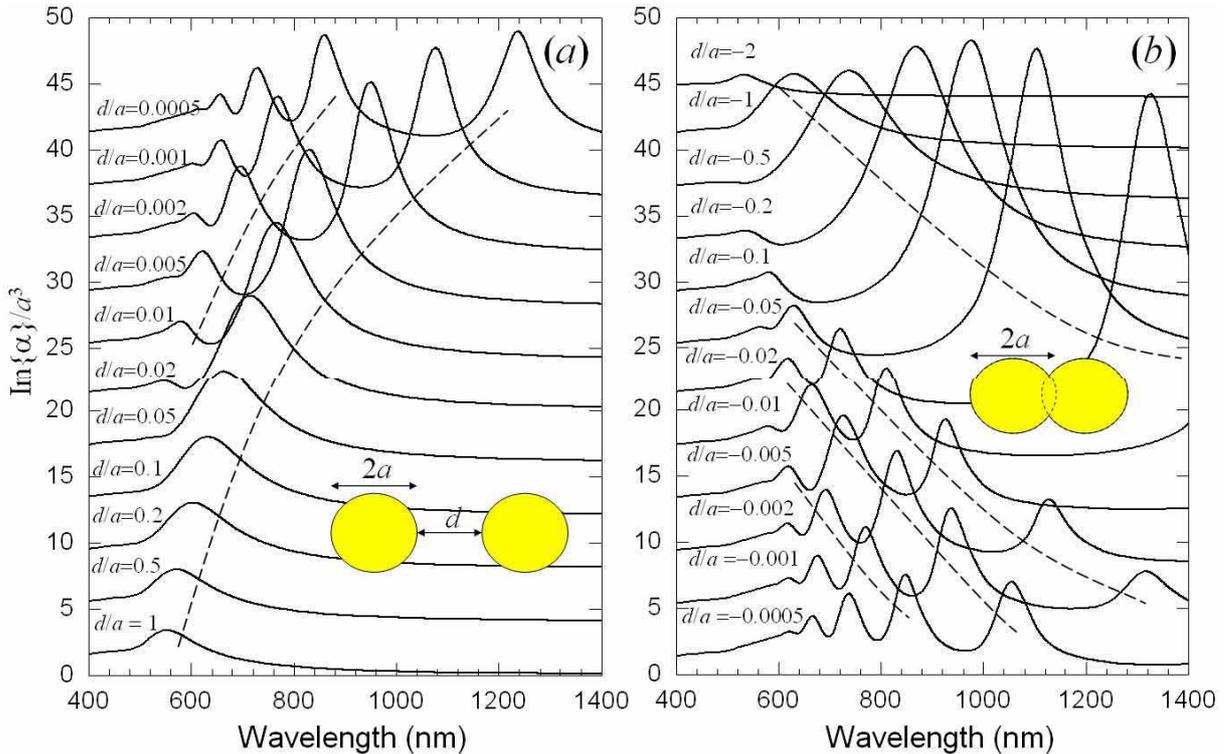


Figure IV.2 : Spectres d'extinction (excitation longitudinale) d'un dimère d'or (de rayon $a=60$ nm et plongé dans le vide ($n_m=1$)) calculés par la méthode d'éléments finis (BEM) en fonction des rapports d/a dans deux cas : a) $d/a > 0$ et b) $d/a < 0$.

On peut donc conclure qu'il existe trois zones distinctes dans cette figure. Tout d'abord la zone I des grandes distances (avec $d/a \geq 0,005$), la zone II des forts recouvrements ($d/a \leq -0,05$) et enfin la zone III de quasi-contact ($|d/a| \leq 0,05$). Expérimentalement, les deux premières configurations ont été par exemple étudiées de manière assez détaillée par Gunnarsson et al. grâce à un microscope à champ sombre qui a permis d'enregistrer la diffusion de paires de nanoparticules uniques d'argent fabriquées par nanolithographie électronique⁸. La synthèse par nanolithographie électronique ne permet pas dans ce cas d'obtenir de très faibles distances interparticules. En effet, il est très difficile de contrôler précisément la distance ainsi que l'allure de la région interparticule pour $d \leq 20 - 30\text{nm}$ ⁸. Ainsi, lorsque les nanoparticules sont trop proches, un effet de coalescence spontanée peut se produire et on se retrouve dans le cas correspondant à un recouvrement entre les deux nanoparticules sur la Figure IV.2.

La Figure IV.3 est représentative du couplage plasmonique se produisant dans la zone I. Elle présente les spectres de diffusion d'une sphère unique d'argent (objet F) et de dimères en fonction de la distance interparticule (doublets A à E) pour une polarisation longitudinale et pour une polarisation transverse. Dans le cas d'une polarisation longitudinale, on constate que

Chapitre IV

le pic dipolaire est décalé vers le rouge lorsque la distance interparticule diminue ce qui est en bon accord avec la Figure IV.2. Le pic obtenu pour une polarisation transverse est très proche de celui correspondant au monomère et on peut noter également un faible décalage vers le bleu lorsque la distance interparticule diminue, ce qui est compatible avec les autres études réalisées sur des doublets de nanoparticules d'or évoquées précédemment.

Gunnarsson et al. ont également étudié la zone des forts recouvrements (zone II) comme l'illustre la Figure IV.4. Les dimères d'argent A, B et C ont des réponses similaires à celles prévues par les calculs de Romero sur l'or. En effet, on constate que lorsque le recouvrement augmente, la résonance dipolaire de la particule allongée est décalée vers le rouge. Le recouvrement dans le cas du doublet E étant moindre, le pic de la résonance est situé en dehors de la fenêtre d'observation (dans l'infrarouge) et seule la contribution quadrupolaire est visible ici.

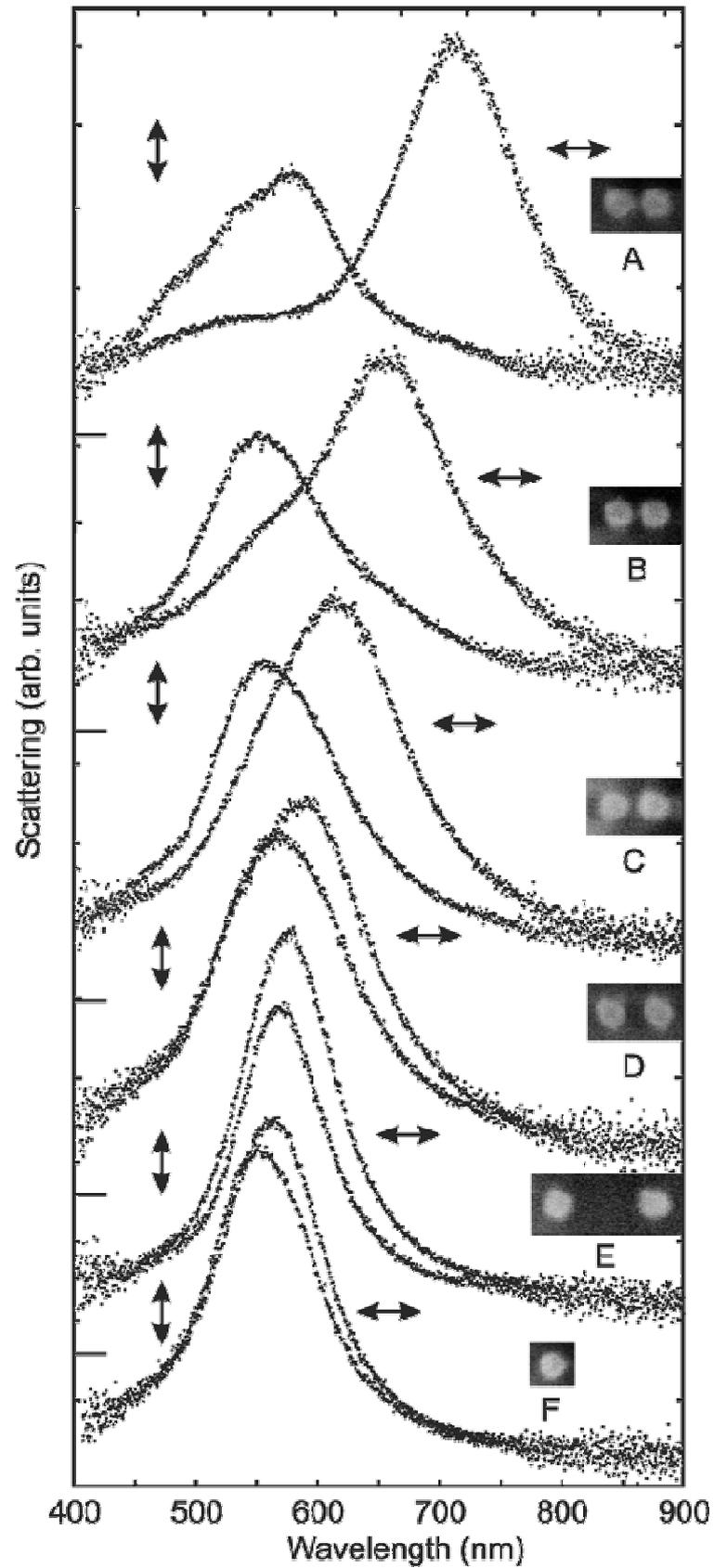


Figure IV.3 : Spectres de diffusion pour des polarisations longitudinale et transversale d'une nanoparticule unique d'argent (F) et de cinq doublets dont la distance interparticule diminue de bas en haut (de E à A).⁸

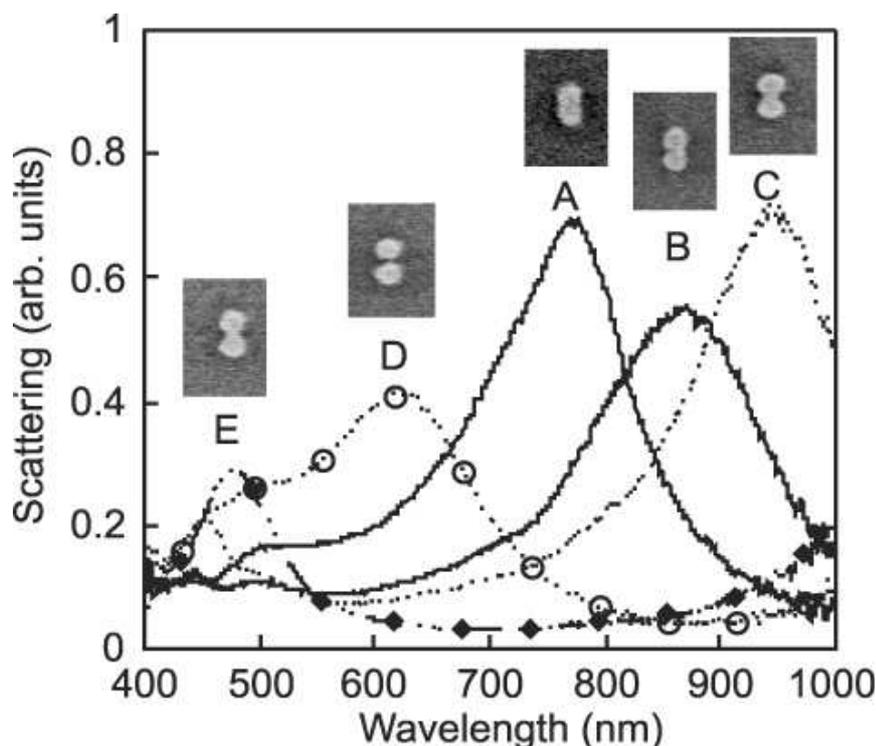


Figure IV.4 : Spectres de diffusion dans le cas d'une polarisation longitudinale de dimères de plots d'argent ($D=80$ nm et $h=40$ nm). Les images A, B, C et E présentent un « pont métallique » reliant les deux nanoparticules alors que le doublet D correspond au cas où l'interface est bien défini.⁸

Les zones de « grandes » distances interparticules et de forts recouvrements ont donc été largement étudiées. Cependant, aucune exploration du régime quasi-contact (zone III) n'a été réalisée à ce jour expérimentalement. Pour comprendre les mécanismes régissant le couplage plasmonique fort, il est nécessaire de synthétiser des doublets de nanoparticules séparées par une très faible distance et ensuite d'être capable de mesurer finement leur réponse optique. C'est ce que nous avons essayé de réaliser dans nos études sur les dimères de cubes d'argent qui seront présentées par la suite. En effet, une synthèse chimique telle que celle présentée dans le Chapitre II permet de réaliser une telle configuration de quasi-contact entre particules et la technique SMS est particulièrement adaptée à l'exploration optique de tels objets.

Comme nous l'avons vu, la majorité des études sur le couplage plasmonique concerne des nanoparticules d'or. Les résultats sur les nanoparticules d'argent sont moins nombreux^{8, 13, 14}. Ceci provient d'une part du fait que leur synthèse est plus difficile et moins contrôlée que celle des nanoparticules d'or et d'autre part qu'il existe des problèmes liés à un phénomène de vieillissement décrit dans le chapitre précédent.

Or, l'argent est très intéressant étant donné que sa RPS est intense et très fine (car assez bien découplée des transitions interbandes). De plus, il apparaît comme étant plus sensible que l'or et donc mieux adapté à des applications dans le « biosensing » par exemple. En effet, pour des nanoparticules de même taille et séparées par une distance interparticule identique,

les effets du couplage plasmonique (décalage vers le rouge du pic dipolaire par rapport au cas du monomère) sont plus marqués dans l'argent que dans l'or. Cette plus grande sensibilité de l'argent, qui en fait un meilleur étalon de distance que l'or, est très utile pour des applications en nanométrie notamment.

En conclusion, les résultats obtenus sur des dimères de cubes d'argent et les dimères cube/sphère en quasi-contact que nous allons présenter dans la suite de ce chapitre vont nous permettre d'acquérir une meilleure connaissance d'un phénomène encore peu étudié à savoir le couplage plasmonique fort entre deux nanoparticules d'argent. En outre, la nature du couplage va dépendre de la morphologie à l'interface qu'il va être important de pouvoir contrôler.

b. Applications du couplage plasmonique

Comme il a déjà été évoqué, lorsque la distance interparticule est de l'ordre du rayon d'une nanoparticule, le couplage en champ proche entre les deux nanoparticules est fort et conduit à une augmentation du champ électrique local à l'interface. On assiste donc à un fort développement des applications utilisant les dimères de nanoparticules dans de nombreux domaines. Ainsi, des solutions colloïdales de nanoparticules métalliques ont été utilisées pour la détection de molécule unique en SERS (Surface Exalted Raman Scattering)^{15, 16}.

Xu et al. ont utilisé des dimères d'argent pour étudier en SERS une macromolécule biologique, l'hémoglobine, responsable du transport de l'oxygène¹⁷. Les deux nanoparticules d'argent sont donc reliées par un « pont d'hémoglobine » et un facteur d'exaltation de l'ordre de 10^{11} au niveau du gap a été observé, tandis que celui obtenu avec des molécules de rhodamine adsorbées sur des nanoparticules d'argent uniques ne s'élève qu'à 10^2 - 10^3 ¹⁸.

Jain et al. ont montré que l'augmentation de la sensibilité dans le cas de deux nanoparticules en interaction est beaucoup plus importante que dans le cas de solutions colloïdales de nanoparticules métalliques dispersées¹⁹ ce qui rend les systèmes de dimères plus adaptés à des applications dans la détection de nanoparticules (techniques de « nanosensing »)¹².

Récemment, Sönnischsen et al. ont mesuré des distances entre nano-objets à l'échelle nanométrique (jusqu'à 70 nm) et étudié la cinétique d'hybridation de l'ADN par l'intermédiaire de doublets de nanoparticules d'or et d'argent²⁰.

De même, des paires de nanoparticules d'or ont été utilisées comme « règles plasmoniques » (« Plasmon Rulers » en Anglais) grâce à la dépendance de leur spectre de diffusion en fonction de la distance interparticule²¹. En outre, ces règles plasmoniques ont

pour application de mesurer des processus dynamiques biophysiques tels que la division de l'ADN par l'enzyme de restriction EcoRV²².

Grâce notamment à leur stabilité, les dimères de nanoparticules métalliques apparaissent comme un outil fondamental pour l'étude d'assemblées macromoléculaires et les changements de conformation à l'échelle de la molécule unique.

I.2 - Etudes antérieures sur les doublets sphériques d'or

Avant de nous intéresser au couplage plasmonique entre des nano-objets d'argent, nous allons brièvement rappeler les résultats qui ont été obtenus sur la réponse optique de dimères de nanoparticules d'or dans le cadre de la thèse de Salem Marhaba. Ils nous permettront d'illustrer le type de réponse optique caractéristique d'un couplage fort entre nanoparticules.

a. Effet de la distance interparticule

Ces dimères de nanoparticules d'or, préformés en solution, ont été étudiés grâce à la technique SMS en corrélation avec la MET²³.

La Figure IV.5 présente le spectre d'extinction absolue de deux dimères avec leur image MET correspondante. Les clichés effectués à fort grossissement présentés ici nous permettent de déterminer assez finement la distance interparticule ainsi que la courbure des surfaces en regard. On a ainsi une corrélation directe entre la distance interparticule et les spectres optiques à une échelle nanométrique. En effet, lorsque d diminue (cas de P2), le pic dipolaire dans le cas d'une polarisation longitudinale est décalé vers le rouge et on observe une croissance du pic quadrupolaire ce qui correspond bien à l'évolution donnée par la théorie de Mie multipolaire pour des distances interparticules d comparables à celles déduites de la MET⁹. Le phénomène de décalage vers le rouge a été observé par ailleurs^{2, 3, 8} mais ici on a pu explorer des distances interparticules très faibles (difficilement contrôlables en nanolithographie contrairement aux cas des synthèses chimiques) et mettre en évidence l'apparition progressive des pics quadrupolaires ce qui a été peu observé expérimentalement.

