



**HAL**  
open science

# Diffusion de second harmonique par les nanoparticules métalliques à symétrie sphérique

Jérémy Butet

► **To cite this version:**

Jérémy Butet. Diffusion de second harmonique par les nanoparticules métalliques à symétrie sphérique. Autre [cond-mat.other]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10115 . tel-00750115

**HAL Id: tel-00750115**

**<https://theses.hal.science/tel-00750115>**

Submitted on 9 Nov 2012

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

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

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET ASTROPHYSIQUE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 06 juillet 2012

Par

M. BUTET Jérémy

## Diffusion de second harmonique par les nanoparticules métalliques à symétrie sphérique

Directeur de thèse :

M. BREVET Pierre-François

JURY :

M. BOUHELIER Alexandre

M. BREVET Pierre-François, Directeur de thèse

M. CLAYS Koen

M. KABASHIN Andrei, Rapporteur

M. ROCH Jean-François, Rapporteur

M. VALLÉE Fabrice, Président du jury







## UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

<b>Président de l'Université</b>	<b>M. François-Noël GILLY</b>
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe LALLE
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur Germain GILLET
Secrétaire Général	M. Alain HELLEU

### *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	Administrateur provisoire : M. le Professeur G. KIRKORIAN
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA.
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE

### *COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE*

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. PARROT
Département GEP	Directeur : M. N. SIAUVE
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. 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 la Professeure I. DANIEL
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. COLLIGNON
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. P. FOURNIER
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. C. VITON
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. R. BERNARD
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-DESCHAMPS



## Remerciements

Le doctorat en poche, une nouvelle aventure scientifique va commencer pour moi. Mais avant, je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes côtoyées durant ces 3 dernières années.

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. Bouhelier, M. Clays ainsi que le président du jury, M. Vallée et les rapporteurs, M. Roch et M. Kabashin d'avoir pris le temps de s'intéresser à mon travail et pour leurs questions pertinentes.

Je tiens également à remercier mon directeur de thèse, Pierre-François Brevet, directeur de l'équipe optique non linéaire et interfaces, pour sa gentillesse et sa disponibilité, pour nos discussions scientifiques et la liberté d'action qu'il m'a donné durant ces 3 années.

Je tiens également à remercier Guillaume Bachelier, qui m'a co-encadré durant la première partie de ce travail, et avec qui se fut un réel plaisir de travailler.

Je remercie également tous les membres de l'équipe non linéaire et interfaces : Emmanuel Benichou, Franck Bertorelle, Christian Jonin, Noëlle Lascoux et Isabelle Russier-Antoine.

Je remercie également tous les membres des services administratif, technique et informatique du laboratoire pour leur aide précieuse.

En mémoire à tous les pains au chocolat dévorés, je remercie tous mes collègues de bureau, Thomas, Denis, Nadia et Lucile. Merci à vous pour les discussions cinéma, musique, foot et science aussi.

Je remercie toute l'équipe du midi, Delphine, Nico, Thomas et Boris pour nos discussions variées et diverses à la cantine.

Je remercie également tous les amis, ceux qui font que la vie est ce qu'elle est, les Rivoliens, Béné, Charlène, Coralie, Flo, Fred, Jo, Loic, Seb, Tiny et Yoann, les filles de l'IFSI de Roanne, le Lt. John Barret, Emilie, Chloé, Aurel' et Estelle, les copains de la Fac, Bob et Lisou, Nico et



Béné, Yohann et Babeth, François et Alice, les Nioques, M. Pacheco, Anto et Camille, M. Debise (mention spéciale pour m'avoir supporté pendant 5 années de collocation), Fab et Amandine, Cédric et Anne, aux anciens de 'Vox Populi' et à ceux qui nous ont soutenu.

Je remercie toutes les personnes qui se sont déplacées pour assister à ma soutenance, celle-ci pouvait que bien se dérouler si bien entouré.

Je remercie infiniment mes parents pour avoir toujours cru en moi et m'avoir donné les meilleures conditions possibles pour étudier et m'épanouir, et pour m'avoir toujours laissé choisir ma voie. Je remercie également toute ma famille, proche ou lointaine.

Finalement, je remercie Emilie pour avoir fait de moi l'homme le plus heureux le jour où elle a accepté de m'épouser, pour sa gentillesse et pour toujours avoir été à mes côtés dans les moments difficiles.





# Table des matières

<b>Introduction</b>	17
---------------------	----

## **Chapitre I : Optique linéaire et non linéaire des nanoparticules métalliques**

1.1 Introduction	21
1.2 Propriétés optiques des nanoparticules métalliques	22
1.3 Optique non linéaire et génération de second harmonique	27
1.4 Diffusion hyper-Rayleigh	30
<i>1.4.1 Principe de l'expérience</i>	30
<i>1.4.2 Montage expérimental</i>	32
1.5 Simulation par la méthode des éléments finis	34
1.6 Conclusions	36
1.7 Bibliographie	37

## **Chapitre II : Mise en évidence de la contribution octupolaire dans le processus de génération de second harmonique par les nanoparticules d'or**

2.1 Introduction	41
2.2 Mode d'émission dans le cas d'une sphère parfaite	42
2.2.1 <i>Théorie de Mie et onde plane</i>	42
2.2.1.a <i>Développement multipolaire d'une onde électromagnétique en harmoniques sphériques vectorielles</i>	43
	11

2.2.1.b	<i>Développement multipolaire d'une onde plane électromagnétique</i>	45
2.2.1.c	<i>Conditions de passage et champs internes</i>	46
2.2.2	<i>Théorie de Mie généralisée au cas de la génération de second harmonique</i>	48
2.2.3	<i>Propriétés de symétrie des modes d'émission</i>	51
2.2.3.a	<i>Propriétés du mode dipolaire</i>	53
2.2.3.b	<i>Propriétés du mode quadrupolaire</i>	54
2.2.3.c	<i>Propriétés du mode octupolaire</i>	55
2.3	Mise en évidence de la contribution octupolaire	56
2.3.1	<i>Résultats expérimentaux</i>	56
2.3.2	<i>Interprétation</i>	59
2.4	Comparaison entre expérience et simulation	60
2.5	Conclusions	64
2.6	Bibliographie	65

### **Chapitre III : Origine du processus de génération de second harmonique par les nanoparticules d'or : discrimination entre les contributions de surface et de volume**

3.1	Introduction	69
3.2	Contributions de surface et de volume à la génération de second harmonique par les métaux nobles	70
3.3	Discrimination entre les différentes sources dans le cas de nanoparticules sphérique : dépendance l'intensité harmonique en fonction de la taille des nanoparticules	73
3.4	Comparaison entre simulation et expérience pour des nanoparticules d'or de 150 nm	75
3.4.1	<i>Comparaison avec les prédictions du modèle hydrodynamique</i>	78

3.4.2	<i>Comparaison avec les prédictions de la théorie de la fonctionnelle de la densité</i>	79
3.4.3	<i>Détermination des coefficients de Rudnick et Stern</i>	80
3.5	Conclusions	84
3.6	Bibliographie	85

## **Chapitre IV : Détection de variation d'indice optique grâce à la génération de second harmonique par les nanoparticules métalliques**

4.1	Introduction	89
4.2	Optique linéaire : introduction de la sensibilité et de la figure de mérite d'un capteur plasmonique	90
4.3	Détection de variation d'indice optique grâce à la génération de second harmonique	93
4.4	Optimisation du capteur : effet de taille	95
4.5	Nanoparticules d'or comme capteur plasmonique	97
4.6	Conclusions	101
4.7	Bibliographie	102

## **Chapitre V : Génération de second harmonique par les nanoparticules d'Argent : résonance Fano non linéaire**

5.1	Introduction	105
5.2	Résonance en physique	106
5.2.1	<i>Résonance : exemple de l'oscillateur harmonique en régime forcée</i>	106
5.2.2	<i>Résonance Fano</i>	108

5.3 Observation des résonances Fano en plasmonique	111
5.4 Observation des résonances Fano non linéaire	113
5.4.1 Spectre d'extinction des nanoparticules d'argent de 140 nm de diamètre	113
5.4.2 Diffusion hyper-Rayleigh des nanoparticules d'argent de 140 nm de diamètre	115
5.4.3 Détermination des coefficients de Rudnick et Stern	116
5.4.4 Mise en évidence des profils Fano non linéaire	118
5.5 Conclusions	121
5.6 Bibliographie	122

## **Chapitre VI : Théorie de Mie généralisée au cas de la génération de second harmonique par les nano-coques métalliques**

6.1 Introduction	125
6.2 Modèle d'hybridation des modes	126
6.3 Développement de la théorie de Mie généralisée au cas de la génération de second harmonique par les nano-coques métalliques	129
6.3.1 Calcul du champ fondamental	129
6.3.2 Calcul de la polarisation non linéaire	130
6.3.3 Calcul du champ de second harmonique émis	132
6.4 Résultats	135
6.4.1 nano-coques d'argent	137
6.4.2 nano-coques d'or	139
6.5 Conclusions	142
6.6 Bibliographie	143

## **Chapitre VII : Génération de second harmonique par une nanoparticule d'or unique piégée dans un milieu homogène**

7.1 Introduction	147
7.2 Etude de la génération de second harmonique par des nanoparticules d'or uniques piégées dans une matrice de gélatine	149
7.2.1 <i>Cartographie à 2 dimensions des sources de second harmonique</i>	149
7.2.2 <i>Détermination du col du faisceau laser</i>	151
7.2.3 <i>Etude à l'échelle de la nanoparticule unique</i>	154
7.2.3.a Etude de l'intensité émise	154
7.2.3.b Etude de l'intensité résolue en polarisation	156
7.3 Cartographie à 3 dimensions de nanoparticules d'or uniques piégées dans une matrice de polymère	158
7.4 Discrimination entre nanoparticules uniques et agrégats	162
7.4.1 <i>Taux de signal</i>	162
7.4.2 <i>Expériences résolues en polarisation</i>	163
7.5 Conclusions	166
7.6 Bibliographie	168
<b>Conclusions</b>	<b>171</b>





# INTRODUCTION

Quand la matière est réduite à des tailles nanométriques, ses propriétés physiques et chimiques s'en trouvent modifiées. Les nanosciences, l'étude de ces nouvelles propriétés, forment un domaine de recherche se développant de jour en jour. Le monde des nanosciences est vaste et une attention toute particulière est portée aux métaux, formant un domaine de recherche portant le nom de plasmonique. Les propriétés optiques des nanostructures métalliques sont très différentes de celles des métaux massifs. Cette différence est due à la présence de ces résonances de plasmon de surface localisées dans les nanoparticules métalliques, correspondant à l'oscillation collective des électrons de conduction. Ces résonances mènent à des sections efficaces de diffusion et d'absorption importantes mais également à une forte localisation du champ électromagnétique au voisinage des nanostructures métalliques. L'observation de processus optiques non linéaires, qui requièrent un champ électromagnétique incident intense, est ainsi facilitée par la localisation du champ électromagnétique à la proximité des nano-objets induite par les résonances plasmon de surface localisées.

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de la génération de second harmonique par les nanoparticules métalliques. Plusieurs processus optiques non linéaires peuvent être observés mais seule la génération de second harmonique, correspondant à l'annihilation de deux photons fondamentaux et à l'émission d'un photon de second harmonique, a été étudiée lors de ce travail. Ce choix se justifie par le fait que la génération de second harmonique est le processus optique non linéaire le plus simple. De plus, seules les nanoparticules métalliques de forme sphérique ont été abordées durant cette thèse. Ce choix peut paraître surprenant à première vue. En effet, de nos jours, les techniques de fabrication permettent d'obtenir des géométries et configurations toujours plus complexes et on peut facilement imaginer que la section efficace de diffusion à la fréquence de second harmonique peut être optimisée par un design approprié. Néanmoins, se restreindre au cas des nanoparticules métalliques sphériques offre un grand avantage : celui de disposer d'un modèle analytique complet. En effet, la théorie de Mie, décrivant les propriétés optiques d'une sphère immergée dans un milieu homogène, peut être étendue au cas de la génération de second harmonique, constituant ainsi un outil important pour la compréhension des résultats expérimentaux. La théorie de Mie étendue au cas de la génération de second harmonique par une

sphère est introduite au Chapitre II. Elle est introduite en lien avec l'observation du mode d'émission octupolaire, révélé par son interférence avec le mode d'émission dipolaire. Une attention particulière sera portée aux propriétés de symétrie des différents modes.

Ce travail de thèse n'est pas la première étude concernant la génération de second harmonique par les nanoparticules sphériques réalisée dans l'équipe. La thèse de Jérôme Nappa, soutenue en 2004, portait déjà sur ce sujet. Le résultat principal avait été la compréhension des rôles joués par les effets retardés, variation du champ électromagnétique sur les dimensions de la nanoparticule, et par la forme réelle des nanoparticules, celles-ci n'étant pas parfaitement sphériques. Il avait été montré que l'observation de second harmonique s'expliquait par ces deux mécanismes et que l'un ou l'autre domine la réponse non linéaire en fonction de la taille des nanoparticules. Toutefois, une autre question théorique restait en suspens : la détermination de l'origine de la génération de second harmonique dans les nanostructures métalliques car plusieurs sources sont théoriquement possibles. En effet, la génération de second harmonique peut avoir lieu soit à la surface de la nanoparticule, soit dans son volume. Ce problème, important dans le cadre d'applications pratiques futures, est abordé au Chapitre III.

Une des applications les plus prometteuses de la plasmonique est la détection de changement dans l'environnement de nanostructures métalliques. Les propriétés des résonances de plasmon de surface, comme leur position spectrale, dépendent du milieu environnant. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de l'environnement d'une nanostructure métallique en analysant les propriétés des résonances de plasmon de surface. Dans le Chapitre IV, nous verrons comment les propriétés intrinsèques des processus optiques non linéaires peuvent être utilisées pour augmenter les performances des capteurs plasmoniques. L'intérêt du couplage entre optique non linéaire et capteurs plasmoniques sera discuté dans le cas simple de la génération de second harmonique par les nanoparticules métalliques sphériques. Récemment, plusieurs études ont montré que les capteurs plasmoniques les plus performants étaient ceux permettant d'observer des résonances dites de Fano. Le profil particulier de ces résonances permet d'obtenir des capteurs ultra-sensibles. Dans le Chapitre V, nous discuterons comment de tels profils peuvent être observés dans le cas de la génération de second harmonique par les nanoparticules sphériques en utilisant les interférences entre les modes dipolaire et octupolaire.

L'observation de profils de Fano non linéaires montre que la réponse de second harmonique des nanosphères peut être contrôlée spectralement. Néanmoins, ce contrôle est limité. D'autres systèmes, comme les nanocoques métalliques, nanoparticules constituées d'un cœur diélectrique recouvert par une coquille métallique, offrent un degré de contrôle supplémentaire de la réponse optique. Comme la sphère, les nanocoques possèdent la symétrie sphérique mais leur réponse optique dépend d'un nouveau paramètre : l'épaisseur de la coquille. Dans le Chapitre VI, nous montrerons comment la théorie de Mie peut être étendue au cas de la génération de second harmonique par une nanococque métallique. Ce modèle prend en compte les effets retardés, non seulement à la fréquence fondamentale, mais également à la fréquence de second harmonique et représente un cadre complet pour l'étude de la génération de second harmonique par les nanocoques métalliques.

Enfin, dans le Chapitre VII, nous discuterons l'observation de la génération de second harmonique par des nanoparticules métalliques uniques piégées dans une matrice homogène. La fabrication de nano-objets parfaitement identiques étant très difficile à l'échelle nanométrique, les études à l'échelle du nano-objet unique permettent de s'affranchir des moyennes intrinsèques aux mesures d'ensemble et ainsi de mesurer des effets plus fins ou de mieux comprendre l'influence de la forme sur les propriétés physiques des nanoparticules. Par ailleurs, la génération de second harmonique étant un processus sensible à la centrosymétrie, l'usage d'une matrice homogène permet de conserver la symétrie au voisinage de la nanoparticule étudiée, ce qui ne serait pas le cas pour une nanoparticule métallique déposée sur un substrat. Cette expérience a permis de réaliser la mesure de la réponse de second harmonique intrinsèque de nanoparticules métalliques uniques.