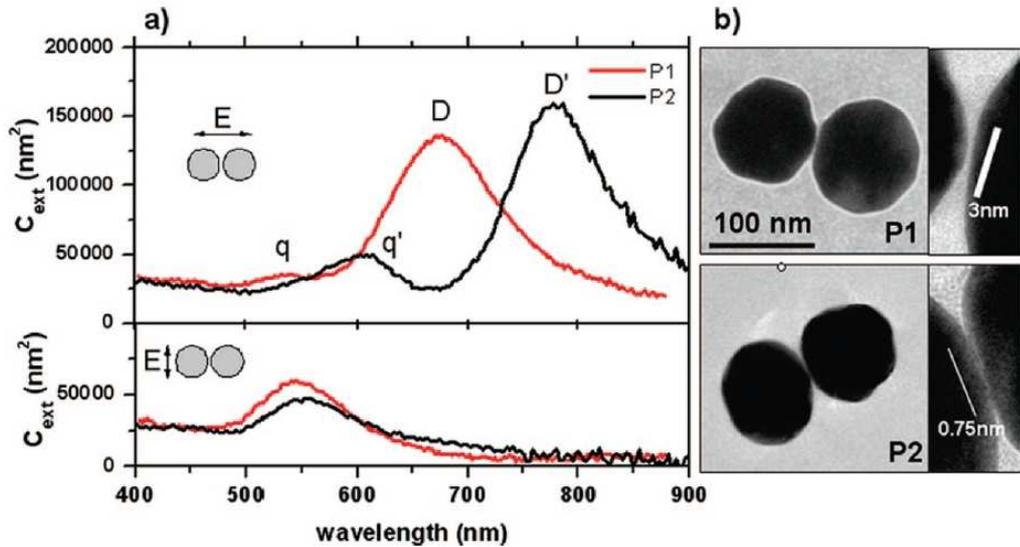


Figure IV.5 : a) Sections efficaces d'extinction absolues mesurées sur des doublets de nanoparticules d'or (cercles : P1 et trait plein : P2). Spectres du haut : polarisation est longitudinale (lumière polarisée linéairement suivant l'axe du doublet). Spectres du bas : polarisation est transverse. Les résonances à caractère dipolaire ou quadrupolaire sont respectivement repérées par les lettres D (D') et q (q') pour les particules P1 et P2.

b) Images MET des dimères P1 et P2 et zooms sur la région de l'interface entre les deux nanoparticules constituant les doublets. Les barres blanches indiquent l'épaisseur de la distance interparticule à savoir 3 nm et 0,75 nm pour P1 et P2 respectivement.²³

b. Transition vers le contact métallique : nécessité de la corrélation SMS/MET

De nombreux dimères d'or ont été étudiés expérimentalement et présentent généralement une forme similaire à celle des particules P1 et P2. Cependant, nous avons pu observer un dimère qui ne présente à première vue aucune singularité sur son image MET par rapport aux autres dimères mais dont la réponse optique est très différente (cf. Figure IV.6). Tout d'abord, la résonance de P6 est plus faible et décalée vers le bleu par rapport à celle de P2 pour une polarisation transverse. Mais la différence la plus flagrante apparaît au niveau de la polarisation longitudinale. En effet, trois pics de résonance apparaissent sur la même bande spectrale pour P6. La résonance la plus intense (3) de P6 est située à proximité de la résonance dipolaire (D) de P2 mais elle est plus faible et moins large. Les résonances (1) et (2) situées à des longueurs d'onde plus basses sont quant à elles particulièrement fines. En comparant le spectre optique correspondant à P6 avec les calculs effectués par I. Romero⁹, on constate d'après la Figure IV.2 qu'on pourrait reproduire ce comportement avec une distance interparticule très faible ($\sim 0,25\text{\AA}$). Les résonances (1), (2) et (3) sont dans ce cas issues d'une hybridation de modes plasmoniques élevés avec le mode dipolaire. Ce cas est néanmoins peu réaliste physiquement. En effet, on sait que dans une nanoparticule, la densité de charges n'est pas strictement confinée sur la surface géométrique des objets comme dans le cas d'interfaces

métalliques idéales mais peut en déborder sur une distance de l'ordre de l'angström (phénomène de « spill-out »). La très faible distance interparticule permettant d'interpréter les spectres optiques est donc inférieure au « spill-out » des électrons ainsi qu'à la distance entre deux plans cristallographiques dans l'or massif. Une autre possibilité peut également être envisagée ; il s'agit du cas où les sphères métalliques sont en contact voire s'interpénètrent sur une petite distance. En effet, lorsque les nanoparticules sont séparées, l'oscillation des électrons reste confinée à l'intérieur de chaque nanoparticule afin d'assurer leur neutralité en charge mais lorsque les nanoparticules sont en contact électrique, un nouveau mode d'oscillation électronique associé au déplacement des charges sur l'ensemble du doublet est physiquement autorisé. Dans les deux cas de figure (faible distance ou faible interpénétration), les réponses optiques sont similaires et une quatrième résonance est prévue dans l'infrarouge. Si l'on ne peut pas observer cette résonance expérimentalement (étant limité à 900 nm environ), sa présence probable est indiquée indirectement par le fait qu'une partie de la force d'oscillateur intégrée semble manquer dans le spectre du doublet P6 par rapport à P2, les objets ayant des tailles pourtant similaires.

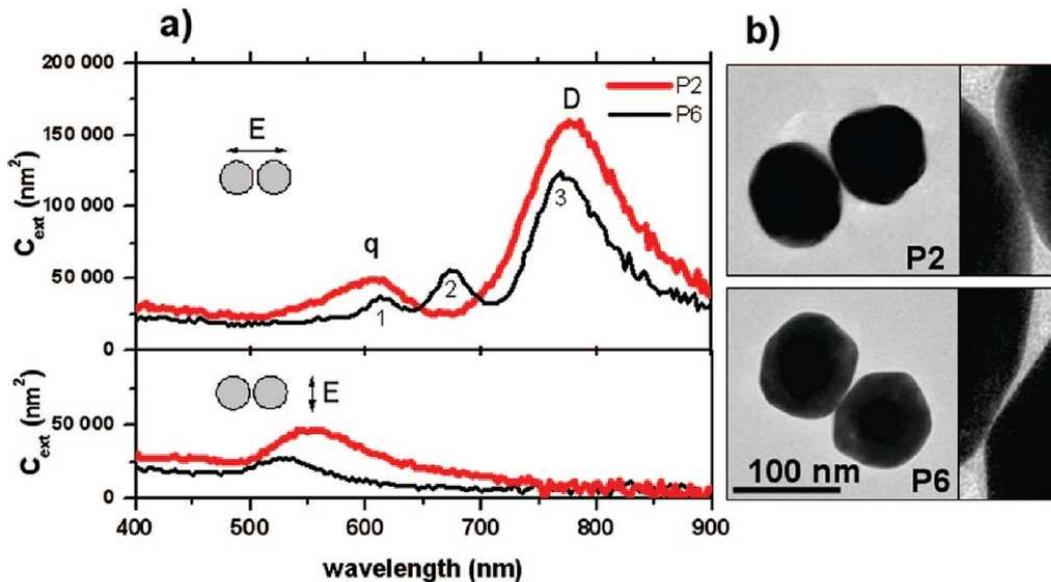


Figure IV.6 : a) Sections efficaces d'extinction absolues mesurées sur des doublets de nanoparticules d'or (cercles : P2 et trait plein : P6). Spectres du haut : polarisation longitudinale ; spectres du bas : polarisation transverse. Les résonances à caractère dipolaire ou quadrupolaire sont respectivement repérées par les lettres D et q pour P2. Les trois résonances pour P6 sont notées 1, 2 et 3.

b) Images MET des dimères P2 et P6 et zooms sur la région de l'interface entre les deux nanoparticules constituant les doublets.

En résumé, bien que les images MET ne présentent à priori pas de contact métallique entre les deux nanoparticules et montrent une distance interparticule bien supérieure à $0,25 \text{ \AA}$, le spectre expérimental de P6 laisse penser qu'il s'agit bien d'un quasi-contact. Ceci peut s'expliquer par une géométrie complexe de la région interparticule qui s'éloigne du cas idéal

des sphères à partir duquel a été menée la discussion précédente sur l'influence de la distance interparticule. On voit donc ici, au-delà de la distance interparticule, l'importance considérable que peut avoir la morphologie des faces en vis-à-vis. Ceci va s'avérer déterminant dans le cas de deux nanocubes en interaction. Les études sur l'argent qui vont être présentées par la suite vont permettre d'apporter un nouvel éclairage sur ces résultats.

II. Résultats expérimentaux sur le couplage plasmonique de deux nanoparticules d'argent

Les différents dimères d'argent que nous avons pu étudier en optique et en MET présentent des morphologies que l'on peut classer ainsi : tout d'abord des hétérodimères cube/sphère puis un dimère de cubes quasi-parfaits et enfin des dimères de cubes avec des arêtes plus ou moins rognées.

II.1 - Doublets cube/sphère

La Figure IV.7 présente les spectres d'extinction absolue de trois dimères cube/sphère notés D1, D2, et D3.

Ces spectres diffèrent fortement les uns des autres : tout d'abord sur le dimère D1, on constate que la réponse optique varie très peu en fonction de la polarisation, sachant que seules les deux polarisations « extrêmes » sont représentées. Cela signifie que le couplage entre les deux nanoparticules constituant le doublet est faible, ce qui est confirmé par les images MET. On s'aperçoit ici que l'effet du couplage plasmonique ne se fait sentir qu'à des distances interparticules d'au plus quelques nanomètres.

La réponse optique du doublet D2 (de distance interparticule $d \approx 1$ nm) est quant à elle caractéristique d'un couplage fort puisque les deux polarisations extrêmes repérées en optique (et qui correspondent parfaitement sur l'image MET aux polarisations transverse et longitudinale) sont décalées spectralement l'une par rapport à l'autre. De plus l'exaltation du champ au niveau de l'interface se traduit par une augmentation de l'amplitude de la RPS dans le cas d'une polarisation longitudinale.

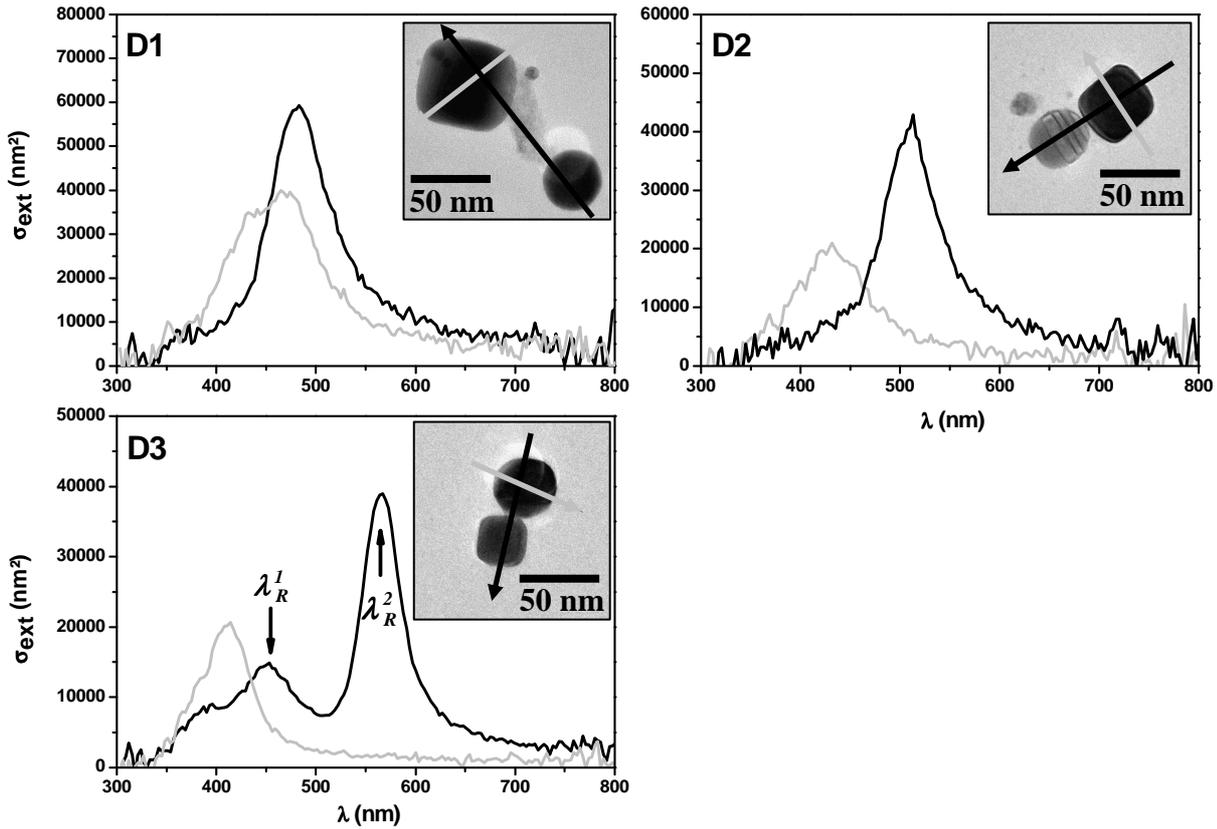


Figure IV.7 : Spectres d'extinction absolue expérimentaux de trois dimères cube/sphère d'argent correspondant aux deux polarisations extrêmes repérées sur les images MET en encadrés.

Le doublet D3 possède quant à lui une structure à 2 pics pour une polarisation longitudinale avec un pic fin vers $\lambda_R^1 = 565$ nm très intense et un deuxième pic vers $\lambda_R^2 = 450$ nm moins intense, plus large et structuré (un troisième pic vers $\lambda = 390$ nm pouvant également être deviné sur le spectre optique). Ce pic est sans doute dû à l'apparition de modes de résonance multipolaires. Ceci montre que le couplage plasmonique dans le cas du doublet D3 est encore plus fort que dans le cas précédent.

On peut donc conclure de ces observations que le couplage plasmonique est d'autant plus fort que les nanoparticules constituant le doublet sont proches. A très faible distance, la réponse optique obtenue est proche de celle d'un dimère de sphères : le mode « dipolaire » est fortement décalé vers le rouge et des modes multipolaires apparaissent aux longueurs d'onde plus faibles.

II.2 - Doublets cube/cube

a. Cas simple

La Figure IV.8 présente la réponse optique d'un dimère de cubes (D4) aux arêtes bien définies et son image de MET à fort grossissement. Ce dimère illustre parfaitement le

phénomène de couplage plasmonique. En effet, comme dans le cas de deux sphères en interaction, pour deux polarisations extrêmes, le pic dipolaire de la RPS est fortement décalé vers le rouge dans un cas par rapport à l'autre, le spectre avec une polarisation transverse étant très proche de celui d'un cube unique. L'image de microscopie nous apporte ici une double information : tout d'abord, on constate que la distance interparticule est d'environ 1,7 nm ce qui signifie que nous sommes bien dans les conditions de fort couplage. D'autre part, les deux polarisations extrêmes enregistrées en optique et dont l'angle a pu être retrouvé en MET par la connaissance de l'angle de rotation entre l'optique et la MET (cf. chapitre II), correspondent bien aux polarisations transverses et longitudinales. Ce résultat est donc en bon accord avec les prédictions théoriques établies sur les dimères (chapitre I), ainsi qu'avec les études préliminaires qui ont été présentées dans la partie I de ce chapitre.

On peut noter que le spectre observé dans le cas d'un dimère de cubes est moins structuré que dans le cas de nanocubes uniques (cf. Chapitre III) étant donné que la réponse optique d'un dimère est dominée par une bande de résonance assez large.

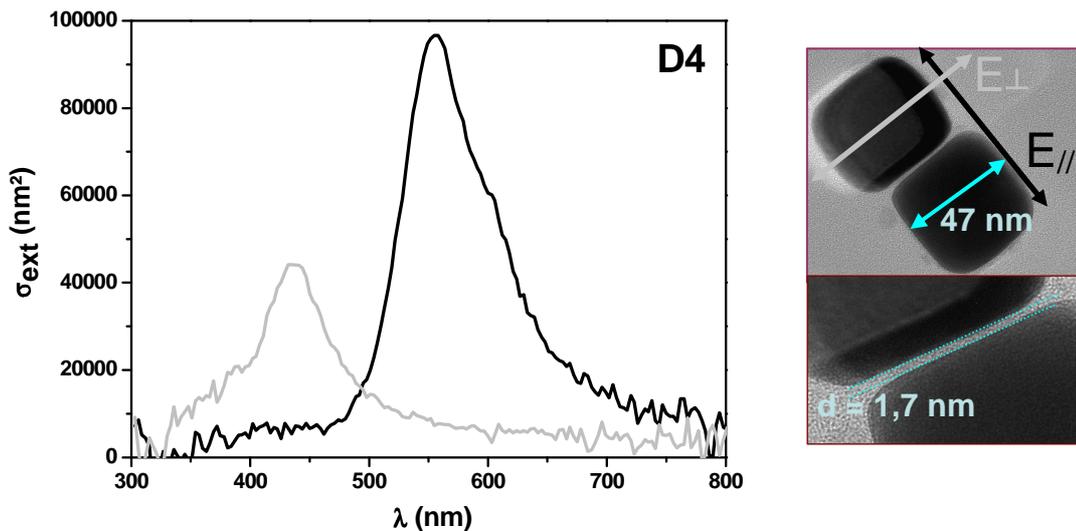


Figure IV.8 : Spectre d'extinction absolue expérimental d'un dimère de cubes d'argent correspondant aux deux polarisations extrêmes repérées sur l'image MET.

Cependant, on remarque un très léger épaulement vers 600 nm qui, comme nous allons le voir dans la suite, est très sensible à la morphologie du dimère.

b. Cas de cubes rognés

Les spectres observés pour des dimères de cubes moins « parfaits », c'est-à-dire dont les coins et les arêtes sont plus rognés et les formes plus irrégulières, sont très différents du spectre précédent. En effet, comme on peut le voir sur la Figure IV.9 présentant une série de

quatre spectres d'extinction de dimères notés D5, D6, D7 et D8, les spectres optiques dans le cas d'une polarisation longitudinale ne présentent plus un mais deux pics bien séparés.

Deux remarques peuvent alors être faites au vu de ces courbes : tout d'abord, on peut noter que la position spectrale et l'amplitude relative des deux pics (celui situé après 600 nm et celui situé avant 600 nm) diffèrent en fonction du dimère considéré. D'après ce qui a été vu dans la première partie de ce chapitre, cet effet de dédoublement du pic principal est sans doute dû à la morphologie fine à l'interface. Cependant, on peut montrer que le rapport entre la position de la résonance à la longueur d'onde la plus élevée (que l'on notera λ_R^2) et celle de la résonance à la plus faible longueur d'onde (notée λ_R^1) reste constant quel que soit le doublet considéré (environ 1,15).

Ce qui est important de remarquer ici c'est que le dédoublement de la résonance plasmon est qualitativement différente de celle observée pour le dimère cube/sphère D3 dans la Figure IV.7. L'écart relatif $\frac{\lambda_R^2 - \lambda_R^1}{\lambda_R^2 + \lambda_R^1}$ est ici plus faible et le pic à λ_R^1 toujours situé au-delà de 500 nm.

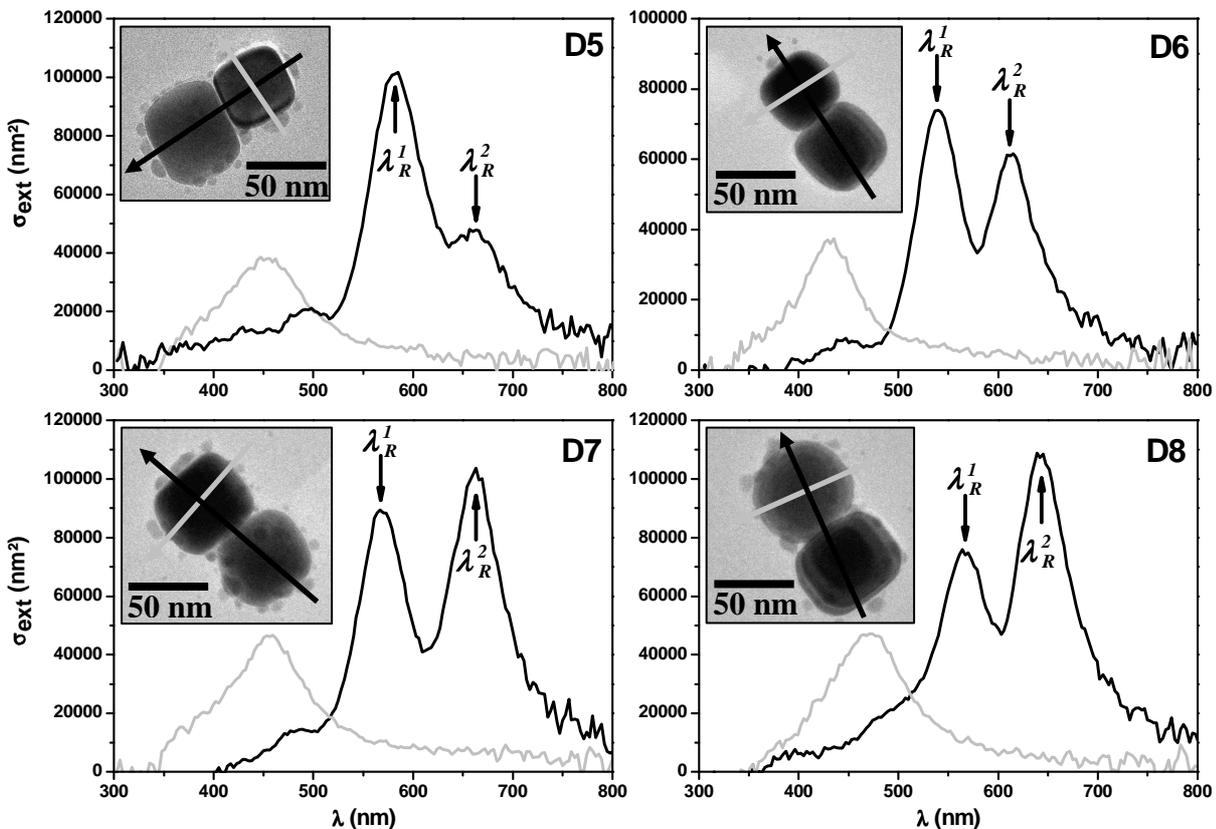


Figure IV.9 : Spectres d'extinction absolue expérimentaux de quatre dimères de cubes d'argent correspondant aux deux polarisations extrêmes repérées sur les images MET en encadrés.

Ces résultats illustrent la complexité de la réponse optique de deux systèmes en interaction et l'importance de la géométrie exacte des particules en présence. S'il ne va pas être possible de modéliser quantitativement la réponse de chaque doublet, les calculs théoriques réalisés à partir de la méthode DDA vont nous permettre de connaître l'ensemble des paramètres qui entrent en jeu dans l'évolution de la réponse optique et ainsi de tirer des tendances générales sur les comportements attendus en fonction de la morphologie des dimères considérés.

III. Interprétation théorique : influence de la forme des nanoparticules

La réponse optique qui a été observée dans des systèmes cube/sphère ou cube/cube est surprenante donc on va tenter d'en comprendre l'origine à travers des modélisations par la méthode DDA en s'intéressant à l'influence de la morphologie. Les tendances que l'on peut tirer de ces calculs vont nous permettre par la suite d'interpréter les résultats expérimentaux présentés dans la partie II.

III.1 - Couplage entre nanoparticules de même forme

a. Doublets sphériques

Etudions tout d'abord l'influence de la distance interparticule sur la réponse optique d'un dimère de sphères. La partie gauche de la Figure IV.10 montre l'évolution de la réponse optique de deux sphères en interaction en fonction de la distance interparticule pour une polarisation longitudinale du champ par un calcul DDA d'une part et par une modélisation avec la théorie de Mie généralisée d'autre part. On remarque que les spectres obtenus indépendamment par les deux méthodes sont assez similaires ce qui montre la validité de la DDA pour le calcul de la réponse optique de doublets.

Comme nous l'avons déjà vu dans l'introduction de ce chapitre ainsi que dans le chapitre I (cf. Figure I.23) dans le cas de deux sphères, lorsque la distance interparticule diminue, le pic dipolaire de la RPS est décalé vers le rouge et de nouveaux modes de résonance apparaissent aux plus faibles longueurs d'onde. Ainsi, on peut suivre sur la partie gauche de la Figure IV.10 l'apparition et la croissance du pic quadrupolaire représentée par un trait en pointillés. Ceci est donc en bon accord avec les calculs de Romero dans le cas de dimères sphériques d'or (cf Figure IV.2)⁹.

b. Doublets de cubes

La partie gauche de la Figure IV.10 représente la réponse théorique de deux nanocubes en interaction en fonction de la distance interparticule d pour une polarisation du champ suivant l'axe principal du doublet. Seul un calcul DDA a pu être effectué dans ce cas. On constate que l'évolution est totalement différente par rapport au cas des sphères décrit précédemment. En effet, aucune « levée de dégénérescence » n'intervient dans le cas d'un dimère cubique lorsque la distance interparticule diminue. Les modes multipolaires présents à petites distances dans le cas de dimères sphériques n'apparaissent pas ici. Seule une évolution du pic principal est visible avec une augmentation de l'amplitude et un décalage vers le rouge. Lorsque l'on tend vers une distance nulle ($d=0$), l'évolution semble se passer de manière continue et on se retrouve alors dans la situation d'un parallélépipède rectangle. De plus, pour une même distance interparticule, on s'aperçoit que le décalage vers le rouge comparé à la réponse optique du monomère correspondant est beaucoup plus important dans le cas d'un dimère sphérique par rapport au cas d'un dimère cube/cube.

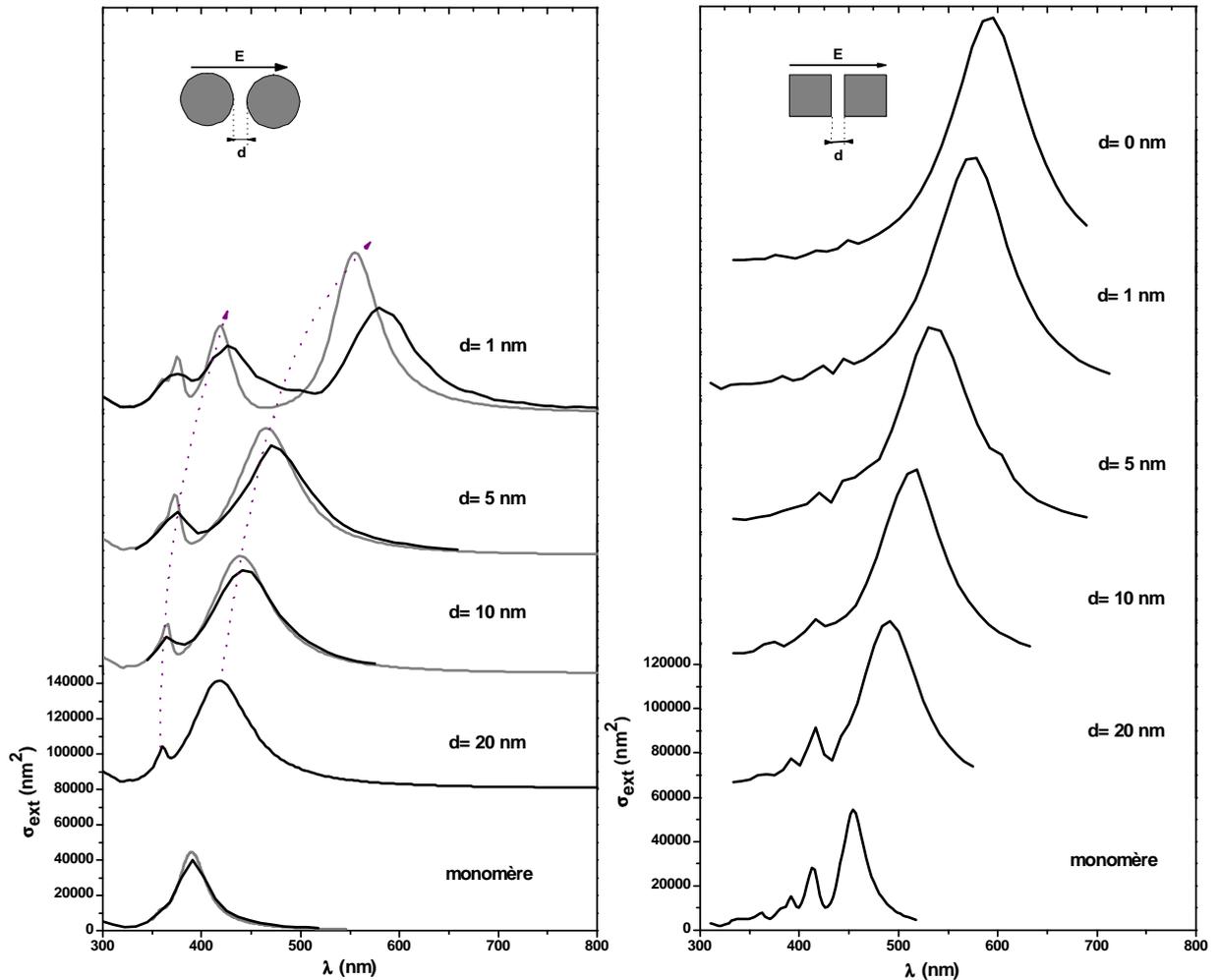


Figure IV.10 : Influence de la distance interparticule sur les spectres d'extinction absolue d'un dimère de nanocubes (droite) et d'un dimère de sphères d'argent (gauche) calculés par la méthode DDA (courbes noires) et par la théorie de Mie généralisée dans le cas de deux sphères (courbes grises). Seule la polarisation longitudinale est représentée. On utilise la table de Johnson&Christy et on considère un indice $n_m=1,15$.

III.2 - Couplage entre nanoparticules de forme différente

a. Evolution en fonction de la distance interparticule

On peut également modifier la courbure d'une des deux nanoparticules afin de modéliser la réponse optique d'un dimère cube/sphère. La Figure IV.11 représente la réponse optique d'un dimère cube/sphère dans le cas d'une polarisation longitudinale en fonction de la distance interparticule d . On constate que le comportement qui avait été observé dans le cas des dimères de cubes est totalement différent ici. En effet, dès lors que la distance interparticule devient suffisamment petite (1 nm), on peut noter que le pic dipolaire est très décalé vers le rouge et que les autres modes s'intensifient fortement. Dans le cas d'un contact entre la sphère et le cube ($d=0$ nm), le pic dipolaire est situé en dehors de la zone d'observation (au-delà de 900 nm). Ce comportement est donc très proche de celui d'un dimère sphérique étant donné

que l'on peut suivre la croissance des modes dits « multipolaires » lorsque d diminue (cf. Figure IV.10). Cela signifie que l'influence de la courbure d'au minimum une nanoparticule constituant le doublet est très importante. On a donc une situation intermédiaire entre les évolutions données sur la Figure IV.10 pour des dimères de particules de forme identique (sphère/sphère ou cube/cube).

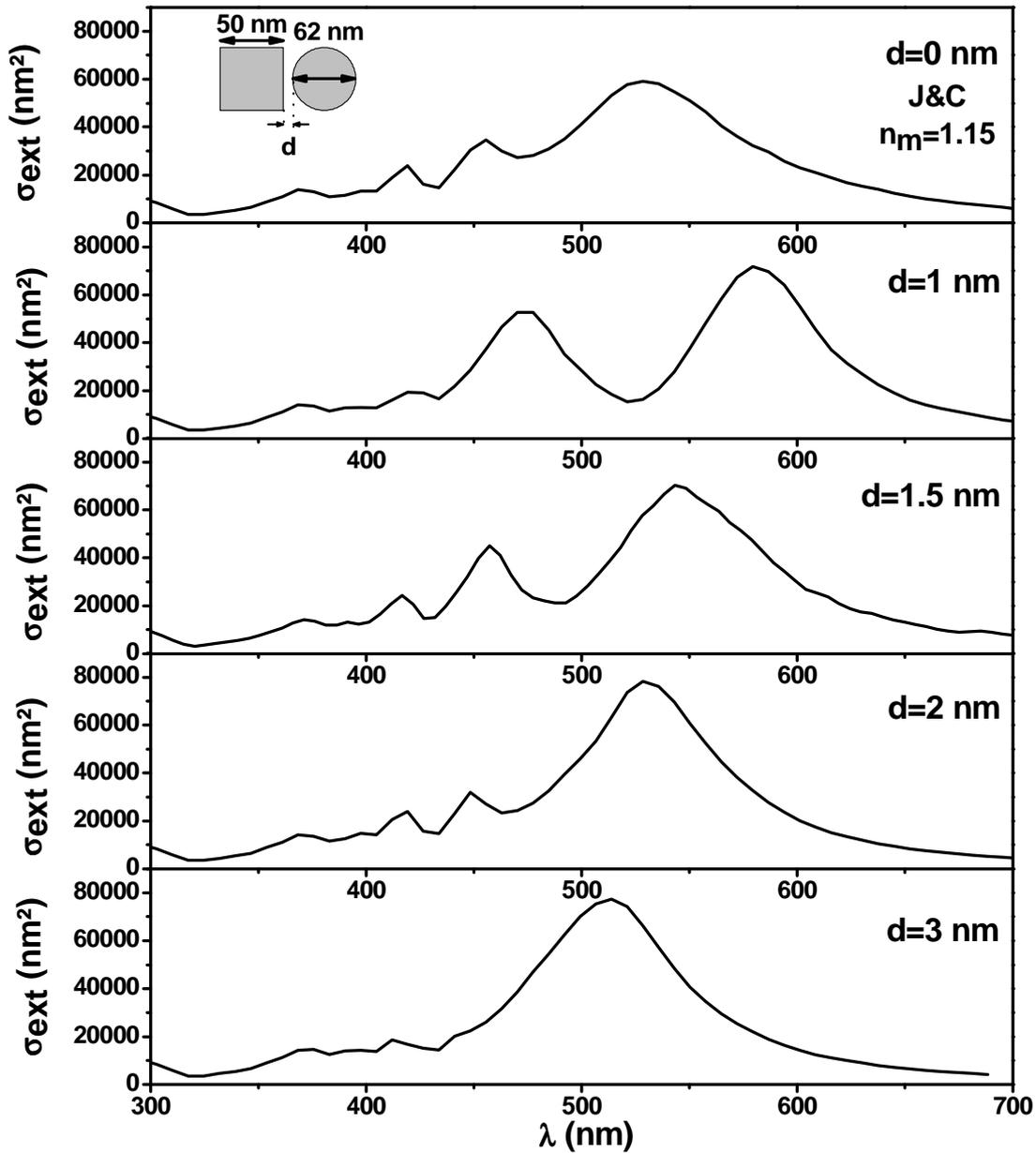


Figure IV.11 : Spectres d'extinction absolue obtenus par la méthode DDA de doublets cube/sphère en fonction de la distance interparticule d .

b. Influence de la courbure au niveau de l'interface

Pour appréhender plus en détails l'influence de la courbure à l'interface, regardons maintenant ce qui se passe lorsque l'on change progressivement la courbure de l'une des nanoparticules constituant le doublet. Pour cela, on a considéré cinq systèmes différents dont

la réponse optique, avec une lumière polarisée suivant l'axe principal du système, a été modélisée par la théorie DDA sur la Figure IV.12 : un doublet cube/cube, cube/ellipsoïde oblate, cube/sphère, cube/ellipsoïde prolata et sphère/sphère, la différence de courbure augmentant au fur et à mesure d'un système à l'autre.

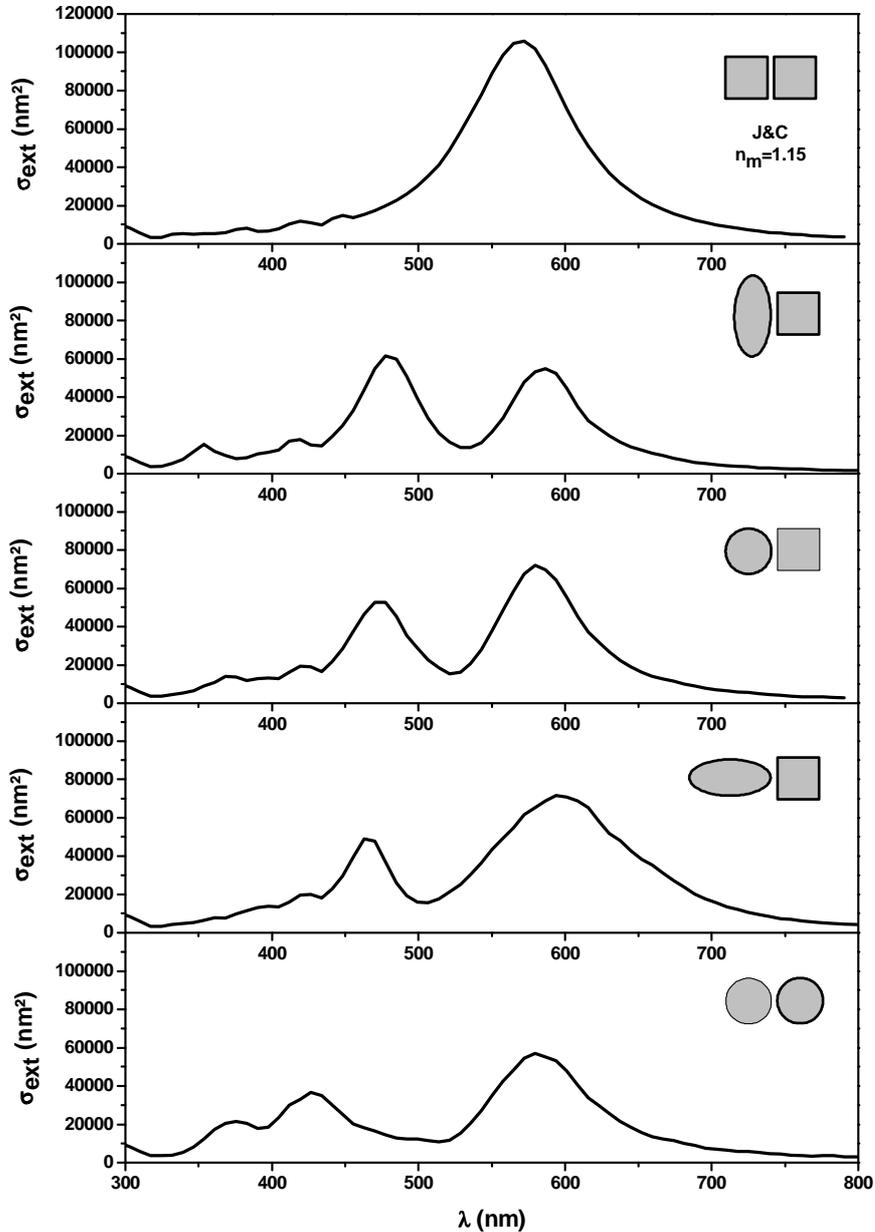


Figure IV.12 : Spectres d'extinction absolue obtenus par la méthode DDA de plusieurs dimères : de haut en bas cube/cube, cube/ellipsoïde oblate, cube/sphère, cube/ellipsoïde prolata et sphère sphère. Le volume de l'objet global est gardé constant (rayon de la sphère de même volume $a_{\text{eff}}=39,079$ nm) et la distance interparticule est constante ($d=1$ nm).

Un bref aperçu des spectres nous informe immédiatement de l'importance de ce paramètre sur la réponse optique. En effet, le plus petit changement dans la courbure d'un seul des deux nanocubes (passage du doublet cube/cube à cube/ellipsoïde oblate) induit l'apparition de modes multipolaires. L'augmentation de la courbure ne va ensuite pas être d'une grande

importance sur les modes de résonance présents. La seule évolution vient de la position relative des deux pics de résonance principaux, le rapport entre la longueur d'onde la plus élevée et la longueur d'onde la plus faible augmentant lorsque la courbure augmente ($\frac{\lambda_R^2}{\lambda_R^1}$ sera donc maximal dans le cas de deux sphères en interaction).