# Chapitre I : Optique linéaire et non linéaire des nanoparticules métalliques

## 1.1 Introduction

Ce premier chapitre introduit divers concepts importants utilisés par la suite dans les autres chapitres. La réponse optique des nanoparticules métalliques sphériques est d'abord discutée dans un cas simple, celui de l'approximation dipolaire électrique correspondant au cas des nanoparticules petites par rapport à la longueur d'onde. Cette partie permet d'introduire de manière relativement simple les résonances de plasmon de surface localisées, c'est-à-dire les oscillations collectives des électrons de conduction [1]. Ces résonances sont à l'origine des propriétés optiques uniques des nanoparticules métalliques et jouent un rôle important dans les travaux présentés dans ce manuscrit. L'optique non linéaire est ensuite introduite de manière succincte. Une attention particulière est portée à la description des processus paramétriques du second ordre dont fait partie la génération de second harmonique [2]. La diffusion hyper Rayleigh (HRS) [3, 4], technique expérimentale basée sur une mesure de la réponse de second harmonique incohérente produite par l'échantillon et utilisée lors de ce travail pour mesurer les propriétés non linéaires des nanoparticules métalliques en solution [5], est introduite dans la partie 1.4. Nous discuterons notamment l'origine de la perte de cohérence du signal total, bien que la réponse soit de nature cohérente à l'échelle d'une nanoparticule. La notion de cohérence sera importante lors du dernier chapitre, pour mettre en évidence l'observation de nanoparticules uniques. Le montage expérimental utilisé est également décrit dans ce chapitre.

Finalement, nous discuterons brièvement de la méthode des éléments finis [6], méthode numérique utilisée dans l'équipe pour calculer la génération de second harmonique dans les nanoparticules métalliques. Nous verrons tout au long de ce travail que la comparaison entre l'expérience et les simulations numériques, complétées par la théorie de Mie étendue au cas de la génération de second harmonique par une sphère, a souvent été nécessaire pour comprendre tous les phénomènes physiques mis en jeu dans la réponse non linéaire des nanoparticules métalliques.

## 1.2 Propriétés optiques des nanoparticules métalliques

Une bonne connaissance des propriétés optiques linéaires des nanoparticules métalliques est nécessaire à l'étude de leurs propriétés optiques non linéaires. Au cours de cette partie, nous introduirons les concepts intervenant dans la description de leurs propriétés optiques en nous restreignant à la limite des petites tailles par rapport à la longueur d'onde. Cette restriction permet de limiter le nombre d'outils mathématiques nécessaires tout en dégagant les idées physiques principales [1, 7]. Les éléments mathématiques plus complets [8, 9], utilisés dans le cadre de la théorie de Mie étendue, seront décrits au cours du chapitre suivant. La taille des nanoparticules étudiées dans ce manuscrit de thèse étant relativement importante, une description quantique des phénomènes mis en jeu n'est pas nécessaire. Une description utilisant les concepts de l'électromagnétisme classique est donc suffisante.

L'approximation des petites tailles devant la longueur d'onde, appelée approximation dipolaire électrique ou plus simplement dipolaire, consiste à considérer un champ électrique incident identique sur les dimensions de la nanoparticule mais oscillant au cours du temps [10]. La dépendance spatiale est donc omise. En réponse à ce champ électrique  $\mathbf{E}$ , la nanoparticule métallique est polarisée :

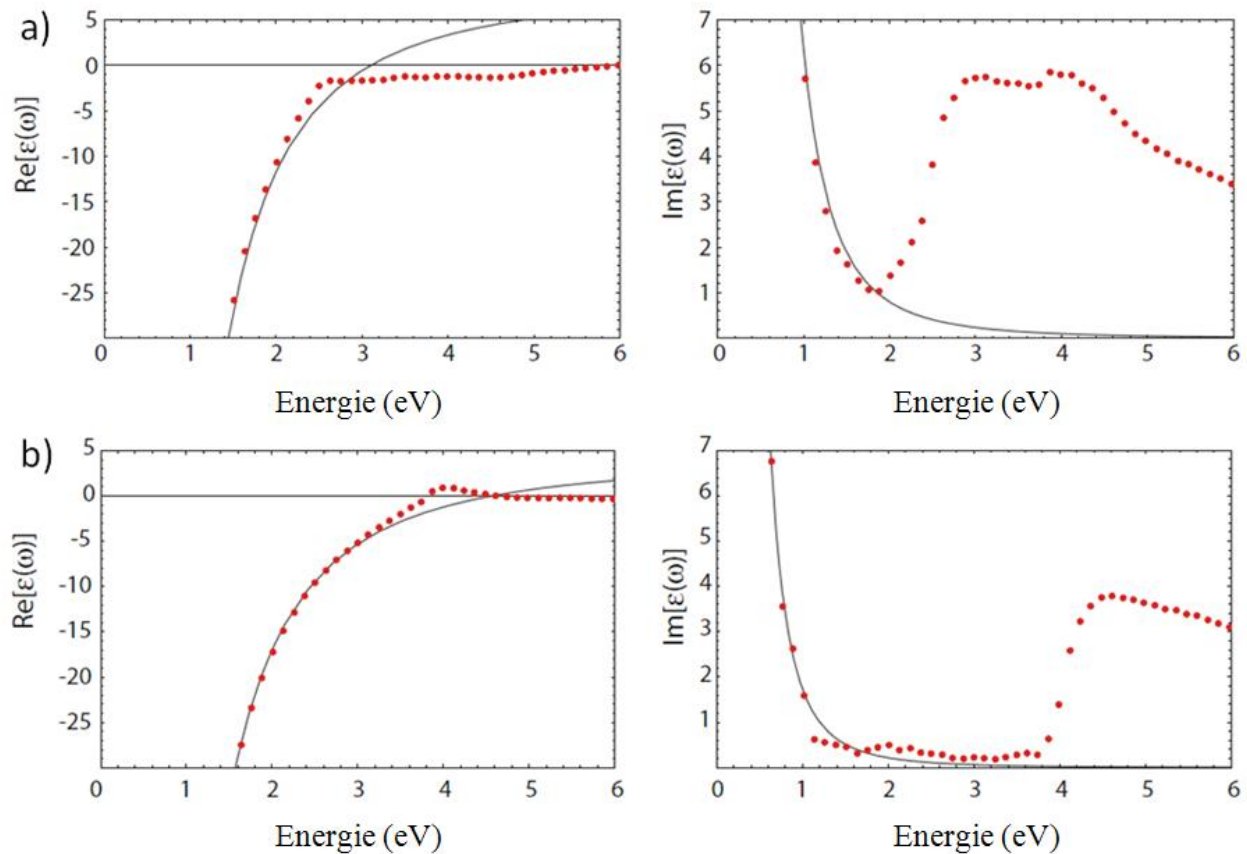
$$\mathbf{p} = \alpha_{sphere} \mathbf{E} \quad (1.1)$$

où  $\alpha_{sphere}$  est la polarisabilité électronique de la nanoparticule considérée et  $\mathbf{p}$  le moment dipolaire induit. Dans le cas d'une sphère de petite taille de volume  $V$ , celle-ci s'écrit :

$$\alpha_{sphere} = V \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (1.2)$$

où  $\varepsilon(\omega)$  et  $\varepsilon_m$  sont, respectivement, les constantes diélectriques du matériau composant la nanoparticule et de son milieu environnant. Il est évident d'après Eq.(1.2) que la polarisabilité présente un caractère résonant lorsque  $|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m|$  est minimum. Dans le cas où la partie imaginaire  $\text{Im}[\varepsilon(\omega)]$  est petite devant la partie réelle ou varie faiblement, la condition de résonance s'écrit  $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m$ . Comment cette condition peut-elle être satisfaite ? D'une manière générale, la constante diélectrique du milieu environnant, c'est-à-dire de la matrice

diélectrique externe qui sera souvent l'eau dans les expériences menées par la suite, est positive et réelle dans le cas d'une matrice non-absorbante. La condition de résonance ne peut alors être satisfaite que pour des matériaux constituant la particule pour lesquels  $\text{Re}\{\epsilon(\omega)\} < 0$  comme pour les métaux.



*Figure 1.1 : parties réelles et imaginaires des constantes diélectriques de l'or (a) et de l'argent (b). Les points correspondent aux valeurs déterminées par Johnson et Christy et les lignes continues correspondent à la contribution des électrons de conduction donnée par la formule de Drude (Ref. 11).*



Intéressons-nous de plus près aux constantes diélectriques de l'or et de l'argent, matériaux les plus utilisés dans le domaine de la plasmonique [11]. Leurs parties réelle et imaginaire sont représentées sur la Figure 1.1. Ces constantes diélectriques découlent des propriétés électroniques des matériaux correspondants. Dans le cas des métaux nobles, les électrons de la bande de conduction s-p mais également ceux des bandes inférieures comme la bande d, contribuent à la réponse optique. La contribution des électrons de la bande de conduction peut être décrite par un modèle d'électrons libres, appelé modèle de Drude [1], décrivant le mouvement des électrons par un oscillateur harmonique pour lequel la force de rappel est nulle. Considérant un champ électrique incident oscillant à la fréquence  $\omega$ , la constante diélectrique correspondante s'écrit :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.3)$$

où  $\gamma = 1/\tau$ ,  $\tau$  étant le temps de relaxation du gaz d'électrons libres, et  $\omega_p$  la fréquence de plasma. La contribution des électrons de conduction aux parties réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  des constantes diélectriques de l'or et de l'argent est représentée en ligne continue sur la Figure 1.1. Malgré un bon accord avec les mesures de Johnson et Christy pour les faibles longueurs d'onde, la constante diélectrique des métaux nobles ne peut pas être reproduite en considérant uniquement les électrons de conduction. En effet, la contribution des électrons de cœur doit également être prise en compte. Cette nouvelle contribution ne modifie pas la partie imaginaire de la constante diélectrique, décrivant la dissipation de l'énergie dans le métal, au-dessous d'un seuil en énergie donné, appelé seuil de transition interbande. Ce seuil correspond à l'énergie minimale nécessaire pour qu'un électron de la bande de valence d soit promu dans la bande de conduction s-p, voir Figure 1.2.

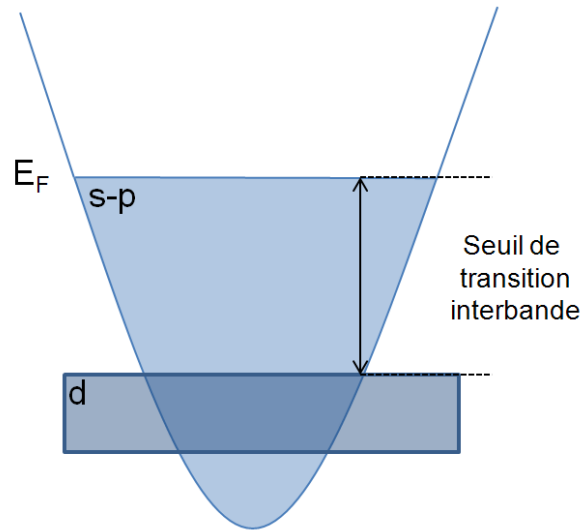


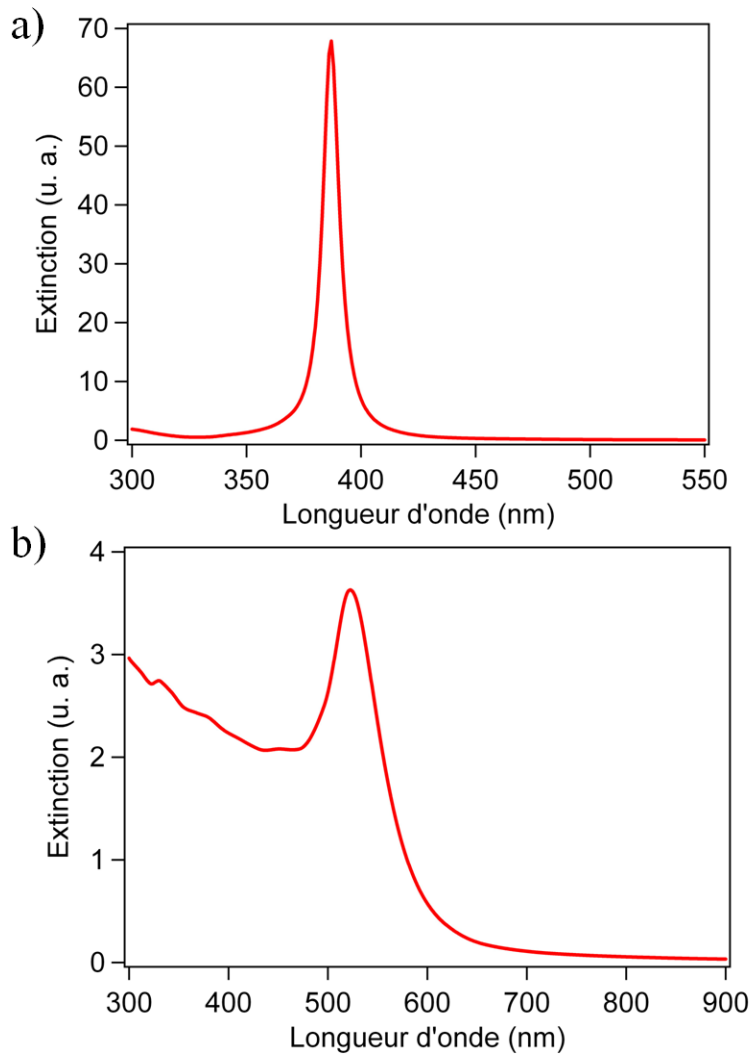
Figure 1.2 : Schéma représentant les transitions entre la bande de valence  $d$  et la bande de conduction  $s-p$ . La valeur du seuil interbande dépend de la structure de bandes du métal considéré.  $E_F$  désigne l'énergie de Fermi.

En revanche, la partie réelle, reliée à la polarisation des ions constituant le métal, contribue sur tout le spectre visible, indépendamment du seuil de transition interbande. Ainsi, d'après les Figure 1.1(a) et 1.1(b), la partie réelle de la constante diélectrique de l'or et de l'argent vérifie bien la condition de résonance à une fréquence donnée. La polarisabilité n'est cependant pas une observable physique facilement mesurable. Néanmoins, elle est reliée à deux processus dont les sections efficaces peuvent être mesurées expérimentalement : l'absorption et la diffusion de la lumière. Les sections efficaces correspondantes s'écrivent [1]:

$$C_{sca} = V^2 \frac{24\pi^3 \epsilon_m^2}{\lambda^4} \left| \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (1.4)$$

$$C_{abs} = V \frac{18\pi \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\text{Im}(\epsilon(\omega))}{|\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m|^2} \quad (1.5)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde incidente et  $V$  le volume de la nanoparticule considérée.



*Figure 1.3 : Section efficace d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour une nanoparticule de 20 nm de diamètre d'argent (a) et d'or (b).*

On peut noter que ces deux processus n'ont pas la même dépendance en taille. L'absorption domine pour les nanoparticules de plus petite taille alors que la diffusion domine pour les plus grandes tailles en raison de sa dépendance avec le carré du volume de la particule. Dans le cas de nanoparticules d'argent dans l'eau, les sections efficaces de diffusion et d'absorption sont approximativement égales pour un diamètre de 40 nm. Toutefois, il est parfois difficile de mesurer l'une ou l'autre des sections efficaces et plus généralement, seule la somme des deux, appelée extinction, est mesurée :

$$C_{ext} = C_{sca} + C_{abs} \quad (1.6)$$

Pour conclure cette partie consacrée aux propriétés optiques linéaires des nanoparticules métalliques, les sections efficaces d'extinction théorique pour des nanoparticules d'or et d'argent de 20 nm sont représentées sur la Figure 1.3. Elles présentent un point commun, à savoir un maximum d'extinction, signature de la résonance de plasmon de surface. Cette résonance correspond à l'oscillation collective des électrons de conduction sous l'effet du champ électrique incident et mène à une forte absorption ou diffusion selon les cas. L'épaule observé aux basses longueurs d'onde dans le cas de l'or est dû aux transitions interbandes discutées précédemment. On peut noter que les transitions interbandes ont lieu à plus hautes énergies dans le cas de l'argent que dans celui de l'or.

### 1.3 Optique non linéaire et génération de second harmonique

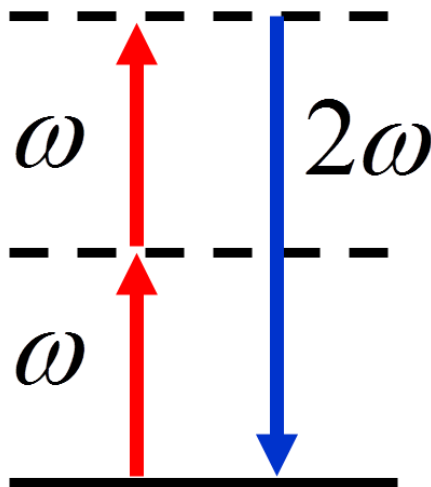
Au cours de la partie précédente, nous avons discuté les propriétés optiques linéaires des nanoparticules métalliques. Nous avons vu que ces propriétés, telles que la diffusion ou l'absorption, étaient liées à une grandeur physique appelée polarisabilité, reliant la polarisation au champ électrique incident. Néanmoins, l'équation (1.1) est valable seulement dans le cas où le champ électrique incident est faible, permettant ainsi de négliger les ordres supérieurs. D'une manière plus générale, lorsque la restriction des champs incidents faibles est levée, le moment dipolaire induit s'écrit [2]:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} + \vec{\beta} : \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \vec{\gamma} : \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \dots \quad (1.7)$$

où  $\vec{\beta}$  et  $\vec{\gamma}$  sont des quantités microscopiques et sont, respectivement, les hyperpolarisabilités du premier et du second ordre. L'équivalent macroscopique de l'hyperpolarisabilité est la susceptibilité non linéaire. De manière équivalente, la polarisation dans un milieu macroscopique peut s'écrire :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\tilde{\chi}^{(1)} \mathbf{E} + \tilde{\chi}^{(2)} : \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \tilde{\chi}^{(3)} : \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \dots) \quad (1.8)$$

Le tenseur  $\vec{\chi}^{(2)}$  décrit les processus optiques non linéaires du deuxième ordre dits paramétriques. Les niveaux d'énergie impliqués dans un processus paramétrique ne sont pas nécessairement réels et aucune énergie n'est déposée dans le système, ce qui n'est pas le cas d'autres processus non linéaires comme la photoluminescence excitée à deux photons. La génération de second harmonique est un processus paramétrique au cours duquel, d'un point de vue quantique, deux photons à la fréquence fondamentale sont annihilés et un photon à la fréquence de second harmonique est émis, conservant ainsi l'énergie. Les propriétés de symétrie du tenseur  $\vec{\chi}^{(2)}$  d'un matériau donné, comme par exemple un cristal solide, sont reliées aux propriétés de symétrie de celui-ci [2]. Tous les éléments du tenseur  $\vec{\chi}^{(2)}$  sont ainsi nuls dans le cas d'un milieu centrosymétrique dans le cadre de l'approximation dipolaire ce qui fait de la génération de second harmonique un outil très intéressant pour sonder les interfaces entre de tels milieux. En effet, la centrosymétrie est localement brisée entre deux matériaux centrosymétriques permettant la génération de second harmonique dans la région interfaciale uniquement. Il faut noter que,



*Figure 1.4 : Schéma représentant la génération de second harmonique*

même dans un milieu centrosymétrique, une contribution volumique est possible si on tient compte des variations du champ électrique au sein de ce milieu, ce qui nécessite une description au-delà de l'approximation dipolaire [2]. Dans ce travail, nous nous intéresserons aux nanoparticules de métaux nobles d'or et d'argent qui ont une structure cubique face centrée, structure cristalline centrosymétrique. La réponse est donc *a priori* une réponse de surface. Cependant, cette question de l'origine de la réponse, question essentielle pour l'usage de la génération de second harmonique comme outil de caractérisation des nanoparticules métalliques, sera abordée en profondeur au Chapitre 3. Le sujet de ce manuscrit de thèse est l'étude des propriétés non linéaires des nanoparticules métalliques par doublage de fréquence [12-20]. On peut noter que d'autres processus non linéaires du deuxième ordre peuvent être utilisés, parmi lesquels on peut citer la génération de somme de fréquences [21], processus où une onde à la fréquence  $\omega_1$  et une onde à la fréquence  $\omega_2$  sont combinées pour générer une onde à la fréquence  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . Ce processus est particulièrement utilisé pour sonder la vibration des molécules lorsque l'un des photons possède une énergie dans le domaine infra-rouge car les états mis en jeu peuvent alors être de nature vibrationnelle, comme pour l'état intermédiaire du cas représenté sur la Figure 1.5. On peut ainsi notamment citer l'étude de systèmes hybrides constitués de molécules greffées à la surface de nanoparticules métalliques par cette méthode [22].

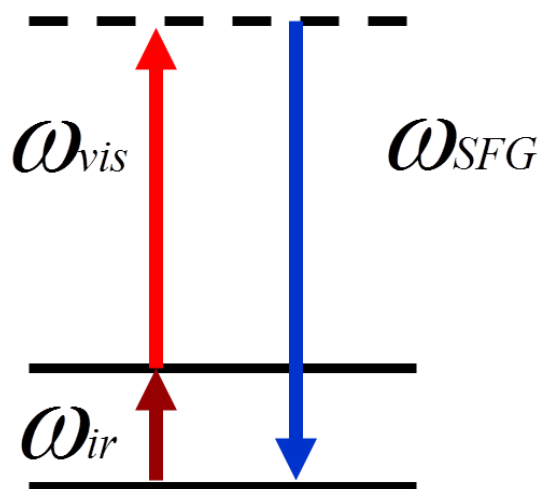


Figure 1.5 : Schéma représentant la génération de somme de fréquence

Les processus du troisième ordre, liés au tenseur  $\tilde{\chi}^{(3)}$ , sont plus nombreux et nous n'en ferons pas une liste exhaustive. Parmi les plus utilisés pour l'étude de systèmes plasmoniques, nous citerons la génération de troisième harmonique, processus au cours duquel une onde à la fréquence  $\omega$  génère une onde à la fréquence  $3\omega$  [23, 24], le mélange à 4 ondes [25, 26] ou encore l'effet Kerr optique [27]. Les processus du troisième ordre ont un avantage par rapport à ceux du deuxième ordre, à savoir qu'ils ne sont pas interdits dans les milieux centrosymétriques et peuvent donc être d'origine volumique même dans le cadre de l'approximation dipolaire.

## 1.4 Diffusion hyper-Rayleigh

La diffusion hyper Rayleigh a d'abord été introduite pour l'étude des propriétés optiques non linéaires des molécules mais s'est révélée également très prometteuse pour l'étude des nanoparticules métalliques [3-4, 28]. En effet, les résonances plasmons de surface conduisent à des sections efficaces non linéaires, c'est-à-dire des valeurs de l'hyperpolarisabilité quadratique, supérieures à celle des meilleures molécules, profitant de la forte localisation et amplification du champ électrique. La question de la cohérence du signal total de second harmonique collecté est toutefois fondamentale pour des applications, la diffusion hyper Rayleigh étant un processus de génération de second harmonique incohérent par nature. Dans une deuxième partie, le montage expérimental utilisé pour les mesures diffusion hyper Rayleigh est introduit.

### 1.4.1 Principe de l'expérience

La section efficace des processus optiques non linéaires dans les nano-objets, molécules ou nanoparticules, est faible et il peut donc être avantageux d'effectuer des mesures sur un ensemble de tels objets. Une possibilité est d'étudier cet ensemble dans un solvant, comme l'eau par exemple. Dans ce cas, les nano-objets tournent et se déplacent dans la solution sous l'influence du mouvement brownien et de la convection. Cette solution liquide est éclairée par une source laser et une onde de second harmonique est émise. L'intensité de second harmonique enregistrée

au cours du temps est alors une moyenne sur différents états du système correspondant à différentes orientations et positions de ses constituants. Le solvant peut également être source d'une onde oscillant à la fréquence harmonique mais nous considérerons par la suite que sa contribution au signal est négligeable même si celle-ci peut servir de référence interne pour la détermination de l'hyperpolarisabilité de molécules ou de nanoparticules. On peut alors facilement montrer que l'intensité collectée à la fréquence de second harmonique s'écrit :

$$I_{HRS}(\mathbf{r}, 2\omega) = \frac{\epsilon_0 c}{n^{2\omega}} N \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 2\omega) \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 2\omega) \rangle \quad (1.9)$$

où les crochets  $\langle \rangle$  signifient que le champ électrique est moyenné sur la position et l'orientation des émetteurs.  $n^{2\omega}$  est l'indice de réfraction de la solution à la fréquence harmonique et  $N$  le nombre d'émetteurs. Cette formule est valable lorsque la concentration est faible, cas où l'interaction entre les sources est négligeable. Le premier enseignement tiré est que l'intensité collectée varie comme  $N$ , le nombre de sources contribuant au signal. Cette dépendance est la signature de l'incohérence entre les différentes sources, l'intensité totale étant la somme des intensités émises par chacune des sources. Dans le cas d'une réponse cohérente, le champ électrique total est la somme des champs électriques émis par chacune des sources, et non plus des intensités, ce qui mène à une intensité totale proportionnelle au nombre de sources élevé au carré soit  $N^2$ .

Dans le cas de la diffusion hyper Rayleigh, la perte de cohérence est induite par le mouvement brownien. Qu'en est-il plus précisément dans le cas des nanoparticules ? Celles-ci sont souvent approximées par des sphères parfaites, comme par exemple dans la théorie de Mie, formes invariantes par rotation. La perte de cohérence est donc induite par le déplacement des nanoparticules dans la phase liquide. Le corolaire de cette observation est que la cohérence de la génération de second harmonique est toutefois conservée à l'échelle d'une nanoparticule unique, expliquant ainsi l'interférence possible entre les différents modes d'émission et les différentes contributions à la génération de second harmonique.



## 1.4.2 Montage expérimental

Le schéma de la Figure 1.6 décrit le montage expérimental utilisé pour la diffusion hyper Rayleigh [5]. Il est constitué d'un laser titane saphir accordable en longueur d'onde sur une plage centrée autour de 780 nm correspondant au maximum d'émission du cristal de saphir dopé par les ions titane (Coherent Mira 900). Le laser délivre des impulsions d'une durée d'environ 180 fs avec une fréquence de répétition de 76 MHz pour une puissance moyenne maximale de 800 mW. Le faisceau laser est focalisé dans une cellule de quartz de dimension 1 cm x 1 cm x 4 cm à l'aide d'un objectif de microscope. La faible ouverture numérique de cet objectif,  $NA = 0.32$ , en comparaison à d'autres objectifs utilisés en microscopie, permet de bien décrire l'onde incidente par une onde plane, facilitant ainsi la comparaison entre expérience et simulation. L'angle de polarisation du faisceau incident est sélectionné par une lame demi-onde motorisée, permettant des mesures de diffusion hyper Rayleigh résolues en polarisation. La collection du signal est effectuée à angle droit par rapport au faisceau incident par une lentille de collection d'une distance focale de 50 mm et de  $NA = 0.5$ . La polarisation de l'onde collectée est sélectionnée par

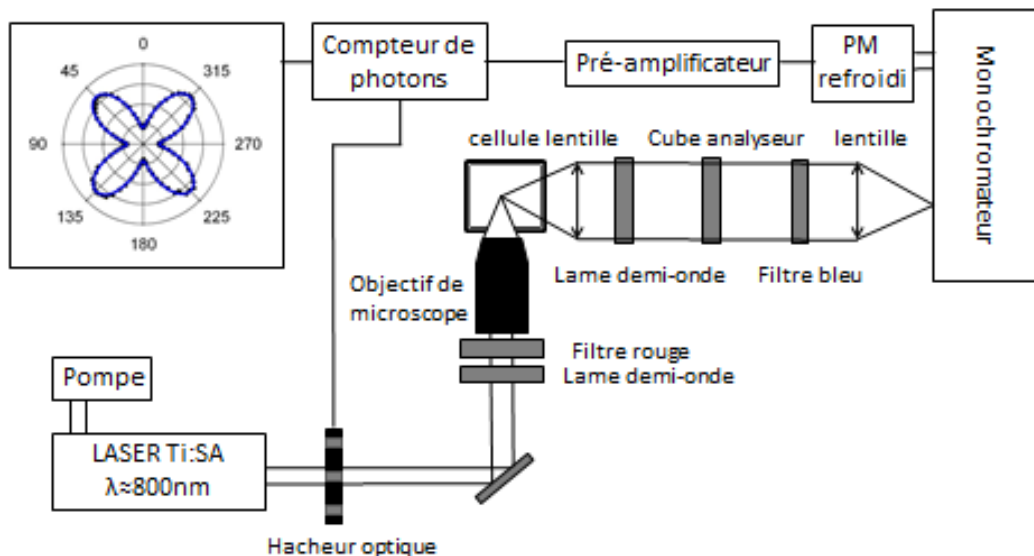


Figure 1.6 : schéma du montage utilisé pour les mesures de diffusion hyper-Rayleigh

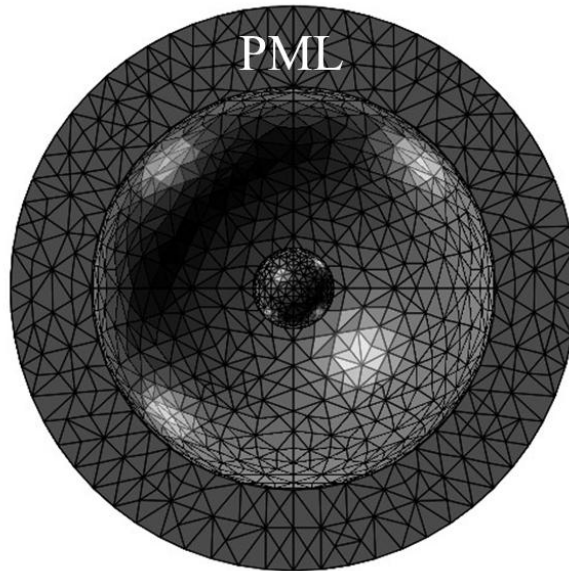
un analyseur composé d'une lame demi-onde et d'un cube polariseur. Un filtre passe-bas est placé entre la première lame demi-onde et l'objectif de microscope pour rejeter toute onde à la fréquence de second harmonique générée avant la cellule. Un autre filtre, passe-haut cette fois, est placé dans le chemin de détection pour rejeter l'onde à la fréquence fondamentale. Les photons harmoniques sont collectés par un tube photomultiplicateur refroidi (R943-02, Hamamatsu) et leur longueur d'onde est sélectionnée par un monochromateur (SP 150, Acton). Un hacheur optique relié au compteur de photons permet de collecter successivement le bruit environnant et le bruit environnant plus le signal. Le signal est obtenu ensuite par simple soustraction. Malgré sa relative simplicité, ce montage permet d'étudier une physique riche, liée à une description multipolaire de la génération de second harmonique. Son principal atout, et principale différence avec d'autres montages optiques, est que le signal de second harmonique est collecté perpendiculairement au faisceau incident. Cette configuration est idéale pour étudier la génération de second harmonique par les nanoparticules métalliques, menant par exemple à un découplage des modes d'émission. Néanmoins, comme nous allons le voir au chapitre suivant, le découplage des modes d'émission nécessite un très bon alignement du montage expérimental. Ma principale contribution expérimentale, en dehors des expériences de nanoparticules uniques, est la mise au point d'un protocole permettant un alignement fin et la mesure d'effets jusqu'alors jamais observés, comme la mise en évidence du mode octupolaire et de son interférence avec le mode dipolaire [29]. On peut également noter que l'analyseur, permettant la sélection de la polarisation de l'onde de second harmonique collectée, joue un rôle crucial dans le découplage des modes d'émission.