IV. Discussion des résultats expérimentaux

Dans cette partie, nous allons essayer d'interpréter les résultats expérimentaux sur la base des prédictions théoriques (calculs DDA) qui ont été présentés dans la partie III. Cependant, il est important de noter ici que l'on ne va pas chercher à obtenir une description quantitative des spectres expérimentaux à partir des simulations. En effet, une modélisation complète de la réponse optique est rendue difficile pour différentes raisons :

Tout d'abord, les calculs DDA ne peuvent pas être considérés comme quantitatifs pour des distances interparticules de l'ordre du paramètre de maille utilisé pour discrétiser l'espace. La fonction diélectrique considérée n'est pas complètement fiable étant donné les différences importantes qu'on a pu voir en traçant les réponses optiques avec deux tables différentes (Johnson&Christy et Palik). De plus, les informations issues des images MET sont incomplètes, seule de la MET en 3 dimensions nous permettrait de modéliser précisément chacun des systèmes étudiés. Enfin, l'indice effectif qui est utilisé dans les calculs est pris en moyennant l'effet du substrat et de l'air et reste arbitraire. En effet, Jain et al. ont montré que la sensibilité spectrale de la réponse optique de paires de nanoparticules métalliques par rapport au milieu environnant augmente lorsque la distance interparticule diminue¹². Ils ont également constaté que cette sensibilité varie en fonction de la géométrie des objets considérés (au niveau de la polarisabilité des charges de surface). Sachant que l'influence du substrat est plus importante dans le cas des cubes par rapport à la sphère (la surface en contact avec le substrat étant plus grande), cet effet sera donc probablement plus important dans le cas de dimères cube/sphère et cube/cube par rapport au cas de dimères sphériques d'argent. Ceci implique qu'il est très difficile de tenir compte théoriquement de l'effet du substrat sur la réponse optique.

Pour ces raisons, on va plutôt chercher à mettre en évidence des tendances générales sur les modifications de la réponse optique en fonction de certains paramètres caractérisant la morphologie des particules.

On s'intéressera principalement aux modifications qualitatives des spectres au travers des positions relatives des résonances.

Le rapport des résonances $\frac{\lambda_R^2}{\lambda_R^1}$ sera ici un paramètre plus pertinent que leur valeur absolue sachant par exemple le rôle prépondérant joué à ce point de vue par l'indice effectif du milieu environnant qui est mal connu et peut fluctuer d'un objet à l'autre.

IV.1 - Doublets cube/sphère

Si l'on compare les spectres théoriques obtenus par la méthode DDA avec les spectres expérimentaux des doublets D1, D2 et D3 (Figure IV.7), on constate que les comportements de ces doublets sont plus ou moins bien reproduits.

Les doublets D1 et D2 présentent un seul pic de résonance de type dipolaire pour une excitation longitudinale ce qui correspond à la réponse théorique obtenue pour des distances $d \geq 3$ nm sur la Figure IV.11. Il s'agit ici du régime des grandes distances interparticules donc aucun mode multipolaire n'est encore visible.

On peut remarquer que dans le cas du doublet D2, la distance interparticule mesurée sur l'image MET est de $d=0.8$ nm ce qui devrait se rapprocher du cas théorique $d=1$ nm. Cette différence peut s'expliquer d'une part par le fait que la taille de la sphère dans le doublet D2 est sensiblement différente de celle prise pour les calculs DDA. D'autre part, le contraste sur la sphère dans l'image MET correspond soit à la présence de facettes sur la surface de la sphère, soit à un empilement de plans qui diffractent plus, ce qui, dans les deux cas, peut se traduire par une réponse optique différente du cas où l'on considère une sphère parfaite. Enfin, étant donné que l'on obtient une vue projetée du doublet sur l'image MET, il se peut que, si l'un des nano-objets occulte en partie la région interparticule, la distance entre les deux nanoparticules soit plus importante que celle mesurée.

Dans le cas du doublet D3, l'image MET ne permet pas de déterminer précisément la valeur de la distance interparticule d . En effet, la zone séparant les deux nanoparticules n'est pas nette, un « pont » semblant s'y être formé. Lorsque l'on compare le spectre expérimental à ceux calculés par la méthode DDA, on constate que la forme est assez proche de celle obtenue avec une distance $d=1,5$ nm puisqu'on peut voir trois modes de résonance donc l'amplitude relative semble assez proche. Cependant, comme on l'a déjà évoqué auparavant, il n'est pas pertinent de comparer la position spectrale absolue des résonances. Les comparaisons quantitatives entre les mesures expérimentales réalisées sur le montage SMS et

les spectres théoriques obtenus par la méthode DDA au niveau de la position spectrale des pics de résonance sont par conséquent très délicates.

IV.2 - Doublets cube/cube : cas des cubes quasi-parfaits

Dans le cas des dimères de cubes « quasi-parfaits » (cf. Figure IV.8), comme l'indiquent les mesures effectuées sur l'image MET, la distance interparticule est de l'ordre de 1,7 nm. On peut noter ici que le calcul représenté sur la Figure IV.11 reproduit plutôt bien la réponse du dimère D4. En effet, pour une distance interparticule comprise entre 1 et 5 nanomètres, on s'attend à une résonance bien marquée aux alentours de 550 nm, ce qui est en bon accord avec la réponse expérimentale pour laquelle le maximum de la RPS se situe vers 560 nm. De même, l'amplitude de la RPS obtenue sur les spectres théoriques est tout à fait compatible avec ce qui a été observé expérimentalement.

On remarque donc que dans le cas où les systèmes à modéliser sont proches de systèmes parfaits, la modélisation par la méthode DDA permet de bien reproduire la réponse optique.

IV.3 - Cas des autres cubes

La « levée de dégénérescence » du pic considéré comme « dipolaire » dans le cas des doublets D5 à D8 (cf. Figure IV.9) qui fait apparaître un pic supplémentaire à une longueur d'onde supérieure à celle du pic initial, n'est pas du tout reproduit par les modélisations théoriques représentées sur la Figure IV.10 et ceci, quelle que soit la distance interparticule considérée. L'apparition d'un deuxième pic dans le rouge n'est donc pas due à un effet de rapprochement des deux nanoparticules si l'on considère des cubes parfaits. D'autres paramètres doivent alors être pris en compte pour tenter d'interpréter le dédoublement du pic dipolaire. Dans la suite nous avons introduit des raffinements successifs dans la description de la morphologie de ces systèmes.

a. Taille relative des deux nanocubes constituant le doublet

La taille des deux cubes constituant les doublets peut être relativement différente (voir par exemple le doublet D5 sur la Figure IV.9) et on peut se demander quelle est l'influence de la taille relative des deux nanocubes sur la réponse optique. Ainsi, nous avons comparé le spectre d'extinction de deux dimères de cubes parfaits, l'un étant constitué de deux cubes de même taille (arête $a=50$ nm) et l'autre de deux cubes de taille différente ($a_1=50$ nm et $a_2=40$ nm). La différence de taille entre les deux cubes qu'on a choisi de prendre (10 nm) est assez importante par rapport aux différences qui ont pu être enregistrées sur les images MET

des doublets étudiés expérimentalement mais devrait permettre d'exacerber les effets de ce paramètre sur la réponse optique.

La réponse optique de ces deux systèmes dans le cas d'une polarisation suivant l'axe longitudinal du doublet est tracée sur la Figure IV.13.

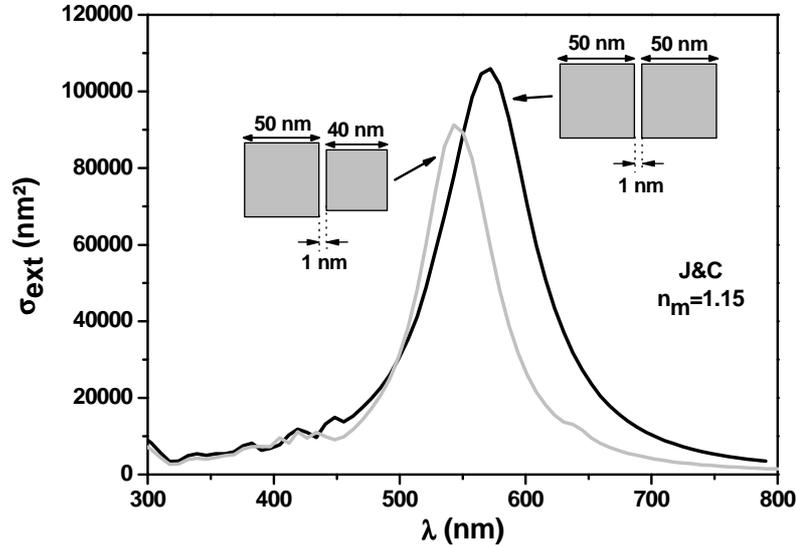


Figure IV.13 : Spectre d'extinction absolue obtenu par la méthode DDA d'un dimère de cubes de même taille (courbe noire) et de deux cubes de taille différente (courbe grise) dans le cas d'une polarisation longitudinale.

La différence entre les deux courbes est assez faible. La réduction en taille d'un des cubes entraîne une diminution de l'amplitude de la résonance et un décalage vers le bleu mais aucun épaulement flagrant n'apparaît sur l'allure de la RPS. Cette différence de taille n'est donc pas le critère pertinent pour interpréter le dédoublement du pic observé dans les dimères D5 à D8.

b. Décalage d'un nanocube par rapport à l'autre

Sur les images de MET des dimères D5 à D8 (Figure IV.9), l'un des cubes peut sembler décalé par rapport à l'autre dans le plan de l'échantillon. Cet effet est clairement visible sur l'image du doublet D7. On a donc calculé la réponse optique de deux nanocubes en interaction dont l'un est décalé par rapport à l'autre. La Figure IV.14 présente les spectres d'extinction absolue d'un dimère de cubes d'argent de distance interparticule 1 nm (correspondant environ à la distance moyenne mesurée sur les images MET de la Figure IV.9) en fonction du décalage d'un nanocube par rapport à l'autre.

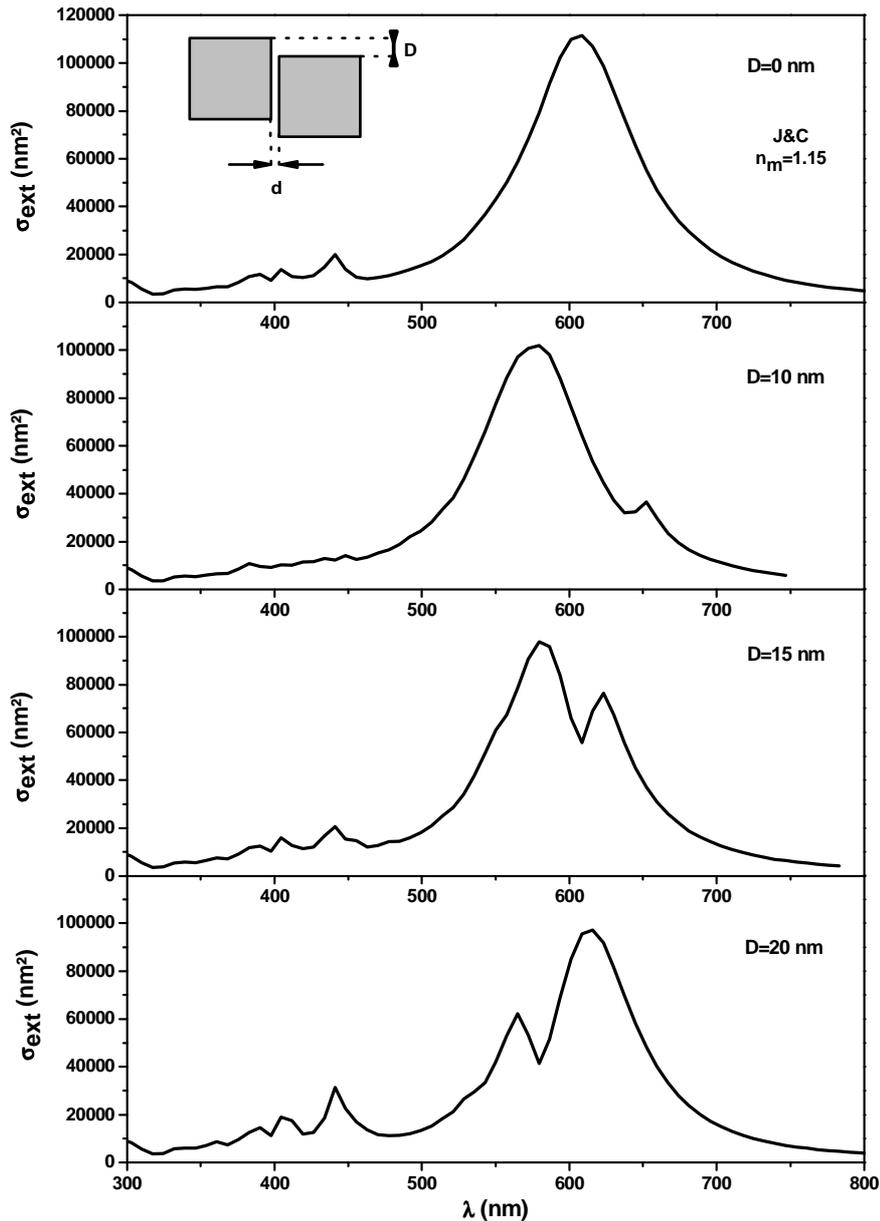


Figure IV.14 : Spectres d’extinction absolue obtenu par la méthode DDA d’un dimère de nanocubes de 51 nm d’arête et séparés par une distance $d=1$ nm en fonction du décalage entre les deux cubes D . Seule la polarisation longitudinale est reportée.

Le résultat obtenu est très intéressant puisque pour un décalage $D=10$ nm, la courbe fait apparaître un épaulement aux plus fortes longueurs d’onde ce qui reproduit assez bien le spectre du doublet D7 sur lequel nous avons vu un comportement similaire.

Le décalage n’étant pas exactement de 10 nm sur le doublet D7, et les dimensions des deux cubes n’étant pas exactement celles utilisées pour le calcul DDA, aucune comparaison quantitative ne peut être effectuée. Cependant on obtient un rapport $\frac{\lambda_R^2}{\lambda_R^I} \approx 1,1$ assez proche du rapport expérimental (de l’ordre de 1,15).

Lorsque le décalage augmente, on remarque que l'épaule visible à $D=10$ nm s'amplifie jusqu'à devenir plus intense que le pic aux plus faibles longueurs d'onde pour un décalage $D=20$ nm. On retrouve donc ici une allure assez semblable à celle qui avait été observée pour les doublets D5 à D8. Néanmoins, les images MET des doublets ne présentent pas de décalage aussi important. Si un faible décalage peut donc induire une légère levée de dégénérescence du pic de la résonance, l'allure des courbes expérimentales ne peut être entièrement expliquée par cet unique paramètre. De plus on remarque que les pics simulés ici sont plus larges que dans l'expérience, avec un creusement entre eux moins prononcé.

c. Rotation d'un nanocube par rapport à un autre

D'après les images de microscopie (cf. par exemple le doublet D7 sur la Figure IV.9), il semble que certains cubes soient légèrement tournés l'un par rapport à l'autre au sein du doublet. Regardons alors l'influence de cette rotation sur la réponse optique.

Lorsque l'on fait tourner l'un des deux cubes parfaits d'un angle θ autour de sa position initiale en gardant la distance minimale entre les deux objets égale à 1 nm, on obtient alors les courbes de la Figure IV.15 en fonction de l'angle θ . Les spectres obtenus varient fortement en fonction de l'angle entre les deux cubes. Il semble donc que ce paramètre soit assez critique. Cependant, l'allure des courbes obtenues par la DDA est différente de celle des spectres expérimentaux. Si la courbe comporte bien plusieurs résonances lorsque l'angle de rotation est non nul, les pics sont plutôt larges et déformés contrairement aux pics plus fins obtenus expérimentalement. De plus, on aperçoit nettement une troisième résonance vers 670 nm pour un angle de rotation $\theta=10^\circ$ ce qui n'a jamais été observé expérimentalement. Si la rotation d'un cube parfait par rapport à un autre semble favoriser l'apparition de nouveaux modes de résonance, il n'est pas possible d'expliquer les allures obtenues expérimentalement par ce biais uniquement.

Finalement, on peut conclure que la modification des paramètres tels que la distance interparticule, la taille relative des deux cubes, leur décalage latéral ou la rotation de l'un par rapport à l'autre ne permettent pas de rendre correctement compte du dédoublement du pic observé expérimentalement sur les doublets D5 à D8. De plus, les modifications induites sur la réponse optique sont très sensibles à des petites modifications de ces paramètres. Ceci ne semble pas être compatible avec l'expérience pour laquelle le dédoublement de la RPS est très reproductible, indépendamment de la configuration précise des doublets.

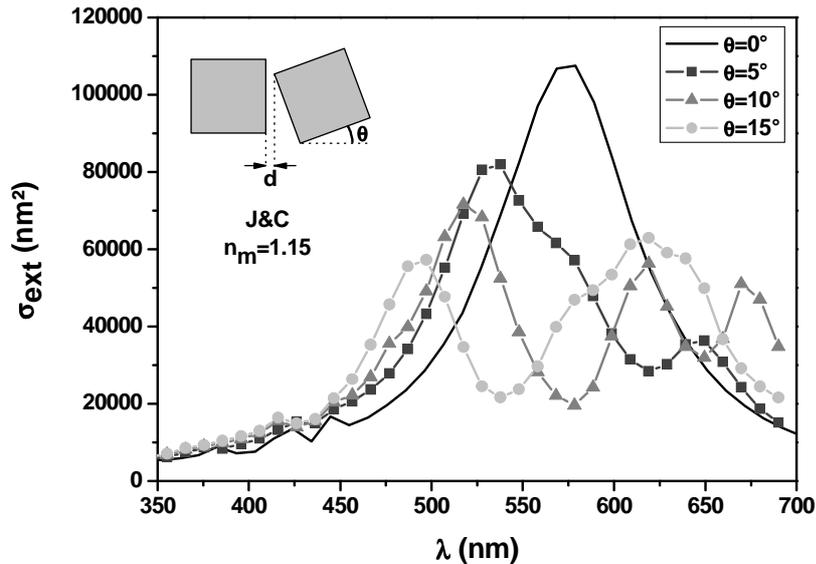


Figure IV.15 : Spectres d'extinction absolus obtenus par la méthode DDA d'un dimère de cubes parfaits de 51 nm d'arête dont l'un est tourné par rapport à l'autre d'un angle θ variant de 0° à 15° . Le centre des deux cubes reste aligné sur l'axe horizontal et la distance minimale d entre les deux cubes est gardée constante et égale à 1 nm. Seule la polarisation longitudinale est reportée ici.

d. Effets de rognage des cubes

On a vu l'importance considérable de la morphologie à l'interface entre les deux nanoparticules avec l'étude sur les dimères d'or (cf. Figure IV.6). En conséquence, il paraît pertinent d'étudier l'influence d'un changement de la morphologie des nanocubes au niveau de l'interface sur la réponse optique du dimère, en rognant par exemple les arêtes et les coins des cubes. En effet, une observation précise de la forme des nanocubes sur les images MET indique que les cubes ne sont pas parfaits, les arêtes et les coins étant sensiblement arrondis. D'après la Figure IV.12, le changement de courbure d'au moins un des deux objets constituant le doublet au niveau de l'interface a de fortes conséquences sur l'allure de la réponse optique d'un dimère. Le rognage des cubes est donc peut-être à l'origine de la différence des spectres expérimentaux avec ceux correspondant aux cubes parfaits.

Une procédure a été utilisée dans le Chapitre III pour rogner un cube pour les calculs DDA. Celle-ci consistait à caractériser le rognage d'un cube par le nombre de sites alignés noté J enlevés de part et d'autre des arêtes. Dans la suite, nous allons adopter une procédure légèrement différente mais dont le résultat est pratiquement équivalent. Il s'agit d'inscrire un cylindre de rayon r_a dans chaque coin du cube et de rogner les bords comme l'illustre la Figure IV.16.

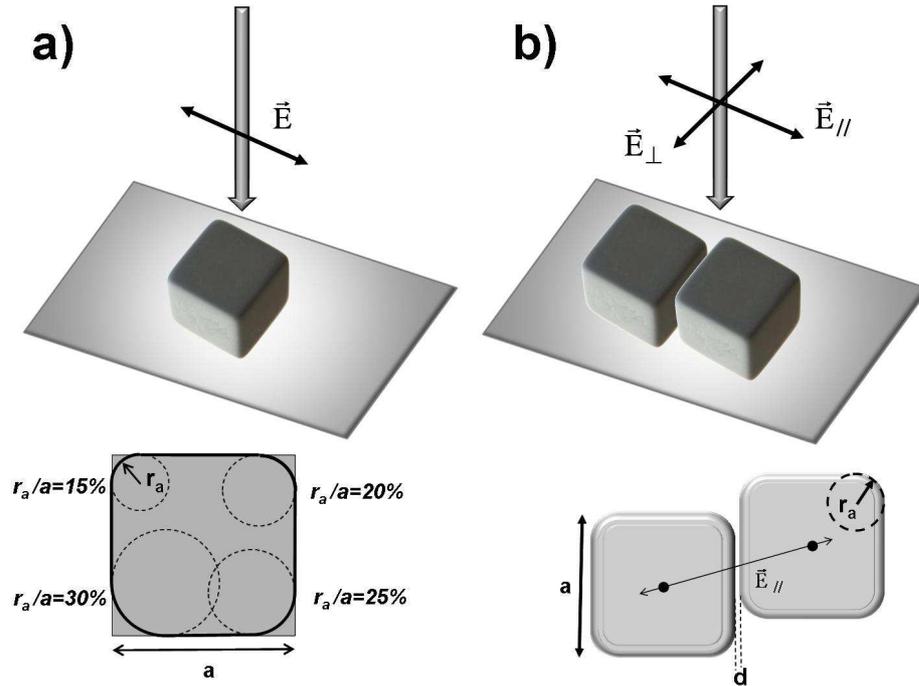


Figure IV.16 : a) Principe de rognage d'un nanocube unique d'arête a et exemple de l'allure des coins pour plusieurs valeurs du rapport r_a/a .

b) Principe de rognage des nanocubes dans le cas d'un dimère.

Dans la suite, nous avons donc étudié l'influence de deux facteurs : tout d'abord, comme l'illustre la Figure IV.17 a), nous avons regardé l'influence du rognage sur la réponse d'un dimère de cubes pour une distance interparticule constante ($d=1$ nm). Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la réponse optique d'un dimère de nanocubes rognés (avec r_a/a fixé) en fonction de la distance interparticule (Figure IV.17 b)). On constate qu'à d constant, lorsque l'on augmente le degré de rognage, on assiste à une « levée de dégénérescence » du pic de résonance dipolaire, se traduisant par l'apparition d'un pic de résonance supplémentaire aux plus grandes longueurs d'onde dont l'amplitude augmente avec le rognage. Ce comportement est tout à fait similaire à celui observé expérimentalement sur les doublets D4 à D8. En effet, lorsque l'on passe successivement du doublet D4 au doublet D8, un épaulement du pic dipolaire apparaît à plus faible énergie puis devient prépondérant par rapport au pic de résonance initial (dans le cas de D7 et D8). D'après les résultats obtenus ici avec la méthode DDA, ce phénomène semble être dû à une augmentation du degré de rognage des cubes. Or, lorsque l'on s'intéresse à l'évolution des rayons de courbure R_c des cubes dans les dimères D4 à D8, on constate que R_c augmente lorsque l'on passe successivement de D4 à D8. Ceci est même visible directement sur les images de microscopie étant donné que dans les dimères D7 et D8, l'un des deux cubes possède une forme quasi-sphérique. De plus, on s'aperçoit sur la Figure IV.17 b) que lorsque la distance interparticule

Chapitre IV

est modifiée pour un degré de rognage donné, la dégénérescence de la résonance persiste et seules l'amplitude relative des deux pics principaux ainsi que leur position spectrale sont modifiées. Lorsque l'on trace l'évolution de la position spectrale relative des deux pics principaux (espace entre les deux courbes en pointillés sur la Figure IV.17), on s'aperçoit que celle-ci est à peu près constante, que ce soit le rognage à distance constante ou la distance à degré de rognage constant qui changent. On obtient un rapport $\frac{\lambda_R^2}{\lambda_R^I}$ de l'ordre de 1,14 ce qui est en très bon accord avec les mesures expérimentales sur les dimères D5 à D8.

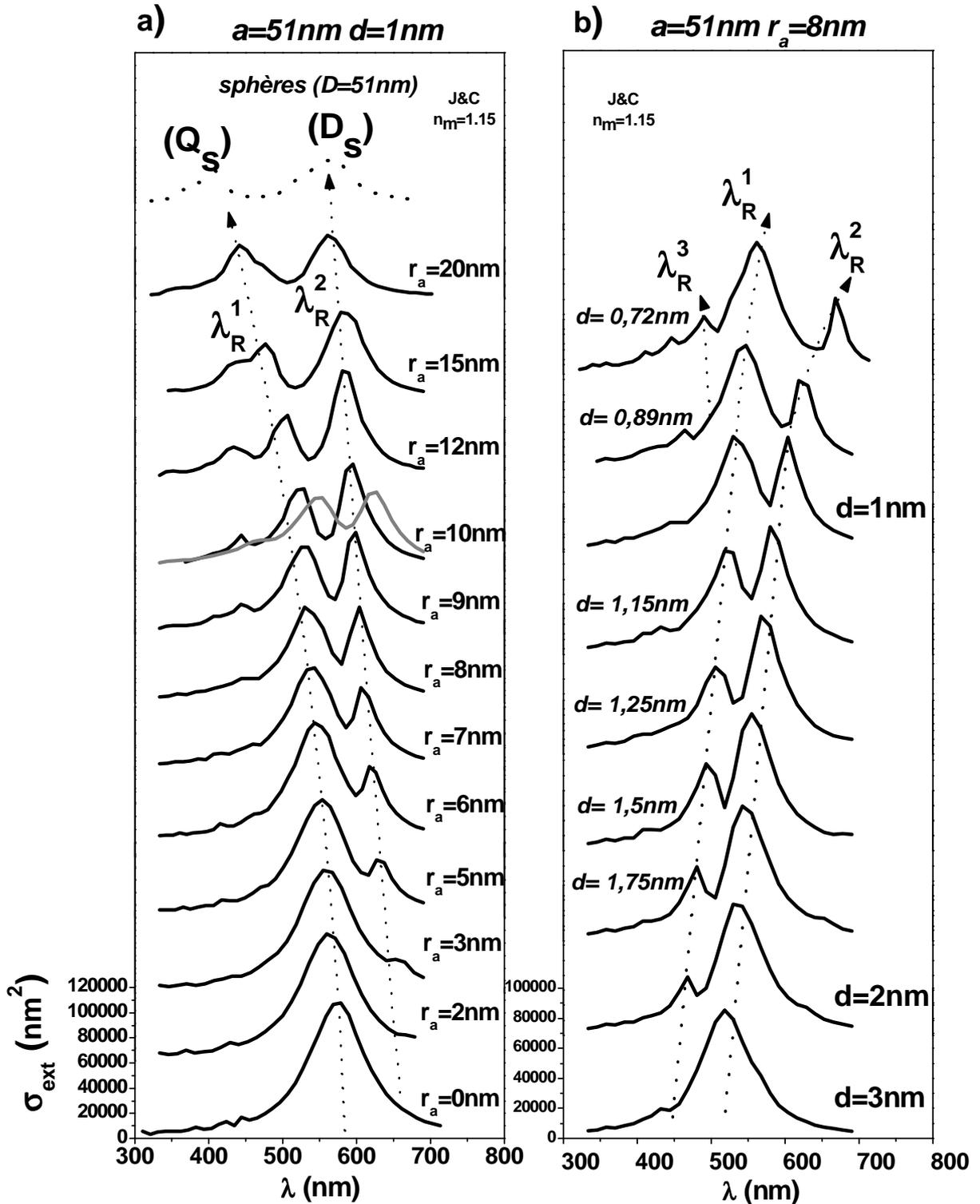


Figure IV.17 : a) Evolution du spectre d'extinction absolue d'un dimère de nanocubes d'argent ($a=51$ nm et $d=1$ nm) obtenu par la méthode DDA en fonction du degré de rognage J . La courbe grise correspond au même calcul effectué avec un indice $n_m=1.15$ mais en utilisant la table de Palik et la courbe en pointillés correspond à un dimère de sphères.

b) Evolution du spectre d'extinction absolue d'un dimère de nanocubes rognés d'argent ($a=51$ nm et $J=8$ nm) obtenu par la méthode DDA en fonction de la distance interparticule d .

Sur la Figure IV.17 on a tracé la réponse optique d'un dimère de cubes rognés (avec $r_a=10$ nm) en utilisant la table de Palik (courbe grise). On constate que l'amplitude et la

position spectrale des résonances diffèrent en fonction de la table considérée ce qui montre l'importance de ne pas s'attacher à une comparaison quantitative entre les spectres théoriques et expérimentaux au niveau de l'amplitude et de la position absolue d'un pic de résonance.

Cependant, le rapport $\frac{\lambda_R^2}{\lambda_R^1}$ est toujours de l'ordre de 1,14. Cette valeur est donc significative de la présence d'un dimère de cubes rognés.

En conclusion, cette étude nous a montré que pour comprendre l'apparition de modes multipolaires dans le cas de dimères de cubes, le degré de rognage est vraiment le paramètre pertinent à considérer.

IV.4 - Couplage plasmonique entre nanoparticules d'argent : effets capacitifs

Les résultats expérimentaux sur la réponse optique de dimères de particules d'argent de forme variée présentés dans le paragraphe III et les simulations numériques menées pour les interpréter ont mis en évidence le rôle crucial joué par la forme des objets en interaction.

On sait que pour une excitation polarisée le long de l'axe interparticule, les résonances qui peuvent être observées sont corrélées à des organisations bien particulières des distributions de charge à la surface des objets. Par exemple, dans le cas de deux sphères en interaction, le mode dipolaire (cf. Figure IV.18) est caractérisé par des accumulations de charge sur chacune des particules, très similaires à ce qui est observé pour la résonance dipolaire d'une sphère unique. Les charges sont de signes opposés sur chacune des surfaces en vis-à-vis dans la région de plus grande proximité (symétrie autour de l'axe interparticule).

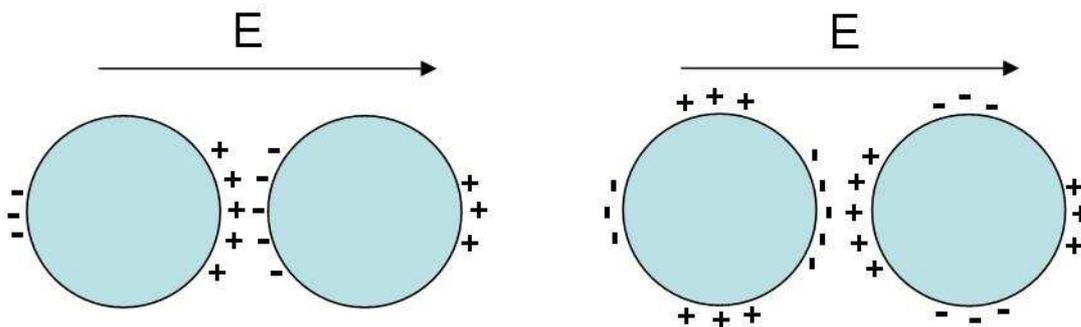


Figure IV.18 : Schéma de principe de l'interaction dipôle-dipôle (à gauche) et quadrupôle-quadrupôle (à droite) dans un dimère de sphères.

A cause du couplage électrostatique leur densité est plus grande que celle portée par les surfaces les plus éloignées. La même remarque peut être faite pour le mode quadrupolaire observé à plus haute énergie (cf. Figure IV.18). De manière générale, ces distributions de charge génèrent, dans la région interparticule, un champ électrique local très intense et

maximum sur l'axe longitudinal. On voit bien que c'est la forme du « condensateur » constitué par les faces métalliques en vis-à-vis qui va définir la façon dont les charges pourront s'accumuler à la résonance. En particulier pour des faces sphériques, il existe un point de distance minimum sur l'axe qui va être singulier à ce point de vue (effet de pointe). Pour des cubes parfaits, la région interparticule à la forme d'un condensateur plan où les singularités des distributions de charge pourront se localiser essentiellement sur les coins et les arêtes (effets de bord) ce qui est très différent du cas des sphères.

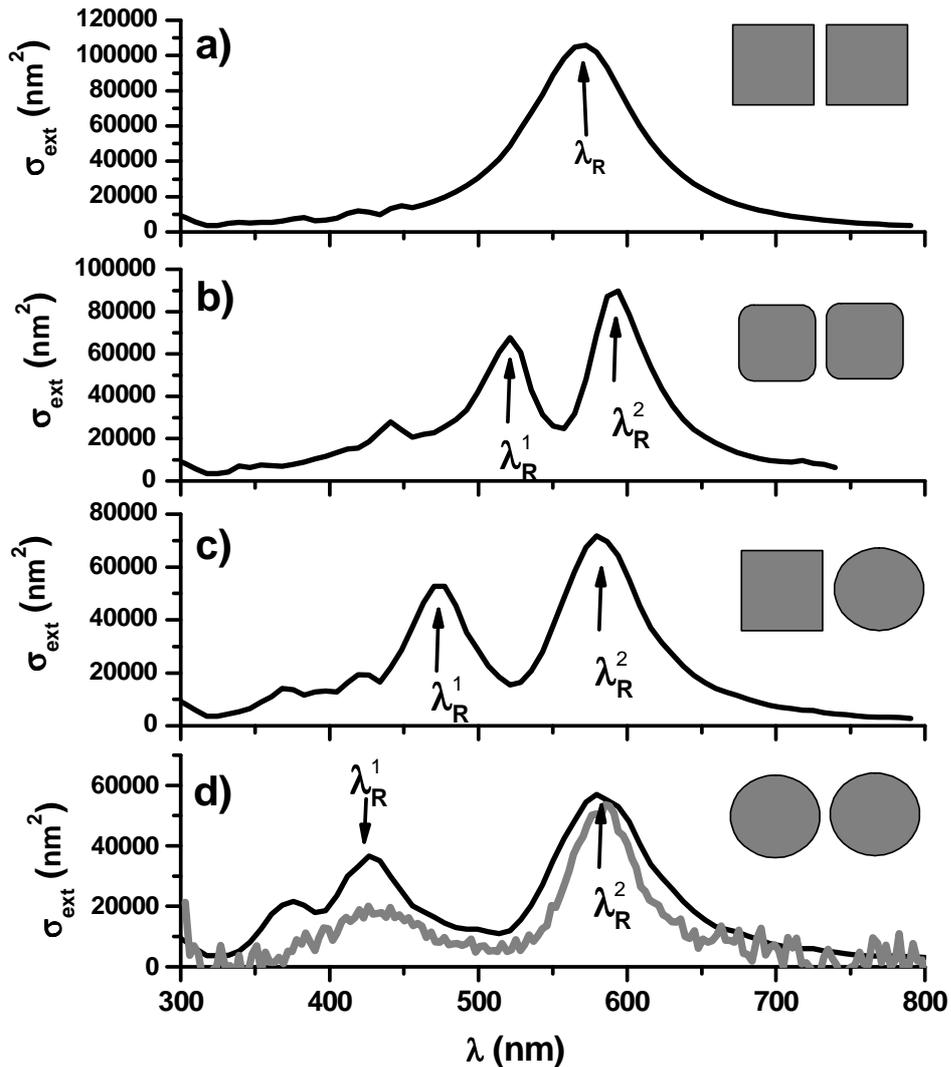


Figure IV.19 : Spectres d'extinction absolue obtenus par la méthode DDA dans le cas de a) 2 cubes parfaits ($a=51$ nm), b) 2 cubes rognés ($a=51$ nm et $J=8$), c) un cube parfait et une sphère ($a=51$ nm et $R=31.5$ nm) et d) deux sphères ($R=31.5$ nm). La distance interparticule pour ces quatre dimères est de 1 nm. La courbe grise correspond à la réponse optique obtenue sur un dimère de sphères expérimentalement. On prend un indice environnant $n_m=1,15$ et on utilise la table de Johnson&Christy pour l'argent

Pour illustrer de manière synthétique les effets de forme de la zone capacitive sur la réponse optique des doublets, nous avons comparé sur la Figure IV.19, des spectres d'extinction calculées par la méthode DDA pour un dimère de cubes parfaits, un dimère de

cube rognés comme dans le paragraphe précédent, un dimère sphère-cube parfait et un dimère de sphères. On constate d'abord que le dédoublement de la résonance principale se produit dès que les faces en vis en vis ne sont pas planes mais présentent une courbure même localisée. De manière empirique, plus la proportion de zones courbes (ou localement sphériques) par rapport aux zones planes est grande (que ce soit sur une particule ou sur les deux en même temps) plus l'on s'approche de la réponse idéale de deux sphères en interaction. Cela a été bien mis en évidence dans la Figure IV.17 a) pour un rognage progressif dans les dimères de cubes. Cela peut s'expliquer qualitativement par le fait que plus la zone de forte proximité entre particules a une extension latérale faible, plus un effet de pointe et une accumulation locale de charges seront favorisés. Dans ce cas, le mode de résonance qui pourra s'établir aura un caractère dipolaire marqué, proche de celui caractéristique des sphères (Figure IV.18 a)). C'est ce qui va favoriser le développement de la résonance notée λ_R^2 . Pour des raisons similaires, des distributions de charges plus complexes pourront s'établir grâce à la présence de zones de courbure adéquates (par exemple des arêtes cylindriques dans les cubes rognés) donnant naissance à des résonances d'ordre plus élevé qui vont tendre à acquérir un caractère de type « quadrupolaire » tel qu'il est idéalement réalisé dans le doublet de sphères (Figure IV.18 b)).

Cette description n'est que qualitative mais elle permet de comprendre pourquoi le rapport entre les positions spectrales des résonances λ_R^2 et λ_R^1 va en augmentant lors de la « sphérisation » des particules à partir des cubes. Si l'on considère que la distance minimum $d=1$ nm est assez typique des objets étudiés quelle que soit leur géométrie (due à la taille des chaînes moléculaires des stabilisateurs), le rapport $\frac{\lambda_R^2}{\lambda_R^1}$ qui est calculé autour de 1,15 pour des dimères de cubes rognés (cf. partie IV.3 d) de ce chapitre) passe à 1,25 pour des dimères de type cube/sphère. Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats expérimentaux. La borne supérieure de ce rapport $\frac{\lambda_R^2}{\lambda_R^1}$ correspond au cas d'un dimère de sphères. Comme cela est illustré dans la Figure IV.10, ce rapport est plus sensible à la distance interparticule d lorsque l'on considère des sphères plutôt que des dimères cube/sphère (Figure IV.11) ou des dimères de cubes rognés (Figure IV.17 a)). La valeur de 1,35 calculée sur la Figure IV.19 pour deux sphères séparées d'une distance $d=1$ nm s'avère très proche de ce qui a pu être mesuré sur un

doublet de sphères de taille comparable dont nous n'avons malheureusement pas pu enregistrer l'image TEM.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu constater que les résultats obtenus sur les doublets de nanocubes d'argent ne correspondent pas à ce qui a été décrit dans la littérature étant donné qu'un dédoublement du pic de résonance dipolaire apparaît sur les spectres optiques expérimentaux. Les modélisations réalisées à partir de la méthode DDA ont montré qu'il est impossible de reproduire l'allure observée des spectres en considérant des cubes parfaits. Seul un changement de la courbure d'une des deux nanoparticules au minimum entraîne une levée de dégénérescence du pic de résonance dipolaire et l'apparition d'un pic supplémentaire aux plus fortes longueurs d'onde. L'étude de l'évolution de cubes rognés en fonction de la distance interparticule a ainsi permis de retrouver les tendances observés sur les spectres de doublets de cubes expérimentaux.