## 1.5 Simulation par la méthode des éléments finis

Dans cette partie, nous présenterons les simulations numériques réalisées par la méthode des éléments finis. Ces simulations ont été développées par Guillaume Bachelier à son arrivée au laboratoire. Je n'ai pas directement travaillé au développement de ces simulations qui se sont révélées très utiles et complémentaires à la théorie de Mie étendue au cas de la génération de second harmonique qui représente le cœur de mon travail théorique, dans l'analyse des résultats expérimentaux.

Le nombre de systèmes pouvant être décrit analytiquement est très limité en comparaison à toutes les géométries intéressantes en plasmonique. Nous avons déjà cité la théorie de Mie, décrivant le couplage d'une onde plane et d'une sphère. Cette théorie a depuis été étendue à des systèmes de sphères concentriques (systèmes type cœur-coquille ou nano-coquille) ou à des systèmes composés de plusieurs sphères (dimère, trimère,...). En dehors de ces systèmes, les nanoparticules ayant une forme ellipsoïdale sont les seules pour lesquelles il est possible d'obtenir une solution exacte en théorie de Mie. C'est pour cette raison que de nombreuses méthodes numériques ont été développées dans le but de décrire les systèmes plasmoniques, parmi lesquelles on peut citer, et de manière non exhaustive, la méthode de différences finies dans le domaine temporel (Finite Difference Time Domain, FDTD), la méthode de découpage en dipôles (Discrete Dipole Approximation) ou la méthode des éléments finis (Finite Elements Method, FEM).

L'étude des propriétés non linéaires des nano-objets est grandement facilitée par l'usage des simulations numériques. Les méthodes citées au paragraphe précédent ont été étendues à l'étude de la génération de second harmonique (FDTD, DDA et plus récemment FEM, méthode développée dans l'équipe). La méthode des éléments finis permet d'obtenir une solution approchée d'une équation aux dérivées partielles. Le calcul de la génération de second harmonique par une nanostructure métallique nécessite de calculer le champ électrique fondamental en premier. Pour éviter les réflexions parasites dans la matrice environnante, une couche d'indice optique adapté (perfectly matched layer, PML) est ajoutée, voir Figure 1.7.



*Figure 1.7 : Discrétisation de l'espace réalisée pour le calcul des propriétés optiques d'une nanoparticule placée au centre (ref. 30).*

Le champ électrique à la fréquence fondamentale est ensuite utilisé pour calculer les polarisations non linéaires oscillant à la fréquence du second harmonique. Ce point sera discuté lors du Chapitre 3 dédié à l'étude de l'origine de la génération de second harmonique dans les nanoparticules métalliques.

La distribution du champ proche harmonique est ensuite obtenue par la résolution des équations de Maxwell exprimées dans le cadre de l'approximation faible, approximation courante dans les calculs réalisés par la méthode des éléments finis [6]. Le champ diffusé en champ lointain est finalement calculé par la formule de Stratton-Chu [6]. Tous les calculs numériques réalisés suivant la méthode des éléments finis présentés dans ce manuscrit ont été réalisés par ce protocole en considérant une onde incidente plane.

## 1.6 Conclusions

Au cours de ce premier chapitre, les concepts clefs pour la compréhension des chapitres suivants ont été introduits. Nous avons d'abord discuté la réponse optique linéaire des nanoparticules métalliques, introduisant les notions de résonances de plasmons de surface et de transitions interbandes. Des notions d'optique non linéaire ont été également introduites et divers processus paramétriques, dont la génération de second harmonique, discutés. Le montage expérimental utilisé pour les mesures de diffusion hyper Rayleigh, ainsi que la méthode des éléments finis pour les calculs numériques, ont été décrits.

Les outils présentés dans ce chapitre ne sont bien sûr pas les seuls qui ont été utilisés au cours de ce travail mais ils reviendront si souvent au cours des chapitres suivants qu'il était nécessaire de les introduire clairement. La théorie de Mie, décrivant l'interaction entre une onde électromagnétique et une sphère, est absente de ce chapitre introductif. Il a été choisi de l'introduire au chapitre suivant, en lien avec son extension au cas de la génération de second harmonique par une sphère et à l'observation du mode octupolaire.

## 1.7 Bibliographie

- [1] Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical properties of metal cluster*, Springer Series in Materials Science, Springer, Berlin, **1995**.
- [2] Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*, Academic Press, New York, **1992**.
- [3] Clays, K.; Persoons, A. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2980.
- [4] Hendrickx, E.; Clays, K.; Persoons, A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 675.
- [5] Nappa, J. *Diffusion hyper-Rayleigh de nanoparticules métalliques*, thèse de doctorat, **2004**.
- [6] Jin, J. *The Finite-Elements Methods in Electrodynamics*, Wiley Interscience, New York **2002**.
- [7] Jackson, J. D., *Classical Electrodynamics* (2<sup>nd</sup> ed.), Wiley, New York **1975**.
- [8] Mie, G. *Ann. Phys. (Leipzig)* **1908**, 25, 377.
- [9] Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, **1983**.
- [10] Maier, S. A., *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, New York, **2007**.
- [11] Johnson, P. B.; Christy, R. W. *Phys. Rev. B* **1972**, 6, 4370.
- [12] Czaplicki, R.; Zdanowicz, M.; Koskinen, K.; Laukkanen, J.; Kuittinen, M.; Kauranen, M. *Opt. Express* **2011**, 19, 26866.
- [13] Zhang, Y; Grady, N. K.; Ayala-Orozco, C.; Halas, N. J. *Nano Lett.* **2011**, 11, 5519.
- [14] Canfield, B. K.; Husu, H.; Laukkanen, J.; Bai, B. F.; Kuittinen, M.; Turunen, J.; Kauranen, M. *Nano Lett.* **2007**, 7, 1251.
- [15] Valev, V. K.; Silhanek, A. V.; Verellen, N.; Gillijns, W.; Van Dorpe, P.; Aktsipetrov, O. A.; Vandenbosch, G. A. E. ; Moshchalkov, V. V. ; Verbiest, T. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104, 127401.

- [16] Valev, V. K. ; Smisdom, N. ; Silhanek, A. V. ; De Clercq, B. ; Gillijns, W. ; Ameloot, M.; Moshchalkov, V. V. ; Verbiest, T. *Nano Lett.* 2009, 9, 3945
- [17] Slablab, A.; Le Xuan, L.; Zielinski, M.; de Wilde, Y.; Jacques, V.; Chauvat, D.; Roch, J.-F. *Opt. Express* **2012**, 20, 220.
- [18] Bouhelier, A.; Beversluis, M.; Hartschuch, A.; Novotny, L. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 013903.
- [19] Nappa, J.; Revillod, G.; Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Jonin, C.; Brevet, P. F. *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 165407.
- [20] Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Bachelier, G.; Jonin, C.; Brevet, P. F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 9044-9048.
- [21] de Beer, A.G.F.; Roke, S. *Phys. Rev. B* **2009**, 155420.
- [22] Baldelli, S.; Eppler, A. S.; Anderson, E.; Shen, Y. R.; Somorjai, G. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 5432.
- [23] Lippitz, M.; Van Dijk, M. A.; Orrit, M. *Nano Lett.* **2005**, 5, 799.
- [24] Schwartz, O.; Oron, D. *Nano Lett.* **2009**, 9, 4093.
- [25] Danckwerts, M.; Novotny, L. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 026104.
- [26] Renger, J.; Quidant, R.; Van Hulst, N.; Novotny, L. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104, 046803.
- [27] Ryasnyanskiy, A. I.; Palpant, B.; Debrus, S. ; Pal, U. ; Stepanov, A. L. *Opt. Com.* **2007**, 273, 538.
- [28] Vance, W., Lemon, B. I.; Hupp, J. T. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10091.
- [29] Butet, J.; Bachelier, G.; Russier-Antoine, I.; Jonin, C.; Benichou, E.; Brevet, P.-F. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 077401.
- [30] Bachelier, G. *La plasmonique non linéaire: un monde à découvrir*, Habilitation à diriger des Recherches, Université Claude Bernard Lyon 1, **2011**.







# Chapitre II : Mise en évidence de la contribution octupolaire dans le processus de génération de second harmonique par les nanoparticules d'or

## 2.1 Introduction

Depuis les travaux originaux de Gustav Mie [1] portant sur l'interaction entre une onde électromagnétique plane et une sphère, de nombreux efforts ont été dévoués à leur extension à d'autres types de systèmes. Des méthodes analytiques ont ainsi été développées dans le but de décrire l'interaction entre une onde électromagnétique plane et plusieurs sphères concentriques (système de type cœur-coquille) [2] ou proches (dimères, trimères, ...) [3-5]. De même, d'autres géométries ont été abordées, en particulier les ellipsoïdes. Récemment, l'émergence de l'optique non linéaire comme outil de sonde de nano-objets a également mené à des extensions de la théorie de Mie. Des théories décrivant la génération de second [6-9] et troisième harmonique [10] ainsi que la somme de fréquences [11] ont été ainsi publiées.

Ces dernières années, une forte attention s'est portée sur l'étude des propriétés de la génération de second harmonique par les nanoparticules métalliques, notamment par notre équipe [12,13]. Le but était de mieux comprendre comment la génération de second harmonique pouvait avoir lieu dans un objet à priori centrosymétrique comme une nano-sphère. Deux origines ont ainsi été mises en évidence. La première est due à la brisure de la symétrie sphérique par écart de la forme des nanoparticules à la sphère parfaite. La génération de second harmonique est en effet interdite dans les milieux centrosymétriques uniquement dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. La seconde est liée aux effets retardés, c'est-à-dire aux variations spatiales des champs électromagnétiques dans la nanoparticule. Par ailleurs, et jusqu'à présent, les effets de la composition chimique, de la taille des nanoparticules et de la longueur d'onde n'ont été discutés qu'en termes d'un développement multipolaire comprenant uniquement les termes dipolaires et quadripolaires [12,13].

Dans ce chapitre, nous verrons que le terme octupolaire, terme suivant du développement multipolaire, doit être également introduit pour décrire correctement la génération de second harmonique par les nanoparticules métalliques pour les plus grandes tailles étudiées, en particulier lorsque le diamètre des nanoparticules d'or approche ou même dépasse 100 nm. Partant de la théorie de Mie, nous décrirons comment elle peut être étendue au cas de la génération de second harmonique, ce qui permettra de discuter en détail les propriétés de chacun des multipôles intervenant dans la description des champs oscillant à la fréquence harmonique. Cette connaissance sera alors mise à profit pour déterminer la configuration expérimentale permettant de mettre en évidence le terme octupolaire. Cette observation sera complétée par une étude de l'intensité de la réponse harmonique en fonction de la taille des nanoparticules, mettant en avant le rôle déterminant du terme octupolaire pour des nanoparticules d'or ayant un diamètre supérieur à 70 nm. Les observations expérimentales seront appuyées par des simulations numériques réalisées par la méthode des éléments finis.

## **2.2 Mode d'émission dans le cas d'une sphère parfaite**

### **2.2.1 Théorie de Mie**

L'interaction entre une onde électromagnétique et une sphère de petite taille de rayon arbitraire est décrite par la théorie de Mie. Nous introduirons les outils mathématiques nécessaires de manière succincte puis nous montrerons comment la théorie de Mie peut être étendue au cas de la génération de second harmonique. Nous utiliserons les notations introduites dans la référence 14. L'idée générale de la théorie de Mie repose sur un développement multipolaire des ondes électromagnétiques planes et sur l'application de relations de continuité des champs à l'interface entre la sphère et son milieu environnant. Nous commencerons par le développement multipolaire du champ électrique  $\vec{E}$  et de l'induction magnétique  $\vec{B}$  d'une onde électromagnétique plane vectorielle et par l'introduction des harmoniques sphériques vectorielles. Nous poursuivrons avec la détermination des coefficients pondérant la contribution de chacun des multipôles aux champs internes.

### 2.2.1.a Développement multipolaire d'une onde électromagnétique en harmoniques sphériques vectorielles

La propagation d'un champ électromagnétique dans un milieu homogène est gouvernée par les équations de Maxwell que nous rappelons ici dans le cas d'une onde électromagnétique plane harmonique et en l'absence de source libres [14] :

$$\nabla \times \mathbf{E} = ikZ_0 \mathbf{H} \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -ik\mathbf{E}/Z_0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (2.4)$$

où  $Z_0$  est l'impédance du vide et vaut  $\sqrt{\mu_0/\epsilon_0}$ . Les champs dépendent du temps et varient comme  $e^{-i\omega t}$ ,  $\omega$  étant la fréquence angulaire de l'onde.

D'une manière générale, une onde électromagnétique s'écrit comme la combinaison linéaire de deux contributions. La première, communément appelée transverse électrique, prend une forme dans laquelle les champs électrique et magnétique s'écrivent :

$$\mathbf{E}_{lm}^{(M)} = Z_0 g_l(kr) \mathbf{L}Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.5)$$

$$\mathbf{H}_{lm}^{(M)} = -\frac{i}{kZ_0} \nabla \times \mathbf{E}_{lm}^{(M)} \quad (2.6)$$

où  $g_l(kr) = A_l^{(1)} h_l^{(1)}(kr) + A_l^{(2)} h_l^{(2)}(kr)$ . Le couple de paramètres  $(l, m)$  définit l'ordre du multipôle magnétique. Les fonctions  $h_l^{(1)}(kr)$  et  $h_l^{(2)}(kr)$  sont les fonctions de Hankel sphériques et sont des combinaisons linéaires des fonctions de Bessel sphériques de première espèce, notée  $j_l(kr)$ , et de deuxième espèce, notée  $y_l(kr)$  :

$$h_l^{(1)}(kr) = j_l(kr) + iy_l(kr) \quad (2.7)$$

$$h_l^{(2)}(kr) = j_l(kr) - iy_l(kr) \quad (2.8)$$

Les fonctions de Hankel décrivent la dépendance radiale des champs électromagnétiques considérés. De même, la seconde contribution est communément appelée transverse magnétique. Les champs électrique et magnétique s'écrivent :

$$\mathbf{H}_{lm}^{(E)} = f_l(kr) \mathbf{L}Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.9)$$

$$\mathbf{E}_{lm}^{(E)} = \frac{iZ_0}{k} \nabla \times \mathbf{H}_{lm}^{(E)} \quad (2.10)$$

où la fonction  $f_l(kr)$  est une fonction radiale identique à la fonction  $g_l(kr)$  et où le couple de paramètre  $(l, m)$  définit cette fois l'ordre du multipôle électrique. Nous pouvons constater que les harmoniques sphériques vectorielles, définies par  $\mathbf{L}Y_{lm}(\theta, \phi)$ , ont un rôle important dans la description des ondes électromagnétiques. Ces harmoniques peuvent encore être écrites sous la forme normalisée suivante :

$$\mathbf{X}_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \mathbf{L}Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.11)$$

ou encore, développée en coordonnées sphériques, selon :

$$\mathbf{X}_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \begin{vmatrix} 0 \\ \frac{mY_{lm}(\theta, \phi)}{\sin \theta} \\ -i \frac{\partial Y_{lm}(\theta, \phi)}{\partial \theta} \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

Finalement, les champs électrique et magnétique s'écrivent, en coordonnées sphériques :

$$\mathbf{H} = \sum_{l,m} \left[ a_E(l, m) f_l(kr) \mathbf{X}_{lm} - \frac{i}{k} a_M(l, m) \nabla \times g_l(kr) \mathbf{X}_{lm} \right] \quad (2.13)$$

$$\mathbf{E} = Z_0 \sum_{l,m} \left[ \frac{i}{k} a_E(l, m) \nabla \times f_l(kr) \mathbf{X}_{lm} + a_M(l, m) g_l(kr) \mathbf{X}_{lm} \right] \quad (2.14)$$

Les coefficients  $a_E(l, m)$  et  $a_M(l, m)$  définissent le poids relatif de chacun des champs multipolaires électriques et magnétiques intervenant dans le champ électromagnétique total. Nous pouvons noter en particulier que les deux multipôles, électrique et magnétique, interviennent chacun pour décrire les deux champs constituant une onde électromagnétique. Cette forme est générale et une onde plane électromagnétique peut donc être développée sur cette base en utilisant ce formalisme.