En outre, les résultats sur les doublets cube/sphère ont confirmé le fait que les deux nanoparticules constituant le doublet doivent être suffisamment rapprochées afin qu'un couplage plasmonique ait lieu. De plus, l'étude de l'évolution du rapport entre les positions spectrales des deux pics de résonance suivant s'il s'agit d'un système cube/cube, cube/sphère ou sphère/sphère nous permet de déterminer optiquement la forme des nanoparticules en présence sans passer par une étude en MET.

Afin de bénéficier d'un meilleur contrôle de la morphologie et ainsi de pouvoir réaliser des études systématiques en fonction de la distance interparticule ou du rognage des nanocubes par exemple, une technique de fabrication des nano-antennes par nanolithographie est en cours de développement en collaboration avec une équipe de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL).

Références

- 1 W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, et al., *Optical Properties of Two Interacting gold Nanoparticles*, *Opt. Comm.* **220**, 137 (2003).
- 2 K. H. Su, G. H. Wei, X. Zhang, et al., *Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles*, *Nano Letters* **3**, 1087 (2003).
- 3 P. K. Jain, W. Huang, and M. A. E. Sayed, *On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: a Plasmon Ruler Equation*, *Nano Letters* **7**, 2080 (2007).
- 4 D.-S. Kim, J. Heo, S.-H. Ahn, et al., *Real-Space Mapping of the Strongly Coupled Plasmons of Nanoparticle Dimers*, *Nano Letters* **9**, 3619 (2009).
- 5 D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, et al., *Gap-Dependent Optical Coupling of Single "Bowtie" Nanoantennas Resonant in the Visible*, *Nano Letters* **4**, 957 (2004).
- 6 P. K. Jain and M. A. El-Sayed, *Universal Scaling of Plasmon Coupling in Metal Nanostructures: Extension from Particle Pairs to Nanoshells*, *Nano Letters* **7**, 2854 (2007).
- 7 P. K. Jain and M. A. El-Sayed, *Surface plasmon coupling and its universal size scaling in metal nanostructures of complex geometry: elongated particle pairs and nanosphere trimers.*, *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 4954 (2008).
- 8 L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, J. Prikulis, et al., *Confined Plasmons in Nanofabricated Single Silver Particle Pairs: Experimental Observations of Strong Interparticle Interactions*, *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 1079 (2005).

- ⁹ I. Romero, J. Aizpurua, G. W. Bryant, et al., *Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers*, *Optics Express* **14**, 9988 (2006).
- ¹⁰ T. Atay, J.-H. Song, and A. V. Nurmikko, *Strongly interacting plasmon nanoparticles pairs: from dipole-dipole interaction to conductively coupled regime*, *Nano Letters* **4**, 1627 (2004).
- ¹¹ J. B. Lassiter, J. Aizpurua, L. I. Hernandez, et al., *Close Encounters between Two Nanoshells*, *Nano Letters* **8**, 1212 (2008).
- ¹² P. K. Jain and M. A. El-Sayed, *Noble Metal Nanoparticle Pairs: Effect of Medium for Enhanced Nanosensing*, *Nano Letters* **8**, 4347 (2008).
- ¹³ H. Tamaru, H. Kuwata, H. Miyazaki, et al., *Resonant Light Scattering from Individual Ag Nanoparticle and Particle Pairs*, *Applied Physics Letters* **80**, 1826 (2002).
- ¹⁴ E. R. Encina and E. A. Coronado, *Plasmon Coupling in Silver Nanosphere Pairs*, *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 3918 (2010).
- ¹⁵ K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, et al., *Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*, *Physical Review Letters* **78**, 1667 (1997).
- ¹⁶ S. Nie and S. R. Emory, *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*, *Science* **275**, 1102 (1997).
- ¹⁷ H. Xu, E. J. Bjerneld, M. Käll, et al., *Spectroscopy of Single Hemoglobin Molecules by Surface Enhanced Raman Scattering*, *Physical Review Letters* **83**, 4357 (1999).
- ¹⁸ W. E. Doering and S. Nie, *Single-Molecule and Single-Nanoparticle SERS: Examining the Roles of Surface Active Sites and Chemical Enhancement*, *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 311 (2001).
- ¹⁹ A. Haes, D. Stuart, S. Nie, et al., in *Journal of Fluorescence* (Springer Netherlands, 2004), Vol. 14, p. 355.

Chapitre IV

- ²⁰ C. Sönnichsen, B. M. Reinhard, J. Liphardt, et al., *A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles*, *Nature Biotechnology* **23**, 741 (2005).
- ²¹ B. M. Reinhard, M. Siu, H. Agarwal, et al., *Calibration of Dynamic Molecular Rulers Based on Plasmon Coupling between Gold Nanoparticles*, *Nano Letters* **5**, 2246 (2005).
- ²² B. M. Reinhard, S. Sheikholeslami, A. Mastroianni, et al., *Use of plasmon coupling to reveal the dynamics of DNA bending and cleavage by single EcoRV restriction enzymes*, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **104**, 2667 (2007).
- ²³ S. Marhaba, G. Bachelier, C. Bonnet, et al., *Surface Plasmon Resonance of single gold nanodimers near the conductive contact limit*, *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 4349 (2009).

Conclusion et perspectives

Nous avons vu au cours de ce travail de thèse que la Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS) combinée à une étude en Microscopie Electronique à Transmission (MET) nous permet d'obtenir une caractérisation complète d'un nano-objet unique puisqu'elle nous donne accès à sa section efficace d'extinction absolue et des paramètres tels que sa taille, sa forme ou sa morphologie dans le cas de systèmes plus complexes.

La corrélation entre ces deux techniques nous a permis de faire l'étude du phénomène de vieillissement de l'argent. Ainsi, on a pu corréler le décalage et l'atténuation de la Résonance Plasmon de Surface (RPS) au cours du temps à la présence d'oxygène et de la partie UV de la lumière. Dans le cas des nanocubes uniques, nous avons pu également mettre en évidence un changement de forme des nanoparticules étant donné que les cubes vieillis présentent des coins et des arêtes plus ou moins rognés en fonction du temps d'exposition sous lumière blanche.

Nous avons également regardé en détails le phénomène de couplage plasmonique dans des dimères de nanoparticules d'argent en quasi-contact. Une synthèse par voie chimique nous a en effet permis de sonder le domaine des très petites distances encore peu étudié jusqu'ici. En outre, l'étude expérimentale de dimères de différentes formes telles que cube/cube et cube/sphère combinée à des modélisations par la théorie DDA ont montré l'importance de la géométrie de l'interface. Ainsi, les spectres optiques avec des structures comportant plusieurs pics de résonance dans le cas des dimères de cubes ont pu être reliés à un effet de proximité conjugué à un rognage permettant des distributions de charge très complexes au niveau des arêtes et des coins des cubes rognés, qui peuvent donner naissance à des résonances d'ordre plus élevé.

Une caractérisation morphologique plus complète pourrait être obtenue en réalisant de la microscopie à trois dimensions comme cela a déjà été fait lors de résultats préliminaires sur une nanoparticule sphérique et un prisme triangulaire. En effet, en alignant l'axe de rotation du porte-échantillon sur celui du doublet, il serait possible de connaître précisément l'allure de la zone interparticule et donc de modéliser précisément le système étudié en DDA.

La grande difficulté à laquelle on est confronté lors de l'étude de nano-antennes élaborées par voie chimique est le non-contrôle de la morphologie de ces systèmes. Pour explorer de

Conclusion et perspectives

nouveaux types de nano-antennes de morphologie contrôlée, on développe actuellement une collaboration avec Ali BELAROUCI de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon afin d'élaborer des nano-antennes de géométrie et de composition chimique variées. L'avantage de cette technique est double : d'une part elle permet d'obtenir des objets plus contrôlés et d'autre part, cela permet d'avoir très rapidement accès aux objets qui nous intéressent contrairement à l'utilisation d'une méthode comme le spin-coating ce qui représente un gain de temps important.

Le procédé de nanofabrication se déroule en plusieurs étapes résumées sur la Figure 1 a). Quelques exemples de réalisations sont présentés sur la Figure 1 b). Ces échantillons étant réalisés sur substrat épais, il est impossible de réaliser des images de MET. Cependant, le développement des microscopes à balayage avec notamment l'utilisation du MEB environnemental permet d'obtenir des résolutions tout à fait convenables (≈ 1 nm) et peut permettre d'éliminer les problèmes d'effets de charge que l'on pouvait rencontrer avec des MEB conventionnels.

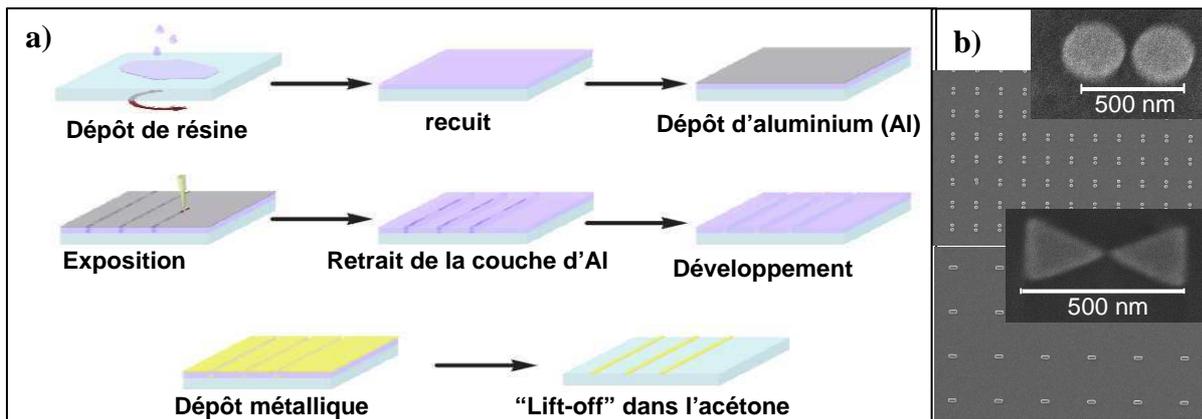


Figure 1 : a) Schéma des étapes de fabrication par nanolithographie électronique.

b) Exemples de réseaux réalisés : dimères de sphères et dimères de prismes triangulaires.

Des études préliminaires ont été réalisées en collaboration avec l'INL sur des réseaux nanolithographiés de doublets d'or en couplage faible où des spectres optiques ont pu être enregistrés (cf. Figure 2). Des nano-antennes constituées de deux disques d'or de 50 nm de diamètre séparés par une distance de 50 nm ont été ainsi déposées sur un substrat épais de verre. On a constaté une bonne reproductibilité dans les mesures optiques d'un doublet d'or à un autre. En effet, si les images MEB et la cartographie optique prouvent que les nano-antennes d'or fabriquées par nanolithographie sont présentes sur le substrat et disposées à des distances régulières, les spectres optiques avec une polarisation suivant le grand axe du doublet sur plusieurs objets montrent que la distance interparticule ainsi que la taille des

nanoparticules correspondent à ce qui était attendu, étant donné que la RPS est très légèrement décalée vers le rouge par rapport à la polarisation transverse.

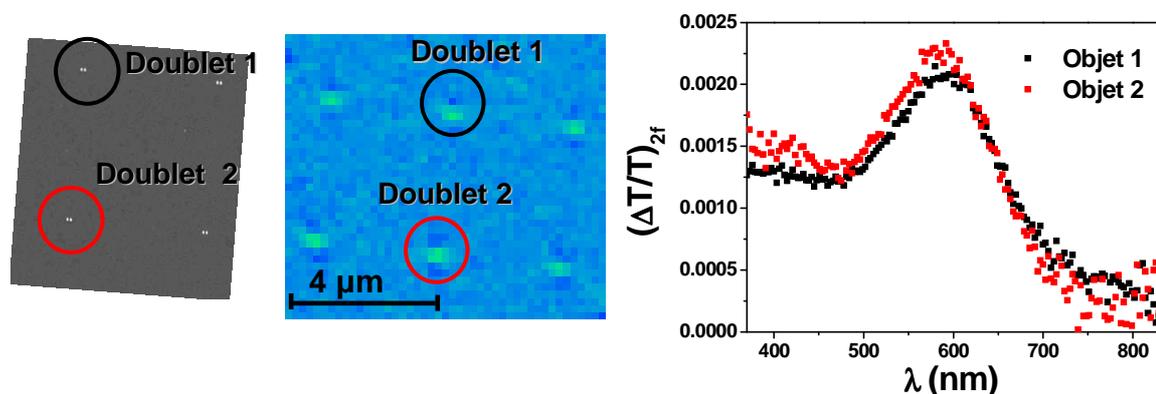


Figure 2 : a) Image en MEB d'un échantillon nanolithographié de dimères d'or en configuration de couplage faible (disques de 50 nm de diamètre à environ 50 nm de distance).

b) Cartographie optique en transmission avec modulation spatiale de l'échantillon.

c) Spectres d'extinction selon le grand axe des doublets 1 et 2 indiqués sur la cartographie.

Si la forme des objets synthétisés semble assez reproductible, la distance interparticule reste cependant très difficile à contrôler en dessous d'une certaine valeur située aux alentours de 20 nm. De plus, il apparaît pour des distances d de l'ordre de 10 nm qu'un pont reliant les deux nanoparticules se forme. Une solution pour synthétiser des nanoparticules en quasi-contact pourrait donc consister à développer une méthode « hybride ». En effet, si toutes les tentatives pour étudier des doublets or-argent n'ont pas donné de résultats satisfaisants jusqu'ici par des méthodes de synthèse par voie chimique, on peut envisager, dans un premier temps, de déposer des nanoparticules d'or (ou d'argent) par nanolithographie. Puis, dans un second temps, on peut réaliser un spin-coating sur cet échantillon en déposant une solution colloïdale d'argent (ou d'or réciproquement). Les nanoparticules déposées par nanolithographie étant disposées de façon régulière sur l'échantillon, il suffirait de réaliser une cartographie avec oscillation de la zone lithographiée à une longueur d'onde proche de celle correspondant à la RPS d'un dimère or/argent pour voir si des nanoparticules d'argent sont venues se « greffer » autour des nanoparticules d'or.

Des études complémentaires sont également en cours afin d'élaborer des nano-antennes sur des substrats ultrafins nécessaires à la corrélation sub-nanométrique entre la réponse optique des antennes et leur morphologie.

Enfin, la fabrication de nano-antennes par lithographie à partir de métaux trivalentes tels que l'aluminium peut être envisagée. En effet, avec des nano-antennes à base d'or ou d'argent on peut faire varier la RPS du proche UV (~400 nm) vers le proche infra-rouge (dimères d'or très rapprochés ou nanocoques d'or). Avec l'aluminium, cet effet d'exaltation du champ électromagnétique peut être étendu au domaine UV (entre 200 et 400 nm) étant donné que

Conclusion et perspectives

dans les métaux trivalents, la RPS est située dans l'UV en deçà de 200 nm et que le rapprochement des deux objets (cylindres ou sphères) aura pour effet de déplacer la résonance vers les plus grandes longueurs d'onde (cf. Figure 3). L'idée principale est d'obtenir un effet d'exaltation de champ électromagnétique dans un domaine spectral inatteignable avec les métaux nobles. L'apport de la microscopie électronique sera très précieux si l'on veut obtenir des informations sur le lien entre l'exaltation du champ électromagnétique et la morphologie locale (sub-nanométrique) de la nanoantenne.

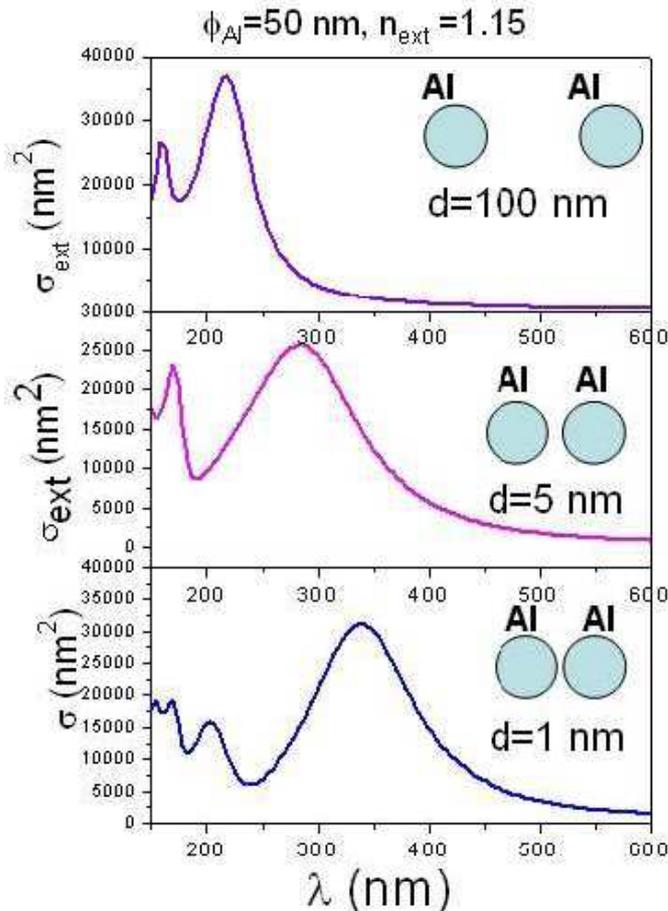


Figure 3 : Réponse optique (section efficace d'extinction dans le cadre de la théorie de Mie généralisée) de doublets d'aluminium de 50 nm de diamètre dans un milieu d'indice $n_{\text{ext}}=1.15$. On peut noter le déplacement de la résonance dipolaire de 200 nm à 350 nm lorsque la distance interparticule diminue.

On peut ainsi imaginer élaborer des nano-antennes modèles en vue de générer des effets d'exaltation de divers phénomènes (absorption, fluorescence, Raman) sur des molécules greffées à proximité. Les potentialités de telles nanostructures sont multiples. Dans le domaine du diagnostic in vitro par exemple, elles peuvent constituer des capteurs ultrasensibles pour détecter des bio-marqueurs de maladies ou des virus. D'autres part de telles nano-antennes fonctionnalisées sur lesquelles on aurait greffé des bio-marqueurs pourraient constituer des nano-sondes pour réaliser de l'imagerie in vivo, moins invasive car beaucoup plus sensible.

Annexe I

La théorie de Mie est basée sur l'électromagnétisme classique et fait intervenir notamment les équations de Maxwell. En développant ces équations en coordonnées sphériques (choisies du fait de la symétrie du système) et en introduisant une base de fonctions vectorielles appropriées, nous allons pouvoir obtenir l'expression des sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction.

Rappelons pour commencer les équations de Maxwell qui ont été décrites dans le paragraphe I.1.b. du Chapitre II en l'absence de charges et de courants libres et en supposant les milieux homogènes, linéaires et isotropes :

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 & (a) \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H} & (b) \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 & (c) \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} = -i\omega\epsilon\vec{E} & (d) \end{cases} \quad (1)$$

où ϵ est la permittivité et μ la perméabilité du milieu considéré.

On suppose que les deux milieux sont non magnétiques c'est-à-dire qu'on a $\mu_1 = \mu_{\text{matrice}} = \mu_0$.

Etant donné que toutes les grandeurs ont une dépendance temporelle en $e^{-i\omega t}$, les champs \vec{E} et \vec{H} intervenant dans les équations sont ici pris comme les amplitudes complexes des champs (ne dépendant que de \vec{r}).

De ces équations couplées on obtient les équations d'onde vectorielles (équations de Helmholtz) relatives soit au champ électrique seul, soit au champ magnétique seul :

$$\begin{cases} \vec{\nabla}^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \\ \vec{\nabla}^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \end{cases} \quad (2)$$

avec $k^2 = \epsilon\mu\omega^2$.

Dans la suite de ce chapitre, nous suivrons la procédure employée par Bohren&Huffman.

Afin de résoudre le problème, nous allons introduire une base de fonctions vectorielles appropriées : $\{\vec{M}(r, \theta, \varphi), \vec{N}(r, \theta, \varphi)\}$.

Ces fonctions vectorielles peuvent être générées à partir d'une fonction scalaire $\Psi(r, \theta, \varphi)$ vérifiant l'équation d'onde scalaire :

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (3)$$

On considère que le centre du trièdre 0xyz est pris au centre de la particule.

On peut écrire :

$$\vec{M} = \vec{\nabla} \times (\vec{r} \psi) \quad (4)$$

La définition de la fonction vectorielle \vec{M} implique que celle-ci n'a pas de composante radiale ($\vec{r} \cdot \vec{M} = 0$).

Les fonctions vectorielles $\vec{M}(r, \theta, \varphi)$ et $\vec{N}(r, \theta, \varphi)$, appelées harmoniques sphériques vectorielles, sont reliées entre elles par les relations croisées :

$$\vec{N} = \frac{\vec{\nabla} \times \vec{M}}{k} \quad \text{et} \quad \vec{M} = \frac{\vec{\nabla} \times \vec{N}}{k} \quad (5)$$

Elles ont de plus les mêmes propriétés que le champ électromagnétique :

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{M} = 0 \\ \vec{\nabla}^2 \vec{M} + k^2 \vec{M} = 0 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{N} = 0 \\ \vec{\nabla}^2 \vec{N} + k^2 \vec{N} = 0 \end{cases} \quad (6)$$

Le développement des équations de Maxwell donnant l'expression de \vec{E} et \vec{H} se ramène donc à la résolution de l'équation d'onde scalaire en coordonnées polaires :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta \psi}{\delta r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\delta}{\delta \theta} \left(\sin \theta \frac{\delta \psi}{\delta \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\delta^2 \psi}{\delta \varphi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (7)$$

Une solution particulière de cette équation peut s'écrire sous la forme factorisée :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (8)$$

En injectant cette solution dans l'équation (7), on peut montrer que celle-ci se découple en trois équations différentielles impliquant une unique variable :

$$\begin{cases} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R = 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \\ \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0 \end{cases} \quad (9)$$

où n et m sont des entiers (périodicité des solutions vis-à-vis des variables angulaires θ et Φ).

La solution de la première équation du système notée z_n correspond à une fonction de Bessel sphérique d'ordre n ou à une combinaison linéaire de celles-ci. z_n peut donc prendre l'une des quatre valeurs suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} j_n(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} J_{n+1/2}(kr) \quad (1) \\ y_n(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} Y_{n+1/2}(kr) \quad (2) \\ h_n^{(1)}(kr) = j_n(kr) + iy_n(kr) \quad (3) \\ h_n^{(2)}(kr) = j_n(kr) - iy_n(kr) \quad (4) \end{array} \right. \quad (10)$$

$J_{n+1/2}$ et $Y_{n+1/2}$ sont les fonctions de Bessel de première et de deuxième espèce.

Les solutions de la seconde équation sont les polynômes de Legendre de degré n et d'ordre m avec $n=m, m+1$ ¹⁴ :

$$\Theta(\theta) = P_n^m(\cos \theta) \quad (11)$$

Enfin, la troisième équation du système, qui est une équation différentielle du second ordre sans second membre se résout de façon triviale. On obtient donc deux solutions, une paire et une impaire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_p = \cos(m\varphi) \\ \Phi_i = \sin(m\varphi) \end{array} \right. \quad (12)$$

Lorsqu'on combine les solutions obtenues pour $R(r)$, $\Theta(\theta)$ et $\Phi(\varphi)$, deux solutions indépendantes et de parité différente sont obtenues pour un couple d'indices (n, m) et une solution radiale $z_n(kr)$ spécifiques :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{M}_{pmn} = \vec{\nabla} \times (\vec{r} \psi_{pmn}) \\ \vec{M}_{imn} = \vec{\nabla} \times (\vec{r} \psi_{imn}) \end{array} \right. \text{ avec } \left\{ \begin{array}{l} \psi_{pmn} = \cos(m\varphi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr) \\ \psi_{imn} = \sin(m\varphi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr) \end{array} \right. \quad (13)$$

On peut alors écrire les fonctions vectorielles générées sous la forme $\vec{M}_{imn}^{(t)}, \vec{M}_{pmn}^{(t)}, \vec{N}_{imn}^{(t)}$ et $N_{pmn}^{(t)}$ où (t) correspond au type de fonction de Bessel choisie.

Les harmoniques sphériques vectorielles formant une base de fonctions vectorielles satisfaisant les équations (6), les champs \vec{E} et \vec{H} peuvent être développés dans cette base à l'aide de coefficients indicés par n, m et (i/p) . Le choix de la fonction de Bessel est dicté par les conditions aux limites (régularité de la solution ou condition de nature physique) :

Le champ incident $\{\vec{E}_i, \vec{H}_i\}$ est une onde plane. Cela signifie que le développement du champ fait intervenir les fonctions de Bessel $z_n(kr) = j_n(kr)$ étant donné que celles-ci sont définies en tout point de l'espace. On peut donc écrire :

$$\begin{cases} \bar{E}_i(kr, \theta, \varphi) = E_n \sum_{n=1}^{\infty} (\bar{M}_{i1n}^{(1)}(kr, \theta, \varphi) - i\bar{N}_{p1n}^{(1)}(kr, \theta, \varphi)) \\ \bar{H}_i(kr, \theta, \varphi) = -\frac{k}{\omega\mu} E_n \sum_{n=1}^{\infty} (\bar{M}_{p1n}^{(1)}(kr, \theta, \varphi) + i\bar{N}_{i1n}^{(1)}(kr, \theta, \varphi)) \end{cases} \quad (14)$$

Où k est le vecteur d'onde dans la matrice et E_n est défini par la relation :

$$E_n = E_0 i^n \frac{2n+1}{n(n+1)}. \text{ L'indice (1) indique qu'on utilise la première fonction de l'équation}$$

(10) dans le développement des harmoniques sphériques vectorielles.

Pour des raisons physiques le champ diffusé s'exprime en fonction des fonctions de Hankel de première espèce (ondes sortantes) qui se comportent asymptotiquement comme $\frac{e^{ikr}}{kr}$.

Donc pour le champ diffusé $\{\bar{E}_s, \bar{H}_s\}$ on obtient l'expression suivante :

$$\begin{cases} \bar{E}_s(kr, \theta, \varphi) = E_n \sum_{n=1}^{\infty} (ia_n \bar{N}_{p1n}^{(3)}(kr, \theta, \varphi) - b_n \bar{M}_{i1n}^{(3)}(kr, \theta, \varphi)) \\ \bar{H}_s(kr, \theta, \varphi) = \frac{k}{\omega\mu} E_n \sum_{n=1}^{\infty} (ib_n \bar{N}_{i1n}^{(3)}(kr, \theta, \varphi) + a_n \bar{M}_{p1n}^{(3)}(kr, \theta, \varphi)) \end{cases} \quad (15)$$

L'indice (3) indique qu'on utilise la troisième fonction de l'équation (10) dans le développement des harmoniques sphériques vectorielles.

Pour le champ interne à la nanoparticule $\{\bar{E}_I, \bar{H}_I\}$, le choix de la fonction de Bessel est le même que pour le champ incident, puisque là encore, il ne présente aucune singularité à l'origine. On a donc $z_n = j_n(k_1 r)$ et :

$$\begin{cases} \bar{E}_I(k_1 r, \theta, \varphi) = E_n \sum_{n=1}^{\infty} (c_n \bar{M}_{i1n}^{(1)}(k_1 r, \theta, \varphi) - id_n \bar{N}_{p1n}^{(1)}(k_1 r, \theta, \varphi)) \\ \bar{H}_I(k_1 r, \theta, \varphi) = -\frac{k_1}{\omega\mu} E_n \sum_{n=1}^{\infty} (d_n \bar{M}_{p1n}^{(1)}(k_1 r, \theta, \varphi) + ic_n \bar{N}_{i1n}^{(1)}(k_1 r, \theta, \varphi)) \end{cases} \quad (16)$$

où k_1 est le nombre d'onde dans la nanoparticule métallique.

Le champ incident étant considéré comme une onde plane se propageant selon Oz et polarisé suivant Ox, les expressions ci-dessus ont pu être simplifiées en tenant compte des symétries du problème. Seuls les termes avec $m=1$ sont donc conservés ici.

Pour chaque valeur de n , on peut calculer les coefficients a_{nm} , b_{nm} , c_{nm} et d_{nm} en écrivant les conditions de continuité des composantes tangentielles du champ électrique et du champ magnétique :

$$\begin{cases} \bar{E}_i^{tr}(k_1 R, \theta, \varphi) + \bar{E}_s^{tr}(k_1 R, \theta, \varphi) = \bar{E}_1^{tr}(k_1 R, \theta, \varphi) \\ \bar{H}_i^{tr}(k_1 R, \theta, \varphi) + \bar{H}_s^{tr}(k_1 R, \theta, \varphi) = \bar{H}_1^{tr}(k_1 R, \theta, \varphi) \end{cases} \quad (17)$$

où R est le rayon de la nanoparticule sphérique.

On obtient ainsi les coefficients du champ diffusé :

$$\begin{cases} a_n = \frac{M \psi_n(M\chi) \psi_n'(\chi) - \psi_n(\chi) \psi_n'(M\chi)}{M \psi_n(M\chi) \xi_n'(\chi) - \xi_n(\chi) \psi_n'(M\chi)} \\ b_n = \frac{\psi_n(M\chi) \psi_n'(\chi) - M \psi_n(\chi) \psi_n'(M\chi)}{\psi_n(M\chi) \xi_n'(\chi) - M \xi_n(\chi) \psi_n'(M\chi)} \end{cases} \quad (18)$$

Pour simplifier les notations, on a introduit les fonctions de Riccati-Bessel :

$$\psi_n(x) = x j_n(x) \quad (19)$$

$$\xi_n(x) = x h_n^{(1)}(x) \quad (20)$$

On a également adopté des notations simplifiées qui sont définies ainsi :

$$M = \frac{k_1}{k} = \frac{n_1}{n_m} \quad (21)$$

$$\chi = kR = \frac{2\pi m_m R}{\lambda} \quad (22)$$

Les coefficients c_n et d_n du champ interne à la nanoparticule s'écrivent sous une forme analogue à celle de a_n et b_n , mais étant donné que l'objectif est d'obtenir les expressions des sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction, seuls les coefficients des développements du champ incident et du champ diffusé sont donnés ici.

On peut définir la section efficace de diffusion telle que :

$$\sigma_{diff} = \frac{1}{I_0} \frac{1}{2} \iint \text{Re}[\bar{E}_s \times \bar{H}_s^*] d\bar{S} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (23)$$

où $d\bar{S}$ est un élément de surface et I_0 est l'intensité de l'onde plane incidente.

De même, la section efficace d'extinction s'exprime ainsi :

$$\sigma_{ext} = \frac{1}{I_0} \frac{1}{2} \iint \text{Re}[\bar{E}_i \times \bar{H}_s^* + \bar{E}_s \times \bar{H}_i^*] d\bar{S} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\} \quad (24)$$

Enfin, la section efficace d'absorption se déduit des deux précédentes :

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{diff} \quad (25)$$

Annexe II

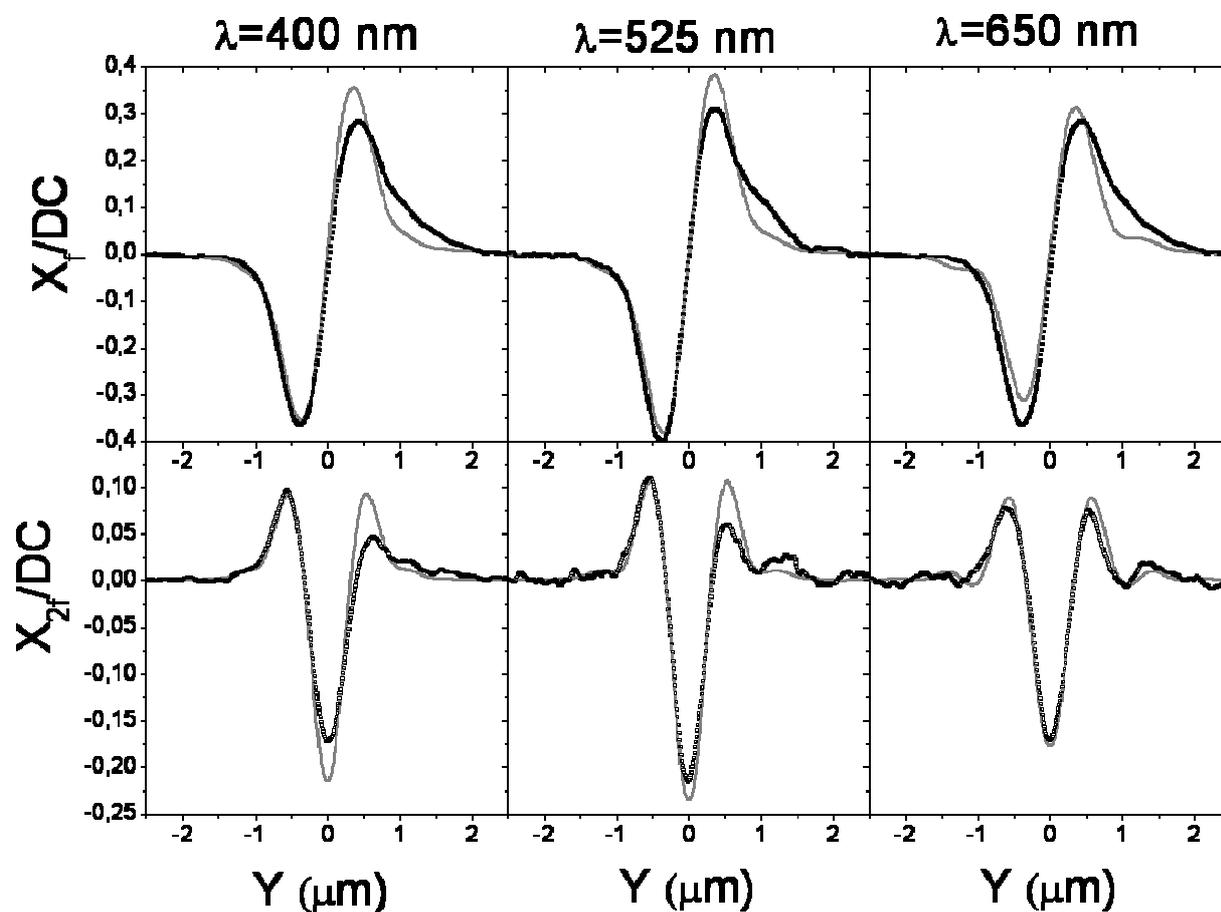


Figure 1 : Signaux (X_f/DC) et (X_{2f}/DC) en fonction de y calculés pour une section efficace d'extinction fixée ($\sigma_{\text{ext}}=1 \mu\text{m}^2$) avec les profils théoriques d'une part (courbes grises) et à partir des mesures expérimentales d'autre part (courbes noires).

Annexe III

Le Microscope Electronique à Transmission est formé essentiellement de quatre parties : un canon à électrons qui produit les électrons dits rapides (20 à 300 keV), un système d'illumination à deux ou trois lentilles magnétiques appelé condenseur, une lentille objectif avec le porte-objet en avant de celle-ci et un système de projection (ou de grandissement) à trois lentilles magnétiques (lentille de diffraction, lentille(s) intermédiaire(s) et projecteur).

Un faisceau d'électrons accélérés par une différence de potentiel au niveau du canon arrive sur une lentille objectif dans l'entrefer duquel est immergé un échantillon mince (pour conserver une bonne résolution compte tenu des pertes énergétiques) posé sur un porte-échantillon. C'est cette lentille qui assure le premier grandissement, et c'est donc elle qui va déterminer la qualité (essentiellement : la résolution) des images. Les électrons sont alors soit diffusés par les atomes de l'échantillon, soit diffractés par une famille de plans cristallins puis sont collectés par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet. La variation de la distance focale permet de faire varier le grandissement et la mise au point.

Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonctionnement suivant si l'on souhaite obtenir une image ou un cliché de diffraction :

- Le mode image : Le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut, par transparence, observer une image de la zone irradiée. Ainsi, l'image de l'objet apparaît d'autant plus sombre que le numéro atomique Z de son constituant est grand (l'or sera donc beaucoup plus sombre que l'argent).
- Le mode diffraction : Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsqu'ils rencontrent de la matière organisée (des cristaux), ils vont donc être diffractés, c'est-à-dire déviés dans certaines directions dépendant de l'organisation des atomes. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux et ceux-ci se recombinent pour former l'image grâce à des lentilles magnétiques (électro-aimants qui dévient les électrons).

Dans notre cas, on utilise le mode image ; on peut donc visualiser l'image des nanoparticules sur un écran fluorescent ou directement sur l'ordinateur par l'intermédiaire d'un système de détection (caméra CCD) permettant un traitement numérique grâce à un logiciel de traitement d'image (Analysis).

Principe de la procédure de changement de repère entre SMS et MET :

La caméra CCD du MET, qui donne des images rectangulaires de la zone d'observation visualisée sur l'écran phosphorescent par l'utilisateur, est placée de telle sorte que les images subissent une rotation apparente d'angle fixe θ_{CCD} . Les coordonnées indiquées par le MET correspondent à celles du centre de la zone observée sur l'écran phosphorescent c'est-à-dire à peu près au centre de l'image rectangulaire donnée par la caméra CCD.

Une fois les coins repérés en optique et en MET, on effectue un changement de repère qui nous permet de passer des coordonnées d'un objet repéré au préalable en optique à sa position en MET et réciproquement. Il se décompose en deux étapes comme l'illustre la Figure :

- On peut exprimer des axes en MET ($\vec{e}_{X'}$ et $\vec{e}_{Y'}$) à partir de ceux de l'optique (\vec{e}_x et \vec{e}_y) comme étant ces mêmes axes ayant subi une rotation d'angle θ :

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

En ce qui concerne le centre du repère O_{SMS} en optique et O_{MET} en microscopie, on peut les relier par la relation : $\overline{O_{\text{SMS}}O_{\text{MET}}} = x_o \vec{e}_x + y_o \vec{e}_y$.