### 2.2.1.b Développement multipolaire d'une onde plane électromagnétique

Après avoir obtenu la description multipolaire d'une onde électromagnétique quelconque, nous nous intéressons ici au cas particulier d'une onde électromagnétique plane pour laquelle les champs électrique et magnétique sont transverses. Cette étape est nécessaire car l'onde incidente sera par la suite considérée comme une onde plane. L'onde électromagnétique plane est définie dans tout l'espace et doit donc être régulière dans tout celui-ci, au sens mathématique du terme. Seules les fonctions de Bessel sphériques de première espèce doivent ainsi être conservées car les fonctions de Bessel sphériques de deuxième espèce divergent à l'origine. Cette condition est réalisée si l'égalité  $A_l^{(1)} = A_l^{(2)}$  est satisfaite, voir ci-dessus et les équations (2.6) et (2.7). Pour poursuivre le développement vectoriel et tenir compte de la polarisation de l'onde plane incidente, nous choisissons de plus une onde plane polarisée circulairement. Ce choix n'est pas si réducteur puisqu'une onde plane polarisée linéairement est la superposition de deux ondes planes polarisées circulairement gauche et droite. Ainsi, dans le cas d'une onde plane polarisée circulairement et se propageant le long de l'axe z du repère, le champ électrique et l'induction magnétique s'écrivent :

$$\mathbf{E} = (\mathbf{x} \pm i\mathbf{y})e^{ikz} \quad (2.15)$$

$$c\mathbf{B} = \mathbf{z} \times \mathbf{E} \quad (2.16)$$

le signe + (-) correspondant à une polarisation circulaire gauche (droite). De manière développée, nous avons encore :

$$\mathbf{E} = \sum_{l,m} \left[ a_{\pm}(l,m) \nabla \times j_l(kr) \mathbf{X}_{lm} + \frac{i}{k} b_{\pm}(l,m) j_l(kr) \mathbf{X}_{lm} \right] \quad (2.17)$$

$$\mathbf{cB} = \sum_{l,m} \left[ \frac{-i}{k} a_{\pm}(l,m) \nabla \times j_l(kr) \mathbf{X}_{lm} + b_{\pm}(l,m) j_l(kr) \mathbf{X}_{lm} \right] \quad (2.18)$$

Les différents coefficients sont alors obtenus grâce aux relations d'orthogonalité des harmoniques sphériques. Il a été montré que [12] :

$$a_{\pm}(l,m) j_l(kr) = \int \mathbf{X}_{lm}^* \cdot \mathbf{E} d\Omega = \int \frac{(\mathbf{L}_{\mp} Y_{lm})^*}{\sqrt{l(l+1)}} e^{ikz} d\Omega \quad (2.19)$$

L'orthogonalité des harmoniques sphériques conduit ainsi aux expressions suivantes :

$$a_{\pm}(l,m) = i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \delta_{m,\pm 1} \quad (2.20)$$

$$b_{\pm}(l,m) = \mp i^{l+1} \sqrt{4\pi(2l+1)} \delta_{m,\pm 1} \quad (2.21)$$

Ces expressions permettent finalement de réécrire le champ électrique et l'induction magnétique pour l'onde plane incidente sous la forme :

$$\mathbf{E} = \sum_{l=1}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \left[ j_l(kr) \mathbf{X}_{l,\pm 1} \pm \frac{1}{k} \nabla \times j_l(kr) \mathbf{X}_{l,\pm 1} \right] \quad (2.22)$$

$$\mathbf{cB} = \sum_{l=1}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \left[ \mp i j_l(kr) \mathbf{X}_{l,\pm 1} - \frac{1}{k} \nabla \times j_l(kr) \mathbf{X}_{l,\pm 1} \right] \quad (2.23)$$

### 2.2.1.c Conditions de passage et champs internes

La propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu homogène est définie par les équations de Maxwell. Cependant, ces relations doivent être complétées pour décrire le passage d'une onde électromagnétique d'un milieu homogène à un autre. Ces nouvelles relations relient le champ électrique et l'induction magnétique obtenus de chaque côté de l'interface entre les deux milieux. Ainsi, connaissant les propriétés des milieux homogènes concernés, nous pouvons déterminer le champ électrique dans l'un des milieux connaissant l'expression de l'onde plane

dans l'autre. Les relations de passage s'écrivent comme suit dans le cas d'un matériau non-magnétique :

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) = 0 \quad (2.24)$$

$$(\mathbf{D}_2 - \mathbf{D}_1) \cdot \mathbf{n} = \sigma \quad (2.25)$$

$$(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_1) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (2.26)$$

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) = \mathbf{j}_s \quad (2.27)$$

où  $\mathbf{n}$  est le vecteur normal à la surface. Dans ces relations,  $\mathbf{j}_s$  et  $\sigma$  sont respectivement le courant libre de surface et la charge libre de surface. Ces quantités peuvent être considérées comme des sources dans ce problème d'électromagnétisme. La composante tangentielle du champ électrique est donc continue lors du passage à travers l'interface. Par contre, la composante normale du champ électrique ne l'est pas lorsque les deux matériaux possèdent une constante diélectrique différente.

Dans le cas de l'interaction d'une onde électromagnétique plane avec une sphère, trois champs électromagnétiques interviennent : le champ incident, le champ diffusé et le champ interne situé à l'intérieur de la sphère. Les conditions de passage doivent donc être écrites pour les champs contenus dans la sphère et ceux à l'extérieur de celle-ci, définis par la somme des champs incident et diffusé. Elles permettent ainsi d'obtenir les coefficients pondérant la contribution de chaque multipôle aux champs diffusé et interne connaissant le développement multipolaire de l'onde incidente. Ceci est effectivement le cas pour une onde plane, pour laquelle nous avons obtenu le développement multipolaire précédent.

Nous ne donnerons ici que les coefficients correspondant au champ interne car nous nous concentrerons sur le cas de la génération de second harmonique. Il a en effet été montré que les champs électriques à la fréquence fondamentale intervenant dans la création des courants non linéaires dans les métaux nobles et oscillant à la fréquence harmonique sont ceux situés juste à l'interface du côté interne de celle-ci. Ce point sera discuté plus particulièrement dans le chapitre dédié à l'étude de l'origine de la réponse non linéaire de second harmonique. Les coefficients pondérant la contribution de chacun des multipôles du champ interne s'écrivent donc [15] :



$$\frac{a_{(l,m)}^{\text{int}}}{a_{(l,m)}^{\text{inc}}} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon} \frac{j_l(kr) \frac{\partial}{\partial r} [rh_l^{(1)}(kr)] - h_l^{(1)}(kr) \frac{\partial}{\partial r} [rj_l(kr)]}{\varepsilon_1 j_l(k_1 r) \frac{\partial}{\partial r} [rh_l^{(1)}(kr)] - \varepsilon h_l^{(1)}(kr) \frac{\partial}{\partial r} [rj_l(k_1 r)]} \Bigg|_{r=a} \quad (2.28)$$

$$\frac{b_{(l,m)}^{\text{int}}}{b_{(l,m)}^{\text{inc}}} = \frac{j_l(kr) \frac{\partial}{\partial r} [rh_l^{(1)}(kr)] - h_l^{(1)}(kr) \frac{\partial}{\partial r} [rj_l(kr)]}{j_l(k_1 r) \frac{\partial}{\partial r} [rh_l^{(1)}(kr)] - h_l^{(1)}(kr) \frac{\partial}{\partial r} [rj_l(k_1 r)]} \Bigg|_{r=a} \quad (2.29)$$

où  $a$  est le rayon de la sphère,  $k = \frac{n\omega}{c}$  est la norme du vecteur d'onde dans le vide et  $k_1 = \frac{n_1\omega}{c}$  dans la sphère,  $n_1$  étant l'indice optique complexe de la sphère.  $\varepsilon$  et  $\varepsilon_1$  sont, respectivement, les constantes diélectriques de la matrice et de la sphère. Pour satisfaire les relations de passage pour une onde plane, seuls les coefficients pour lesquels  $m = \pm 1$  doivent être non nuls. En effet, seuls ces coefficients  $m = \pm 1$  interviennent dans le développement multipolaire de l'onde plane incidente polarisée circulairement ( $m = +1$  et  $-1$  pour les ondes circulaires droite et gauche respectivement).

## 2.2.2 Théorie de Mie étendue au cas de la génération de second harmonique

Le but de cette partie est de montrer quels sont les modes qui contribuent à la génération de second harmonique dans le cas d'une sphère parfaite. Dans ce chapitre, on associe la source non linéaire considérée à un courant à la fréquence harmonique perpendiculaire à la surface et excité par un champ électrique fondamental lui aussi perpendiculaire à l'interface. Cette source est connue pour dominer la réponse de second harmonique dans le cas des métaux massifs même si d'autres sources doivent être considérées pour décrire correctement et complètement la génération de second harmonique dans les nanoparticules métalliques. Cette discussion sera réalisée au cours du chapitre suivant. Néanmoins, ce choix simplifie considérablement les calculs analytiques et permet de dégager les idées générales comme les règles de symétrie. Dans cette approximation, la polarisation non linéaire à la fréquence harmonique s'écrit [16] :

$$P_{surf,\perp}(\mathbf{r}, 2\omega) = \chi_{\perp\perp\perp} E_{\perp}(\mathbf{r}, \omega) E_{\perp}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.30)$$

où  $\perp$  indique la composante normale à l'interface. Cette polarisation non linéaire peut être projetée sur la base des fonctions harmoniques sphériques :

$$P_{surf,\perp}(\mathbf{r}, 2\omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{l,m} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.31)$$

$$C_{l,m} = \int d\Omega Y_{l,m}^*(\theta, \phi) P_{surf,n}(\mathbf{r}, 2\omega) = \chi_{\perp\perp\perp} \int d\Omega Y_{l,m}^*(\theta, \phi) E_{\perp}(\mathbf{r}, \omega) E_{\perp}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.32)$$

Nous obtenons alors, après l'introduction de l'expression du champ électrique à la fréquence fondamentale obtenue précédemment :

$$C_{l,m} = \chi_{\perp\perp\perp} \sum_{l_1, m_1 = \pm 1} \sum_{l_2, m_2 = \pm 1} \sqrt{l_1(l_1+1)l_2(l_2+1)} \frac{a_{(l_1, m_1)}^{\text{int}} a_{(l_2, m_2)}^{\text{int}} j_{l_1}(k_1 a) j_{l_2}(k_1 a)}{(k_1 a)^2} \int d\Omega Y_{l,m}^* Y_{l_1, m_1} Y_{l_2, m_2} \quad (2.33)$$

Les coefficients  $C_{l,m}$  sont non nuls seulement si l'intégrale  $\int d\Omega Y_{l,m}^* Y_{l_1, m_1} Y_{l_2, m_2}$  ne l'est pas non plus, ce qui introduit des règles de sélection liées aux propriétés des fonctions harmoniques sphériques [17] :

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2 \quad (2.34)$$

$$l + l_1 + l_2 \text{ pair} \quad (2.35)$$

$$m = m_1 + m_2 \quad (2.36)$$

Il s'en suit que  $m$  ne peut être égal qu'à 0,  $\pm 2$  car, comme nous l'avons vu dans le cas d'une onde plane,  $m_1$  et  $m_2$  ne peuvent prendre que les valeurs  $\pm 1$ . Ceci est important car le nombre de modes intervenant dans le processus de génération de second harmonique par une sphère est ainsi limité, ce qui les rend plus facilement identifiables. De plus, considérant le terme de surface

$\chi_{\perp\perp\perp}$ , seuls les modes transverses magnétiques pourront être excités. Les champs à la fréquence de second harmonique s'écrivent :

$$\mathbf{E}_{\text{sca}}(2\omega) = \sum_{l,m} \left[ \frac{A_{E,\text{sca}}^{l,m}(2\omega)}{K(2\omega)} (l,m) \nabla \times h_l(Kr) \mathbf{X}_{lm} \right] \quad (2.37)$$

$$\mathbf{E}_{\text{int}}(2\omega) = \sum_{l,m} \left[ \frac{A_{E,\text{int}}^{l,m}(2\omega)}{K_1(2\omega)} (l,m) \nabla \times j_l(K_1 r) \mathbf{X}_{lm} \right] \quad (2.38)$$

Les composantes du champ électrique diffusé oscillant à la fréquence harmonique sont obtenues en appliquant les conditions de passage aux champs harmoniques interne et externe. Ces relations de passage ne sont pas les mêmes que pour le champ électrique fondamental car il faut tenir compte de la présence d'une feuille de polarisation non linéaire, source des champs à la fréquence harmonique [18]. Il est d'usage de placer cette feuille de polarisation à l'interface, juste à l'extérieur du métal [19]. Nous soulignons ici que le mot « feuille » est employé pour souligner le caractère localisé de la polarisation non linéaire selon la composante radiale. On obtient finalement les coefficients décrivant l'onde diffusée à la fréquence de second harmonique en remplaçant les champs électriques par leurs développements multipolaires :

$$A_{E,\text{sca}}^{l,m}(2\omega) = \frac{i \frac{\varepsilon_1 4\pi}{\varepsilon} K \sqrt{l(l+1)} j_l(K_1 r) C_{l,m}^n}{\varepsilon_1 j_l(K_1 r) \frac{d}{dr} [r h_l(Kr)] - \varepsilon h_l(Kr) \times \frac{d}{dr} [r j_l(K_1 r)]} \Bigg|_{r=a} \quad (2.39)$$

où toutes les grandeurs dispersives sont évaluées à la fréquence  $2\omega$ .

Pour mettre en évidence la contribution octupolaire, nous utiliserons la théorie de Mie étendue au cas de la génération de second harmonique de manière qualitative seulement, pour une interprétation plus simple et plus claire des résultats expérimentaux. En remplaçant les harmoniques sphériques vectorielles par leur expression, le champ électrique émis à la fréquence de second harmonique peut être réécrit comme suit :

$$E^0(2\omega) = \sum_{l=1}^3 B_{l,0}^0 \frac{\partial P_l^0(\cos \theta)}{\partial \theta} + B_{l,2}^0 \frac{\partial P_l^2(\cos \theta)}{\partial \theta} \cos(2\varphi) \quad (2.40)$$

$$E^\varphi(2\omega) = \sum_{l=1}^3 B_{l,2}^\varphi \frac{P_l^2(\cos \theta)}{\sin \theta} \sin(2\varphi) \quad (2.41)$$

où  $P_l^m(\cos \theta)$  est le polynôme de Legendre d'ordre  $(l, m)$ . Cette forme standard permet de découpler la dépendance angulaire en  $\theta$  et celle en  $\phi$ . Les différents coefficients  $B_{l,m}^0$  et  $B_{l,m}^\phi$  pondèrent la contribution de chacun des multipôles du champ émis et sont liés aux coefficients  $A_{E,sca}^{l,m}(2\omega)$ .