- Les axes principaux de la MET (\vec{e}_X et \vec{e}_Y) sont ensuite obtenus à partir des axes intermédiaires ($\vec{e}_{X'}$ et $\vec{e}_{Y'}$) en prenant \vec{e}_X colinéaire à $\vec{e}_{X'}$, et de norme α et \vec{e}_Y tourné d'un angle γ par rapport à $\vec{e}_{Y'}$, et de norme β :

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

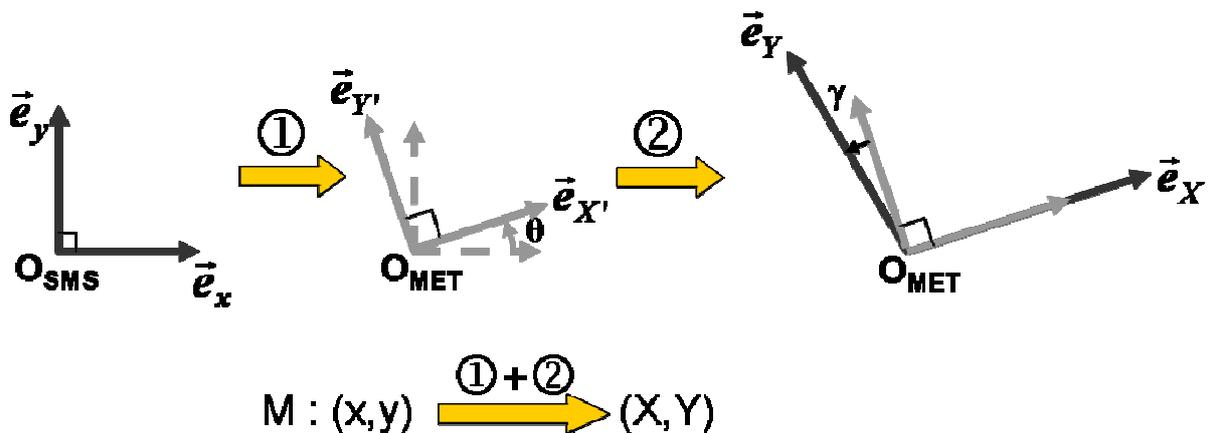


Figure 2 : Principe du changement de repère entre l'optique et la MET. Un point M de coordonnées (x,y) dans le repère orthogonal lié au référentiel de l'optique aura comme coordonnées (X,Y) dans le repère lié au référentiel de la MET.

Le changement de repère est donc défini par les six paramètres suivants : x_o , y_o , θ , β , γ et α . Il suffit de trouver 3 points communs en MET et en optique afin d'ajuster ces paramètres.

Afin d'être sûr de prendre exactement les trois mêmes points en optique et en MET, on utilisera généralement les coins de la case étudiée. Il est alors possible de trouver l'équivalent en MET de n'importe quelle coordonnée en optique et inversement avec une erreur sur la position de $\pm 2 \mu\text{m}$ environ.

On notera que lorsque le grossissement augmente, les images subissent une rotation d'angle θ_G non négligeable dont on peut tenir compte grâce à un abaque récapitulant les rotations en fonction du grossissement appliqué (par exemple $\theta_G = -13,5^\circ$ lorsque l'on passe de 1400 à 83000). De plus, un astigmatisme résiduel ainsi qu'un défaut de perpendicularité de la platine du MET avec le faisceau d'électrons incident entraînent une distorsion angulaire des images ce qui explique que lorsque l'on effectue la correspondance entre l'optique et la MET, certaines particules ne « collent » pas exactement avec la position trouvée.

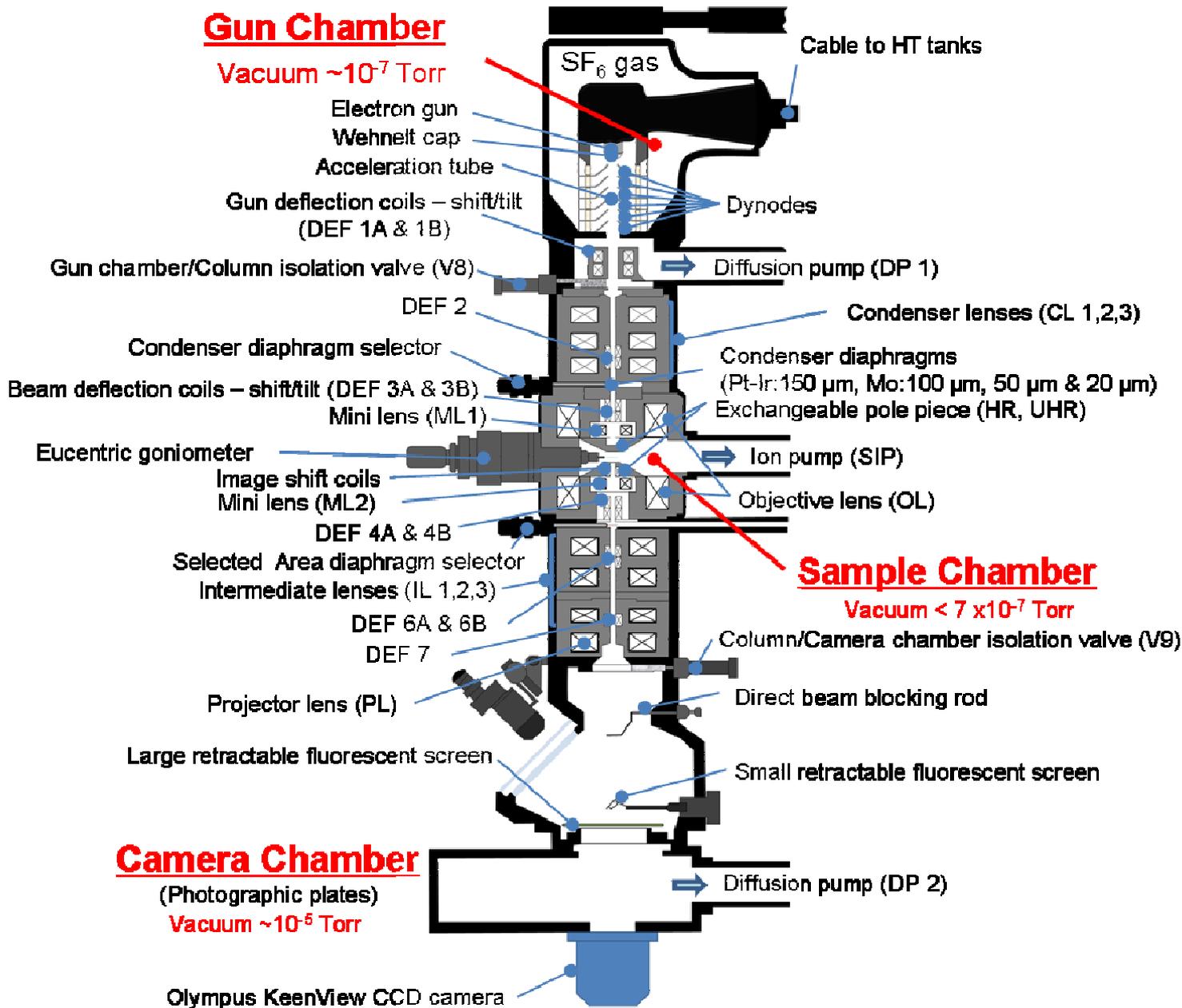


Figure 3 : Schéma détaillé de la colonne du Microscope Electronique à Transmission TOPCON

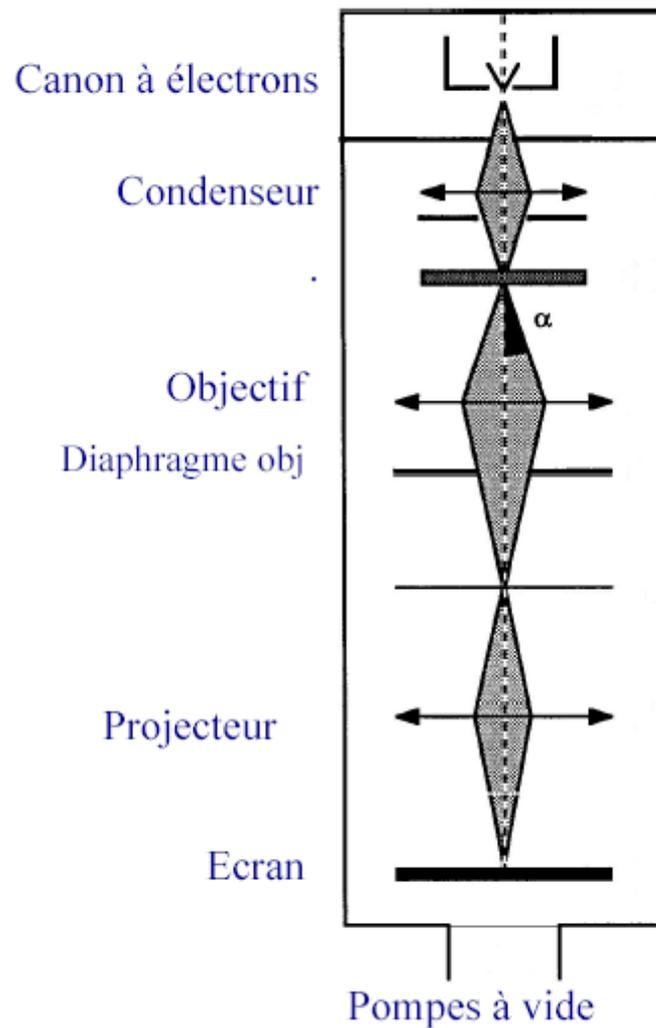


Figure 4 : Schéma simplifié de la colonne du Microscope Electronique à Transmission TOPCON

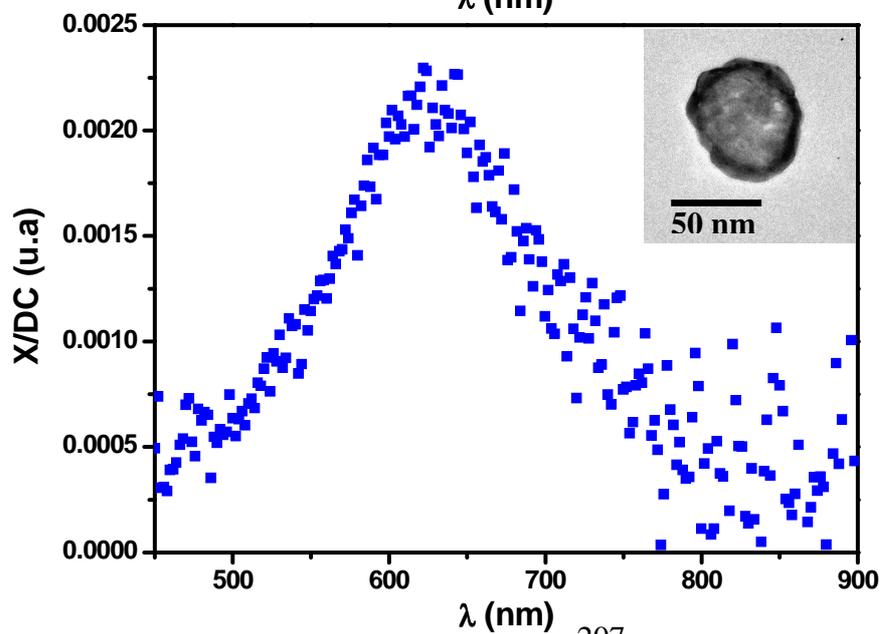
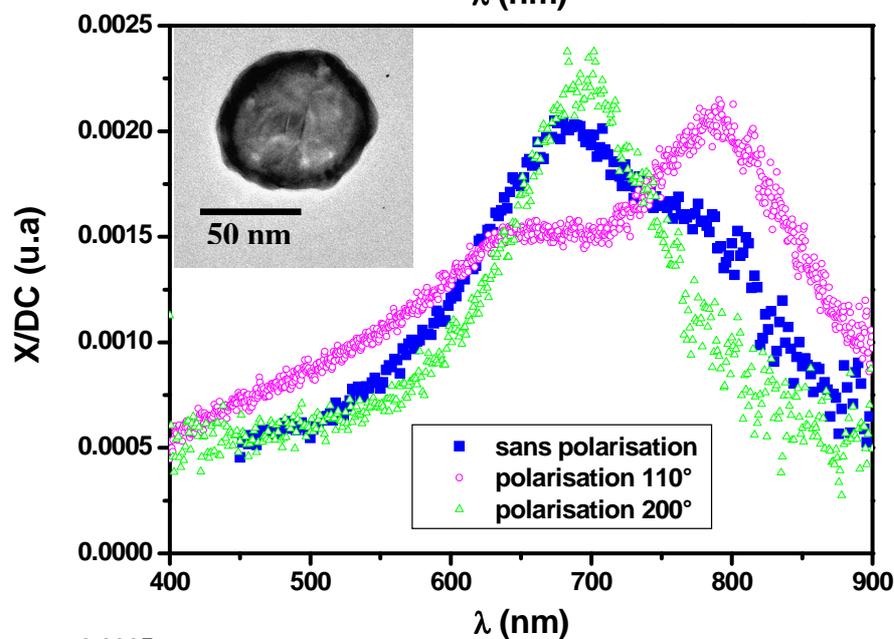
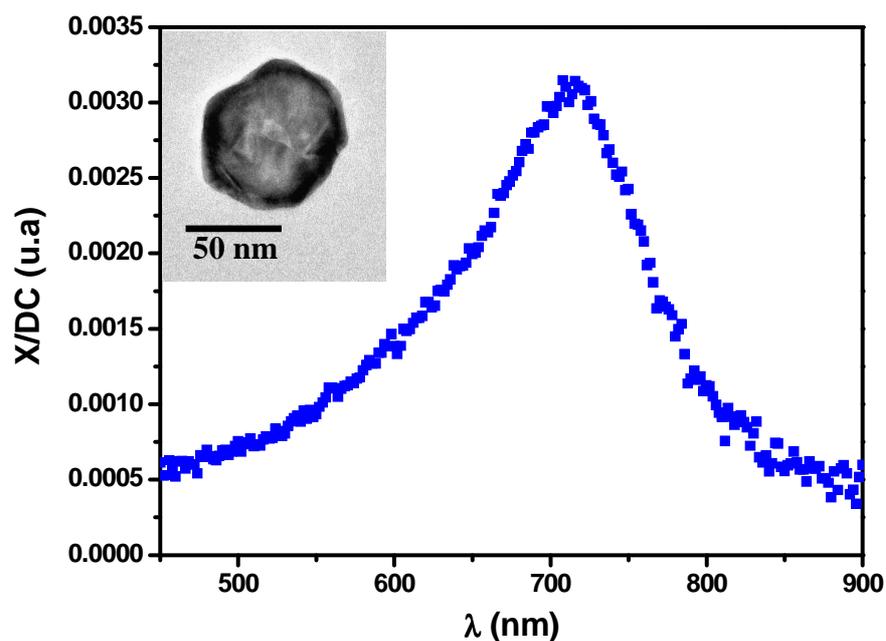
Key microscope characteristics		
	HTS	UHR
<i>Point-to-point resolution 200 kV (120 kV)</i>	3.0 Å (3.6 Å)	1.8 Å (2.2 Å)
Accelerating voltages	20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 & 200 kV	
<i>Scherzer defocus (200 keV)</i>	-101 nm	-39 nm
<i>Goniometer tilt</i>	x-tilt : $\pm 45^\circ$, y-tilt : $\pm 30^\circ$	$\pm 10^\circ$
Magnification range (200 kV)	550x-880kx	980x-1.6Mx

Figure 5 : Caractéristiques du Microscope Electronique à Transmission TOPCON



Figure 6 : Photo du microscope électronique à transmission TOPCON

Annexe IV



On peut constater que, bien que ces objets soient très intéressants à étudier, l'interprétation des spectres et la corrélation avec les photos de microscopie électronique à transmission ne sont réellement pas évidentes. En effet, les spectres de la Figure 1 et de la Figure 2 sont très différents alors que les images de microscopie sont assez semblables. On constate de plus sur l'image MET de la Figure 3 que certaines nanocoques présentent des trous dans la coquille, ce qui rend la modélisation avec un modèle cœur/coquille homogène impossible. De plus, la coquille présente des endroits très contrastés ce qui signifie que l'alliage n'est pas très homogène. Des études en l'EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) permettraient de connaître plus amplement la composition chimique de la coquille.

REPOSE OPTIQUE DE NANO-OBJETS UNIQUES D'ARGENT : COUPLAGE PLASMONIQUE ET PHOTO-OXYDATION

La réponse optique de nanostructures métalliques est caractérisée par une amplification locale du champ électromagnétique appelée Résonance Plasmon de Surface (RPS) reliée à leur nature et leur morphologie. Pour étudier la réponse optique d'une nanoparticule unique, un dispositif ultra-sensible de spectroscopie à modulation spatiale utilisant une source de lumière blanche a été développé : il permet de mesurer la section efficace d'extinction absolue de nano-objets uniques sur un large domaine spectral (300-900 nm). Des images de microscopie électronique à transmission peuvent être obtenues indépendamment sur les mêmes objets. On a ainsi une corrélation directe entre la morphologie des nanoparticules et leur signature optique.

Ce travail de thèse a permis d'une part de mettre en évidence les paramètres qui entrent en jeu dans le processus de vieillissement de nanoparticules uniques d'argent sous éclairage. En particulier, l'étude de nanocubes d'argent révèle une « sphérisation » et une photo-oxydation au cours du temps due à la partie UV du spectre. D'autre part, des mesures réalisées sur des doublets de nanocubes d'argent en interaction ont montré l'importance de la morphologie à l'interface entre les deux nanoparticules sur le couplage plasmonique. Pour une excitation lumineuse longitudinale, on observe, outre le décalage de la RPS vers les basses énergies lorsque la distance interparticule diminue, un dédoublement de cette bande de résonance. Des calculs théoriques réalisés avec la méthode DDA ont permis de corrélérer ce phénomène de dédoublement à des variations de courbure de surface dans la zone interparticule liées principalement au rognage des arêtes des cubes.

OPTICAL RESPONSE OF SINGLE SILVER NANO-OBJECTS: PLASMONIC COUPLING AND PHOTO-OXIDATION

The optical properties of noble metal nanoparticles are known to be dominated by the localized surface plasmon resonance (SPR) which is highly sensitive to the size of the particles, their shape, their environment, and eventually their chemical composition in the case of mixed systems. In order to study the optical response of a single supported metallic nanoparticle, a high sensitive spectroscopic setup using a white lamp (300-900 nm) has been developed in a transmission measurement configuration. This technique, the Spatial Modulation Spectroscopy, aims to detect the overall extinction of light by a nanoparticle. Moreover, the coupling of this technique with the direct observation of the particles by Transmission Electron Microscopy allows to get an unambiguous description of their optical response in relation with their exact morphology.

In this work, the optical response of single silver nano-objects has been correlated with their morphology and their structure at a sub-nanometer scale. Time evolution of the optical response of single silver nanocubes under illumination was first investigated. We observed a "spherization" and a photo-oxidation due to the UV part of the light. Moreover, we studied pairs of cubic silver nanoantennas that showed a huge sensitivity of their optical response with the interparticle distance and their morphology. Indeed, the SPR is red-shifted with decreasing interparticle distance. One can also observe a striking splitting of the resonance for very low interparticle distances. Preliminary DDA calculations seem to show that the radius of curvature at the corners and edges of both cubes plays a key role in the splitting of the resonance.

DISCIPLINE Optique

MOTS-CLES

Nanoparticules uniques, Métaux nobles, Propriétés optiques, Photo-oxydation, Couplage plasmonique, Effets de forme

ADRESSE DU LABORATOIRE

Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire
Domaine scientifique de la Doua – Université Claude Bernard Lyon 1
Bâtiment Alfred Kastler
43, Bd du 11 Novembre 1918
69622 Villeurbanne, France