Ayant obtenu le développement multipolaire de l'onde diffusée à la fréquence harmonique par une sphère excitée par une onde incidente plane à la fréquence fondamentale, nous discutons dans la prochaine partie les divers modes intervenant en relation avec leurs propriétés de symétrie.

### 2.2.3 Propriétés de symétrie des modes d'émission

L'expression du champ électrique à la fréquence harmonique a été obtenue en fonction des coordonnées angulaires de la direction sous laquelle il est observé, ce qui, expérimentalement, correspond à la position du détecteur. Toutefois, au cours des expériences décrites dans ce chapitre, ce n'est pas la position du détecteur de photons qui tourne autour du faisceau incident mais bien la polarisation de l'onde incidente. Néanmoins, il est facile de voir que le cas où la polarisation incidente est fixée, le détecteur tournant autour de l'axe  $z$  (sa position étant définie par l'angle  $\phi$ ) est équivalent au cas où le détecteur est fixe et où la polarisation incidente tourne, avec un angle  $\gamma$  par rapport à la normale au plan de diffusion. Les deux angles ainsi définis sont reliés par la relation simple :

$$\gamma = \varphi + \frac{\pi}{2} \quad (2.42)$$

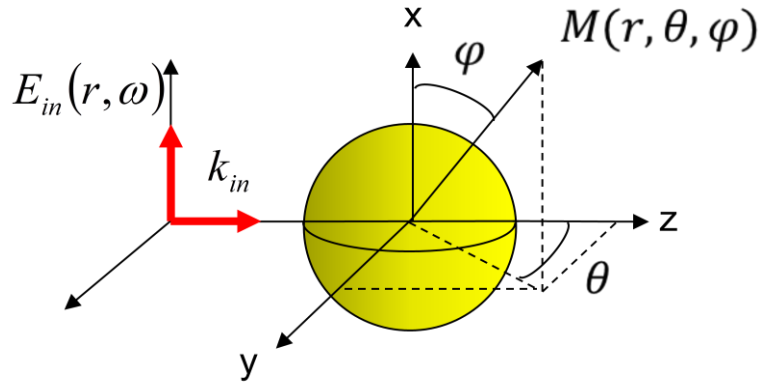


Figure 2.1 : Schéma représentant les coordonnées utilisées par la suite.

Pour une comparaison directe avec l'expérience, nous avons exprimé les composantes du champ électrique incident en fonction de l'angle de la polarisation incidente. Les différents modes contribuant à la génération de second harmonique sont donc maintenant discutés jusqu'au mode octupolaire. Deux configurations expérimentales importantes sont plus particulièrement discutées. La première correspond au cas où l'onde à la fréquence harmonique est collectée en transmission, ce qui peut être le cas en microscopie confocale. La seconde correspond au cas où l'onde diffusée à la fréquence harmonique est collectée à angle droit par rapport au faisceau incident, ce qui est généralement le cas pour la diffusion hyper Rayleigh. De plus, les plans de symétrie et d'antisymétrie sont introduits pour chacun des modes, permettant ainsi une meilleure compréhension de leur contribution. En effet, il est bien connu que tout champ électrique est parallèle au plan de symétrie et perpendiculaire au plan d'antisymétrie.

### 2.2.3.a Propriétés du mode dipolaire

La contribution dipolaire s'obtient en introduisant les polynômes de Legendre d'ordre  $l=1$  dans les équations (2.40) et (2.41). Il est immédiat alors d'observer que l'équation (2.41) s'annule car il est impossible d'avoir  $m=2$  lorsque  $l=1$ . Nous obtenons ainsi :

$$E_{l=1}^0(2\omega) = -B_{1,0}^0 \sin \theta \quad (2.43)$$

Cette équation décrit un moment dipolaire orienté parallèlement au faisceau incident comme représenté Figure 2.2. Sa contribution à la réponse harmonique en transmission est donc nulle ( $\theta=0$ ) mais maximale pour une collection réalisée à angle droit ( $\theta=\pi/2$ ). Aucun signal de second harmonique n'est ainsi émis vers l'avant car les plans  $(O,x,z)$  et  $(O,y,z)$  sont tous les deux des plans de symétrie et le seul vecteur appartenant à ces deux plans orthogonaux est le vecteur nul. En revanche, le plan  $(O,x,y)$  est un plan d'antisymétrie et le champ émis est donc perpendiculaire à celui-ci, comme attendu pour le champ électrique émis par un dipôle. De plus, le moment dipolaire ne dépend pas de l'angle de polarisation incidente comme le montre l'équation (2.41).

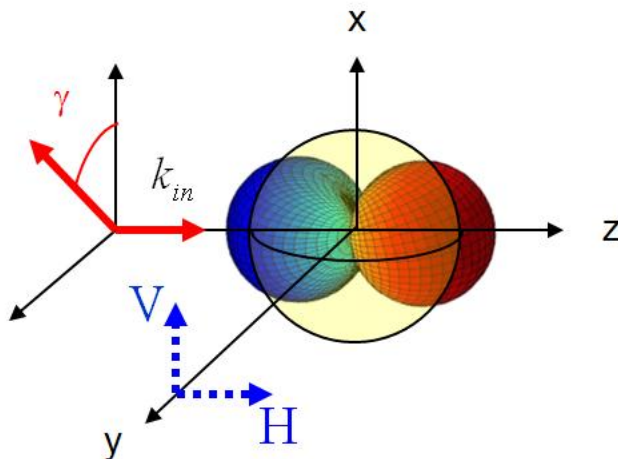


Figure 2.2 : Schéma du mode dipolaire ( $l=1, m=0$ ) contribuant à la génération de second harmonique dans le cas d'une sphère.

La réponse linéaire des nanoparticules métalliques de petites tailles est dominée par une interaction de type dipolaire correspondant à l'oscillation collective des électrons de conduction sous l'effet du champ électrique incident. Dans ce cas, le moment dipolaire est orienté le long de la polarisation incidente. Ce n'est plus le cas dans la génération de second harmonique. L'origine physique du mode dipolaire diffère donc dans les deux cas, menant à cette différence d'orientation.

### 2.2.3.b Propriétés du mode quadripolaire

La contribution quadripolaire est liée aux polynômes de Legendre d'ordre  $l=2$ . Dans ce cas,  $m$  peut être égal à  $\pm 2$  et le champ électrique dû à la contribution quadripolaire possède, a priori, deux composantes :

$$E_{l=2}^{\theta}(2\omega) = -3B_{2,0}^{\theta} \sin \theta \cos \theta - 6B_{2,2}^{\theta} \sin \theta \cos \theta \cos(2\gamma) \quad (2.44)$$

$$E_{l=2}^{\phi}(2\omega) = 3B_{2,2}^{\phi} \sin \theta \sin(2\gamma) \quad (2.45)$$

Les deux termes de l'équation (2.44) étant proportionnels au produit  $\sin \theta \cos \theta$ , le champ  $E_{l=2}^{\theta}(2\omega)$  est nul quand  $\theta=0$  ou  $\theta=\pi/2$  contrairement au champ  $E_{l=2}^{\phi}(2\omega)$  qui n'est pas nul pour une émission selon l'axe  $y$ .

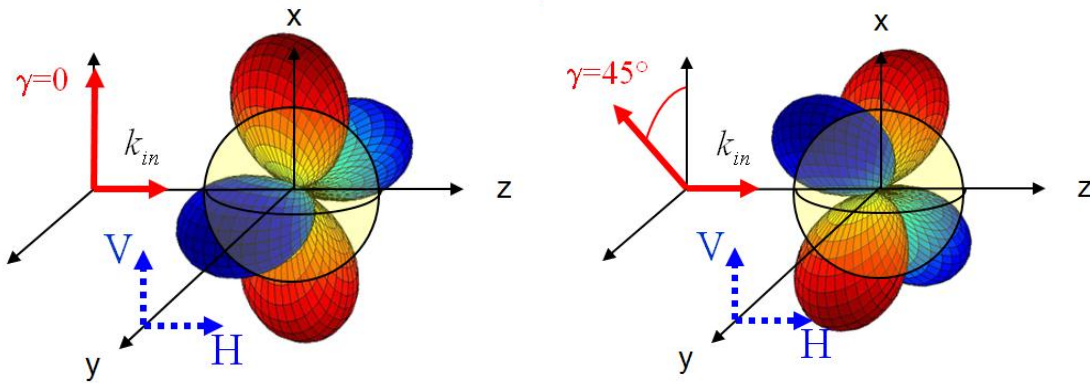


Figure 2.3: Schéma du mode quadripolaire ( $l=2, m=2$ ) contribuant à la génération de second harmonique dans le cas d'une sphère.

Selon J. Dadap *et al.* [6,7], le moment quadripolaire et le champ électrique émis correspondant s'écrivent :

$$\mathbf{Q}(\mathbf{k}_{2\omega}) = q_0 \left[ (\mathbf{k}_{2\omega} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_0) \boldsymbol{\epsilon}_0 - \frac{1}{3} (\boldsymbol{\epsilon}_0 \cdot \boldsymbol{\epsilon}_0) \mathbf{k}_{2\omega} \right] \quad (2.46)$$

$$E_Q(2\omega) = E_0(2\omega) (\mathbf{k}_{2\omega} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_0) (\mathbf{k}_{2\omega} \times \boldsymbol{\epsilon}_0) \times \mathbf{k}_{2\omega} \quad (2.47)$$

où  $\boldsymbol{\epsilon}_0$  est le vecteur représentant la polarisation incidente et  $\mathbf{k}_{2\omega}$  le vecteur d'onde harmonique. Seul le premier terme de l'expression (2.46) contribue à la réponse en champ lointain. On peut noter de plus que, contrairement au cas dipolaire, le moment quadripolaire tourne avec la polarisation incidente et par conséquent le champ émis selon l'axe  $y$  s'annule quand l'onde incidente est polarisée horizontalement ou verticalement. Une fois de plus, ceci peut s'expliquer grâce aux plans de symétrie et d'antisymétrie. Lorsque l'onde incidente est polarisée horizontalement ou verticalement, les plans  $(O,x,y)$  et  $(O,y,z)$  sont des plans de symétrie et le champ émis selon l'axe  $y$  est nul. Par contre, lorsque l'angle de polarisation est égal à  $\pi/2$ , le plan  $(O,y,z)$  devient plan d'antisymétrie et un champ polarisé perpendiculairement à ce plan est émis selon l'axe  $y$ .

### 2.2.3.c Propriétés du mode octupolaire

La contribution octupolaire est liée aux polynômes de Legendre d'ordre  $l=3$ . Même dans ce cas,  $m$  ne peut pas être supérieur à 2 parce que le champ fondamental est développé sur les harmoniques sphériques vectorielles  $m=\pm 1$ , comme indiqué par les relations (2.22) et (2.23). Le champ électrique émis par la contribution octupolaire s'écrit donc :

$$E_{l=3}^\theta(2\omega) = \left[ \frac{3 \sin \theta}{2} - \frac{15}{2} \cos^2 \theta \sin \theta \right] B_{3,0}^\theta + \left[ -3 \sin^3 \theta + 30 \sin \theta \cos^2 \theta \right] \cos(2\gamma) B_{3,2}^\theta \quad (2.48)$$

$$E_{l=3}^\phi(2\omega) = 15 B_{3,2}^\phi \sin \theta \cos \theta \sin(2\gamma) \quad (2.49)$$



Comme dans le cas des contributions dipolaire et quadripolaire, les plans de symétrie et d'antisymétrie jouent un rôle important dans la structure du champ électrique harmonique émis. Le premier mode octupolaire, correspondant à  $m=0$ , possède les mêmes propriétés de symétrie que le mode dipolaire : deux plans de symétrie,  $(O,x,z)$  et  $(O,y,z)$ , et un plan d'antisymétrie  $(O,x,y)$ . Tout comme le mode dipolaire discuté précédemment, le mode  $(l=3, m=0)$  est invisible en transmission et sa contribution est maximale pour une détection réalisée à angle droit. Son amplitude est de plus indépendante de l'angle de polarisation incidente  $\gamma$ . Le mode  $(l=3, m=2)$  possède également un plan d'antisymétrie, le plan  $(O,x,y)$ , et le champ émis selon l'axe  $y$  est polarisé dans le plan de diffusion.

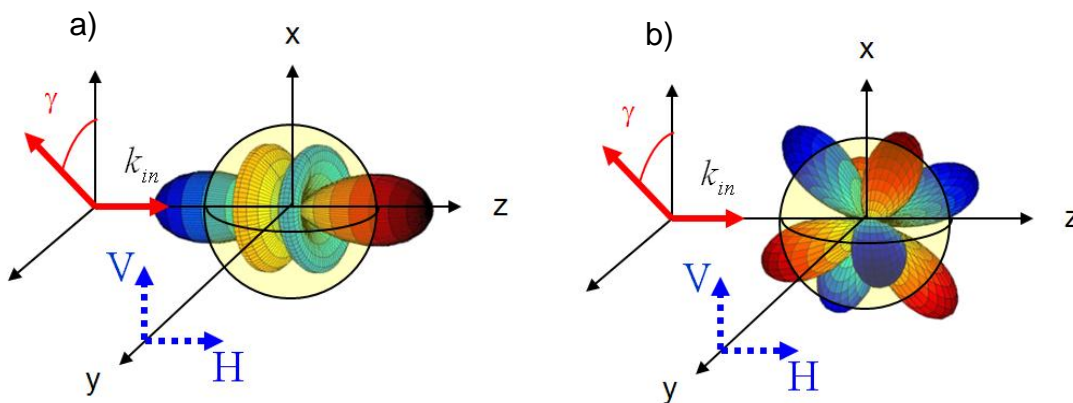


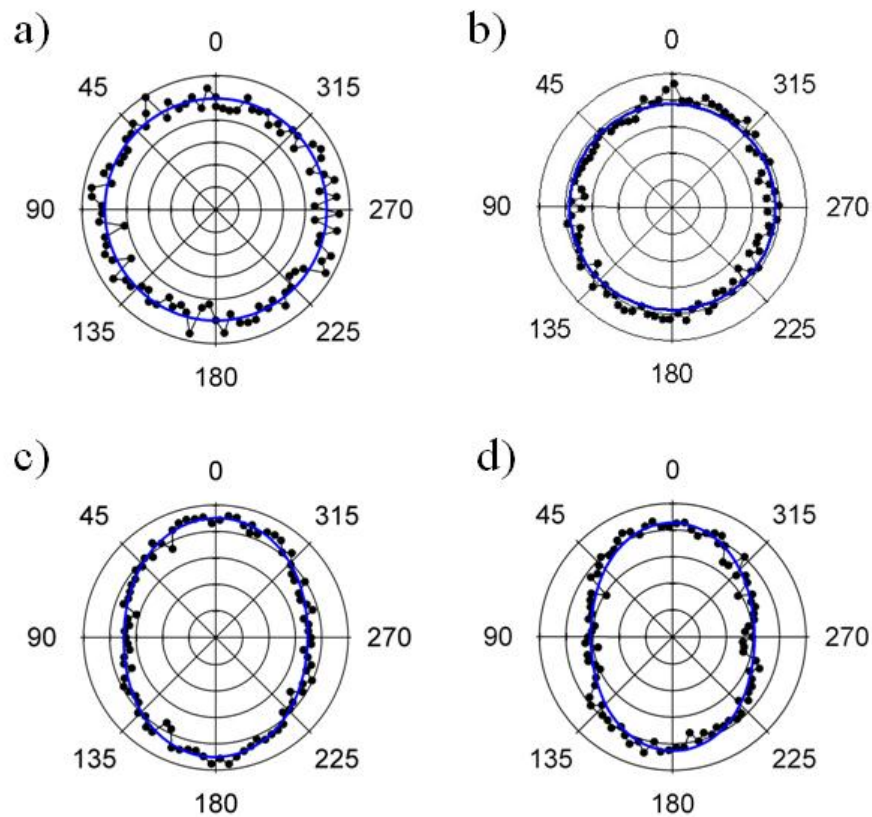
Figure 2.4 : Schéma des modes octupolaires  $(l=3, m=0)$  et  $(l=3, m=2)$  contribuant à la génération de second harmonique dans le cas d'une sphère.

## 2.3 Mise en évidence de la contribution octupolaire

### 2.3.1 Résultats expérimentaux

L'intensité de second harmonique a été enregistrée en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidente pour une onde de second harmonique polarisée dans le plan de diffusion (polarisation notée H). Cette mesure a été effectuée pour des nanoparticules d'or de diamètre 20 nm, 40 nm, 80 nm et 100 nm de diamètre (BBI, distribution de taille :  $\pm 8\%$ ). Au cours de cette

étude, la longueur d'onde du laser était de 780 nm correspondant au maximum de puissance de l'oscillateur femtoseconde. Les courbes ainsi obtenues sont représentées sur la Figure 2.5 Nous observons que l'intensité de second harmonique est indépendante de l'angle de la polarisation incidente dans le cas des nanoparticules de plus petit diamètre (20 nm et 50 nm en particulier). Ceci est en accord avec les prédictions théoriques dans la limite des petites tailles qui prédisent que seule la contribution de type dipolaire sera observée pour ces particules et dans cette configuration géométrique à angle droit. Dans le cas des nanoparticules de plus grandes tailles (80 nm et 100 nm), l'intensité de second harmonique dépend cette fois de l'angle de polarisation incidente. Elle est maximale quand la polarisation incidente est perpendiculaire au plan de diffusion et minimale quand la polarisation incidente est contenue dans ce plan.



*Figure 2.5 : Intensité de second harmonique en fonction de la polarisation incidente et pour une onde de second harmonique polarisée dans le plan de diffusion pour des nanoparticules d'or de diamètre 20 nm (a), 50 nm (b), 80 nm (c) et 100 nm (d).*

Toutes les courbes peuvent être parfaitement ajustées par la fonction :

$$I_{HRS}^H(\gamma) = a_H \cos^4 \gamma + b_H \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma + c_H \sin^4 \gamma \quad (2.50)$$

où  $a_H$ ,  $b_H$  et  $c_H$  sont des paramètres réels et  $\gamma$  est l'angle de polarisation. Dans le but de pondérer l'écart au cas où l'intensité est indépendante de la polarisation incidente, le paramètre suivant est introduit :

$$\zeta^H = \frac{a_H - c_H}{a_H + c_H} \quad (2.51)$$

Si l'intensité mesurée est constante,  $a_H$  et  $c_H$  sont égaux et le paramètre  $\zeta^H$  est nul. L'évolution de ce paramètre est représentée sur la Figure 2.6. Nous observons que celui-ci est pratiquement nul pour des tailles de nanoparticules inférieures à 50 nm et qu'il augmente jusqu'à la valeur de 0.17 dans le cas de nanoparticules de 100 nm. La partie suivante de ce chapitre est consacrée à l'interprétation de ces résultats expérimentaux par la théorie de Mie étendue au cas de la génération de second harmonique.

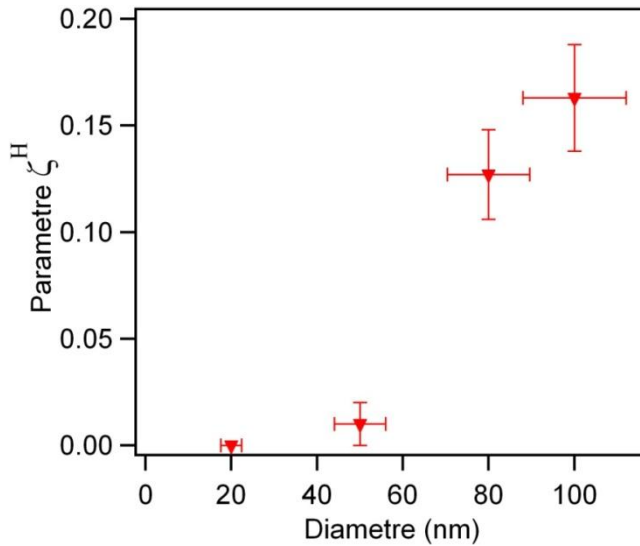


Figure 2.6 : Evolution du paramètre  $\zeta^H$  en fonction du diamètre des nanoparticules étudiées.

### 2.3.2 Interprétation

Les expressions générales des différents modes du champ électrique émis à la fréquence harmonique ont été données ci-dessus. Ces expressions peuvent être réécrites en tenant compte de la géométrie expérimentale, à savoir une détection réalisée selon l'axe  $y$  et une polarisation de l'onde harmonique selon l'axe  $z$ . Dans cette configuration, l'angle azimutal est égal à  $\pi/2$  et seule la composante du champ électrique  $E^0(2\omega)$  est observée. Nous la noterons  $E^H(2\omega)$ . En utilisant les équations (2.43), (2.48) et (2.49), nous obtenons pour les différents modes :

$$E_{l=1}^H(2\omega) = \alpha \quad (2.52)$$

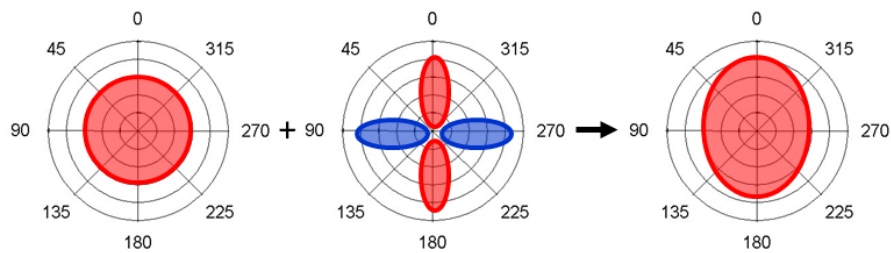
$$E_{l=2}^H(2\omega) = 0 \quad (2.53)$$

$$E_{l=3}^H(2\omega) = \kappa + \eta \cos(2\gamma) \quad (2.54)$$

où  $\alpha$ ,  $\kappa$  and  $\eta$  sont des fonctions dépendantes du diamètre des nanoparticules ainsi que de la constante diélectrique de l'or aux fréquences fondamentale et harmonique. Ces équations montrent que, en conservant uniquement les ordres les plus bas, seule la contribution octupolaire induit une variation de l'amplitude du champ électrique émis lorsque l'angle de polarisation de l'onde incidente change. Nous pouvons également noter que le terme quadripolaire n'intervient pas dans cette configuration. L'intensité de second harmonique collectée est indépendante de l'angle de polarisation dans le cas des nanoparticules de petites tailles et la dépendance angulaire doit donc être supprimée. Dans ce cas,  $\eta$  est égal à zéro. L'influence de la polarisation incidente sur l'intensité harmonique augmente ensuite avec la taille des nanoparticules comme montré par l'évolution du paramètre  $\zeta^H$ . La contribution du terme octupolaire, le seul qui possède une dépendance avec l'angle de polarisation incidente, augmente donc plus rapidement avec la taille des nanoparticules que la contribution dipolaire. Considérant les ordres les plus bas et négligeant toute résonance, le champ électrique octupolaire varie comme  $a^5$  avec le rayon des nanoparticules alors que le champ électrique dipolaire varie comme  $a^3$ .

L'amplitude du champ électrique émis par la contribution dipolaire est indépendante de l'angle de la polarisation incidente alors que la phase du champ électrique émis par la contribution octupolaire oscille quand la polarisation incidente est tournée. Dans le cas d'une polarisation

incidente verticale, les champs électriques émis par les contributions dipolaire et octupolaire sont en phase ce qui conduit à des interférences constructives, Figure 2.7. Par contre, dans le cas d'une polarisation incidente horizontale, les champs électriques émis par les contributions dipolaire et octupolaire sont en opposition de phase ce qui mène à des interférences destructives. Il est par conséquent naturel que le paramètre  $\zeta^H = (I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min})$  puisse être interprété comme un contraste d'interférence entre les termes dipolaire et octupolaire sélectionnés par la configuration expérimentale.



*Figure 2.7 : schéma de l'interférence entre les amplitudes des champs dipolaire et octupolaire*

## 2.4 Comparaison entre expérience et simulation

Dans le but d'obtenir des informations supplémentaires, des simulations numériques réalisées par la méthode des éléments finis ont été réalisées pour des nanoparticules de différents diamètres. A titre d'exemple, la distribution spatiale de l'amplitude du champ électrique en champ proche aux fréquences fondamentale et harmonique est représentée sur la Figure 2.8 dans le cas de nanoparticules de 50 nm et 100 nm de diamètre. A la fréquence fondamentale, nous pouvons noter que les effets retardés sont faibles, la réponse linéaire étant dominée par la contribution dipolaire pour les deux tailles de nanoparticules considérées. Au contraire, dans le cas du champ proche à la fréquence harmonique, l'asymétrie de la distribution du champ électrique augmente avec la taille des nanoparticules. Le champ lointain a été ensuite calculé pour une géométrie identique à celle utilisée expérimentalement, permettant une comparaison directe avec l'expérience. Le résultat est représenté sur la Figure 2.9. L'intensité à la fréquence harmonique

est indépendante de la polarisation incidente dans le cas des nanoparticules de 20 nm et 50 nm de diamètre mais varie avec celle-ci dans le cas des nanoparticules de plus grande taille, en accord avec les résultats expérimentaux discutés précédemment. Les courbes ainsi calculées sont également parfaitement ajustées par l'équation (2.50) ce qui permet de déterminer le contraste d'interférence entre les termes dipolaire et octupolaire  $\zeta^H$  et de le comparer avec les valeurs obtenues expérimentalement. Le paramètre  $\zeta^H$  obtenu expérimentalement et par simulation est représenté sur la Figure 2.9. Celle-ci montre un excellent accord entre les deux. Dans le but d'extraire la dépendance du contraste d'interférence entre les termes dipolaire et octupolaire, la variation du paramètre  $\zeta^H$  avec la taille des nanoparticules a été ajustée par la fonction suivante :

$$y(d) = A.a^p \quad (2.55)$$

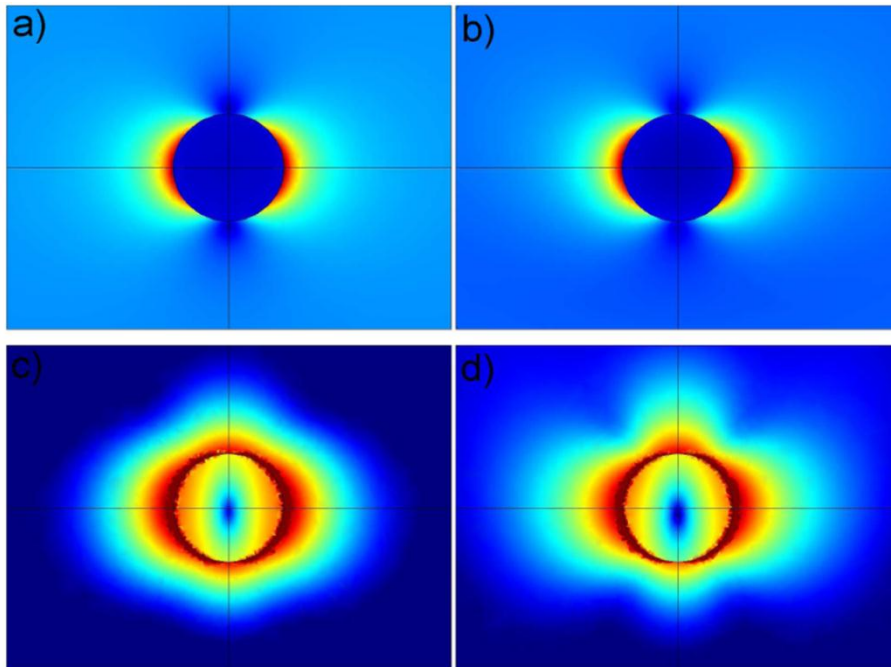
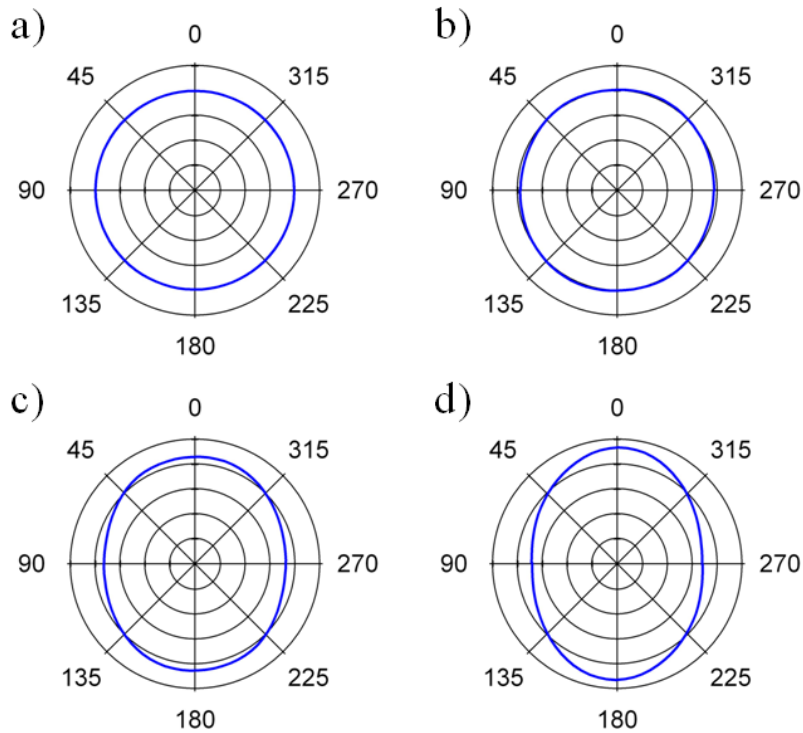


Figure 2.8 : Distribution du champ électrique aux fréquences fondamentale et harmonique dans le cas de nanoparticules d'or de diamètre 50 nm (a-c) et 100 nm (b-d).

où  $A$  et  $p$  sont des paramètres d'ajustement et où  $a$  est le rayon des nanoparticules. Le résultat est représenté sur la Figure 2.9. Nous observons que le paramètre  $\zeta^H$  varie selon une loi du rayon des nanoparticules au cube puisque la valeur  $p = 3.01 \pm 0.02$  est obtenu par ajustement. En considérant un développement asymptotique pour les petits arguments des fonctions de Bessel et de Hankel, nous trouvons que l'intensité correspondant au mode dipolaire varie comme  $a^6$  alors que celle correspondant au mode octupolaire varie comme  $a^{10}$ . La différence entre cette prédiction théorique et les observations expérimentales provient vraisemblablement des effets de résonances qui perturbent l'évolution du poids relatif des différents multipôles avec la taille des nanoparticules.



*Figure 2.9 : Intensité de second harmonique calculée par la méthode des éléments finis en fonction de la polarisation incidente et pour une onde de second harmonique polarisée dans le plan de diffusion pour des nanoparticules d'or de diamètre 20 nm (a), 50 nm (b), 80 nm (c) et 100 nm (d).*

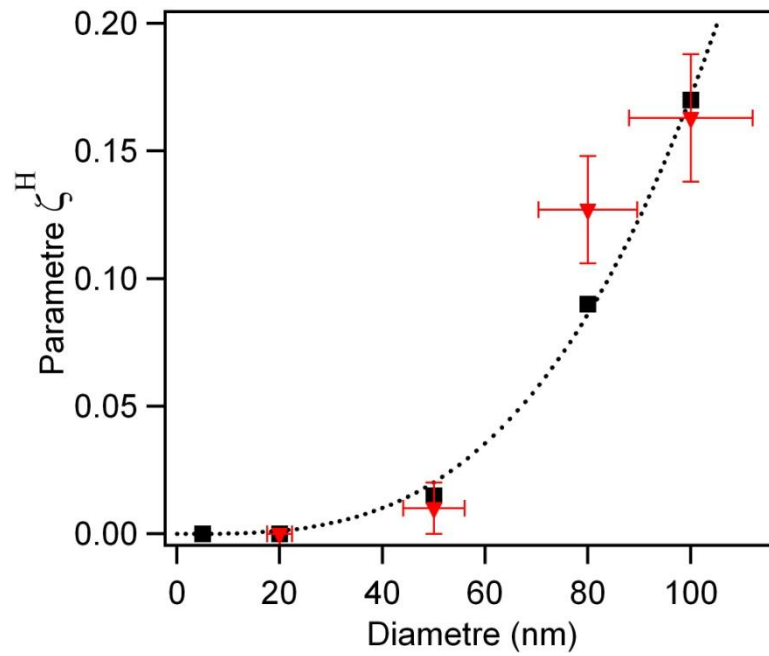


Figure 2.10 : Evolution du contraste d'interférence entre les termes dipolaire et octupolaire  $\zeta^H$ , en fonction du diamètre des nanoparticules étudiées expérimentalement (triangle) et par simulations considérant la contribution  $\chi_{nnn}$  (carré)



## 2.5 Conclusions

Au cours de ce chapitre, la théorie de Mie étendue au cas de la génération de second harmonique a été abordée, en lien étroit avec les résultats expérimentaux. Partant du développement multipolaire de l'onde plane, le champ électrique interne oscillant à la fréquence fondamentale a été obtenu permettant le calcul de la polarisation non linéaire  $P(2\omega)$ , source du champ électrique oscillant à la fréquence harmonique. Les différents modes décrivant cette réponse ont ensuite été discutés, particulièrement dans le cas de deux configurations expérimentales importantes, la première selon une détection réalisée perpendiculairement à la direction incidente, cas de la diffusion hyper-Rayleigh, et la seconde selon une détection réalisée en transmission, cas de certains montages de microscopie confocale. Cette comparaison met alors en évidence l'intérêt de la diffusion hyper Rayleigh pour analyser le rôle de chacun des modes multipolaires dans la génération de second harmonique par une sphère. En effet, nous avons montré que les modes pairs et impairs peuvent être facilement séparés car dans un cas le champ électrique est perpendiculaire au plan de diffusion et dans l'autre contenu dans ce plan. Ce découplage nécessite toutefois un alignement précis du montage expérimental pour être observable car les modes ne sont découplés que dans une seule direction bien définie.

Ces connaissances ont été mises à profit pour mettre en évidence la contribution du mode octupolaire, qui n'avait jamais été observé avant cette étude. L'observation du mode octupolaire est rendue possible par son interférence avec le terme dipolaire et a été analysée en fonction de la taille des nanoparticules. Ces résultats constituent la pierre angulaire des travaux présentés dans la suite de ce manuscrit. La détermination de l'origine de la génération de second harmonique dans les nanoparticules métalliques et l'observation de profils de Fano non linéaires sont en effet rendues possibles par les interférences entre champs électriques dipolaire et octupolaire intervenant dans une direction d'émission particulière.

## 2.6 Bibliographie

- [1] G. Mie, *Ann. Phys. (Leipzig)* **1908**, 25, 377.
- [2] Aden, A. L.; Kerker, M. *J. App. Phys.* **1951**, 22, 1242.
- [3] Mackowski, D. W. *J. Opt. Soc. Am. A* **1994**, 11, 2851.
- [4] Chen, R.-L.; Liu, X.-X.; Chang, C.-C. *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 016609.
- [5] Fuller, K. A. *App. Opt.* **1991**, 33, 4716.
- [6] Dadap, J. I.; Shan, J.; Eisenthal, K. B.; Heinz, T. F. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4045.
- [7] Dadap, J. I.; Shan, J.; Heinz, T. F. *J. Opt. Soc. Am. B* **2004**, 21, 1328-1347.
- [8] Östling, D.; Stampfli, P.; Benneman, K. H. *Z. Phys. D* **1993**, 28, 169.
- [9] Pavlyukh, Y.; Hubner, W. *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 245434.
- [10] Kasparian, J.; Krämer, B.; Dewitz, J.; Vajda, S.; Rairoux, P.; Vezin, B.; Boutou, V. ; Leisner, T. ; Hübner, W.; Wolf, J.-P.; Wöste, L.; Bennemann, K. P. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 2952.
- [11] de Beer, A.G.F.; Roke, S. *Phys. Rev. B* **2009**, 155420.
- [12] Nappa, J.; Revillod, G.; Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Jonin, C.; Brevet, P. F. *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 165407.
- [13] Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Bachelier, G.; Jonin, C.; Brevet, P. F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 9044-9048.
- [14] Jackson, J. D., *Classical Electrodynamics* (2<sup>nd</sup> ed.), Wiley, New York **1975**.
- [15] Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, **1983**.
- [16] Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*, Academic Press, New York, **1992**.

[17] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F. *Mécanique Quantique*, Hermann, Paris **1973**.

[18] Heinz, T. F. in *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, Elsevier, Amsterdam, **1991**, 353-415.

[19] Sipe, J. E.; So, V.C.; Fukui, M.; Stegeman, G. I. *Phys. Rev. B* **1980**, 21, 4389.





# Chapitre III : Origine du processus de génération de second harmonique dans les nanoparticules d'or : discrimination entre les contributions de surface et de volume

## 3.1 Introduction

Le problème de la génération de second harmonique dans les métaux a été traité dans une abondante littérature [1-6], ceci depuis la première observation d'une onde de second harmonique générée par une surface métallique irradiée par un laser. Il était bien connu alors que la génération de second harmonique ne pouvait avoir lieu dans les milieux centrosymétriques dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. Cependant, plusieurs mécanismes physiques pouvant expliquer la génération de second harmonique à une interface métallique ont été mis en évidence depuis [7-9]. Ces mécanismes se classent en deux groupes : les termes dits de surface et ceux dits de volume. En effet, la centrosymétrie est brisée à l'interface entre deux milieux centrosymétriques ce qui permet la génération de second harmonique à la surface. Il est de même possible de considérer des termes de volume si l'on dépasse l'approximation dipolaire électrique. La discrimination entre ces différentes origines n'est pas triviale mais elle reste nécessaire pour déterminer quelles informations apportent la génération de second harmonique comme outil de sonde des nanostructures métalliques. Il a été montré que les sources de volume et de surface ne peuvent être complètement séparées dans le cas d'une surface plane irradiée par un seul faisceau laser, même par une étude réalisée pour différentes polarisations fondamentale et harmonique. Néanmoins, une étude récente effectuée par le groupe du Professeur M. Kauranen a montré, grâce à une configuration expérimentale utilisant deux faisceaux incidents non colinéaires, que la génération de second harmonique dans un film d'or d'épaisseur nanométrique est dominée par une réponse de type surfacique [10].

La même question se pose à l'échelle de la matière nanostructurée. Les résultats obtenus dans le cas d'un film peuvent être, à priori, différents de ceux obtenus dans le cas d'une nanoparticule. La réponse optique des nanoparticules métalliques est dominée par la résonance de plasmon de surface qui mène à une forte localisation du champ électrique dans leur voisinage.

Ces variations peuvent imposer une description au-delà de l'approximation dipolaire électrique. Au cours du chapitre précédent, nous avons mis en évidence la nécessité d'introduire le mode octupolaire pour décrire l'onde de second harmonique émise par des nanoparticules de diamètre supérieur à 70 nm. Les observations expérimentales sont en particulier en excellent accord avec les simulations numériques prenant en compte le terme de surface  $\chi_{\perp\perp\perp}$  de la susceptibilité quadratique pour des nanoparticules ayant un diamètre inférieur à 100 nm. Qu'en est-il pour des nanoparticules de plus grandes tailles ?

Ce chapitre est structuré comme suit. L'origine physique des contributions de surface et de volume pour le processus de génération de second harmonique dans les métaux nobles est rappelée dans la partie 3.2. Les raisons pour lesquelles une étude simple en taille échoue à déterminer l'origine de la réponse sont abordées dans la partie 3.3. Comme discuté précédemment dans l'introduction, il est ensuite montré que toutes ces contributions ne doivent pas être considérées séparément pour décrire les observations expérimentales. Après avoir montré que les prédictions du modèle hydrodynamique et de la théorie de la fonctionnelle de la densité ne permettent pas de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus pour des nanoparticules d'or de 150 nm de diamètre, le poids relatif de chacune des contributions dans l'intensité totale émise est évalué par la détermination des coefficients de Rudnick et Stern (partie 3.4).

## **3.2 Contributions de surface et de volume à la génération de second harmonique dans les métaux nobles**

Comme souligné dans l'introduction, la réponse de second harmonique des métaux nobles peut être décrite par différents formalismes théoriques. Le but de ce chapitre est de discuter l'origine de la génération de second harmonique dans les nanoparticules métalliques. Pour cela, nous utilisons un formalisme phénoménologique en termes d'éléments tensoriels pour décrire la réponse harmonique. Ce formalisme permet de découpler aisément les contributions de surface et de volume, au moins du point de vue de leur écriture en fonction du champ électrique à la fréquence fondamentale. Dans le cas des matériaux centrosymétriques et isotropes, la surface

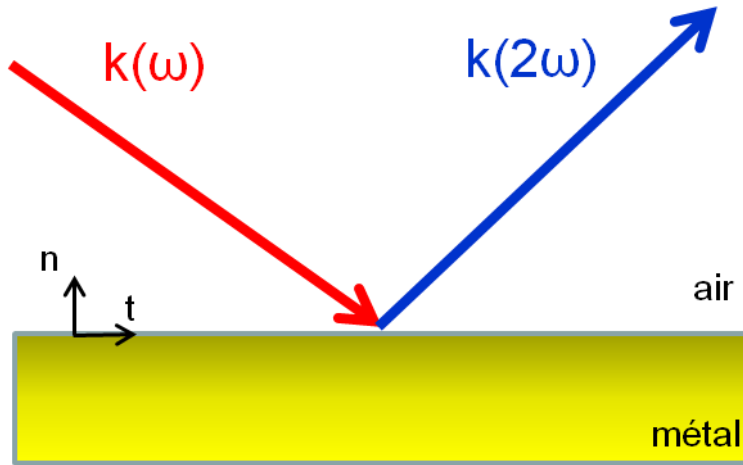


Figure 3.1 : illustration de la génération de second harmonique à une interface métallique.

appartient au groupe de symétrie  $C_{\infty v}$ , ce qui limite le nombre de composantes non nulles du tenseur décrivant le processus de génération de second harmonique à l'interface [11]. Les éléments non nuls sont au nombre de 4 et s'écrivent  $\chi_{\perp\perp\perp}$ ,  $\chi_{\parallel\parallel\perp} = \chi_{\parallel\perp\parallel}$  et  $\chi_{\perp\parallel\parallel}$ , où  $\perp$  dénote la composante normale à l'interface et  $\parallel$  la composante tangentielle. La contribution de l'élément  $\chi_{\perp\parallel\parallel}$  est négligeable comme il a été démontré à la fois expérimentalement et théoriquement par le passé [10]. Cet élément ne sera plus discuté dans la suite de ce travail. Les deux composantes du tenseur de susceptibilité non linéaire restantes induisent deux polarisations non linéaires de surface oscillant à la fréquence harmonique :

$$P_{surf,\perp}(\mathbf{r},2\omega) = \chi_{\perp\perp\perp} E_{\perp}(\mathbf{r},\omega) E_{\perp}(\mathbf{r},\omega) \quad (3.1)$$

$$P_{surf,\parallel}(\mathbf{r},2\omega) = \chi_{\parallel\parallel\perp} E_{\parallel}(\mathbf{r},\omega) E_{\perp}(\mathbf{r},\omega) \quad (3.2)$$

Dans les formules (3.1) et (3.2), les champs électriques oscillant à la fréquence fondamentale sont évalués à l'intérieur du métal, en accord avec les choix exposés par le passé [4]. Ces polarisations créent deux courants situés juste au-dehors du métal, selon les mêmes choix : l'un parallèle et



l'autre perpendiculaire à l'interface. Ces deux courants non linéaires sont la source du champ électrique oscillant à la fréquence du second harmonique émis par l'interface entre le métal et le milieu environnant. La génération de second harmonique dans les métaux nobles ne peut avoir lieu qu'à l'interface dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. Néanmoins, ce processus peut avoir lieu dans le volume du métal si les ordres supérieurs de l'hamiltonien d'interaction entre la lumière et la matière, c'est-à-dire les termes quadripolaire électrique et dipolaire magnétique à l'ordre le plus bas, sont pris en compte. Cette contribution intervient jusqu'à une distance de la surface de l'ordre d'une centaine de nanomètres qui correspond à la profondeur de pénétration du champ électrique incident dans le métal. Pour comparaison, le terme de surface a lieu sur quelques rangées atomiques, correspondant à une distance de quelques Angströms. Dans le cas général, la polarisation non linéaire de volume s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{bulk}(\mathbf{r}, 2\omega) = & \beta_{bulk} \mathbf{E}(\omega, \mathbf{r}) [\nabla \cdot \mathbf{E}(\omega, \mathbf{r})] + \gamma_{bulk} \nabla \cdot [\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)] \\ & + \delta'_{bulk} [\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r}) \cdot \nabla] \mathbf{E}(\omega, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.3)$$

où les paramètres  $\beta_{bulk}$ ,  $\gamma_{bulk}$  et  $\delta'_{bulk}$  dépendent des propriétés du milieu considéré. Cette expression (3.3) peut être réduite dans le cas qui nous intéresse. En effet, le premier terme n'intervient pas car  $\nabla \cdot \mathbf{E} = \varepsilon^{-1} \nabla \cdot \mathbf{D} = 0$  dans un milieu isotrope et homogène. Le troisième terme ne peut être observé que par l'utilisation de deux faisceaux incidents non colinéaires. Finalement, la polarisation non linéaire de volume s'écrit :

$$\mathbf{P}_{bulk}(\mathbf{r}, 2\omega) = \gamma_{bulk} \nabla \cdot [\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)]. \quad (3.4)$$

La contribution de volume introduite par la suite sera calculée grâce à cette équation.

Le but de ce chapitre est de déterminer qu'elle est l'origine de l'intensité harmonique émise par une nanoparticule métallique. Nous nous appuyerons pour cela sur les travaux de J. Rudnick et E. A. Stern qui ont introduit des paramètres sans dimension  $a$ ,  $b$  et  $d$  pondérant

l'efficacité des différentes sources non linéaires [3]. Ces paramètres portent maintenant leurs noms et sont reliés aux susceptibilités non linéaires de la manière suivante :

$$\chi_{\perp\perp\perp} = -\frac{a}{4} [\varepsilon_r(\omega) - 1] \frac{e\varepsilon_0}{m\omega^2} \quad (3.5)$$

$$\chi_{///\perp} = -\frac{b}{2} [\varepsilon_r(\omega) - 1] \frac{e\varepsilon_0}{m\omega^2} \quad (3.6)$$

$$\chi_{bulk} = -\frac{d}{8} [\varepsilon_r(\omega) - 1] \frac{e\varepsilon_0}{m\omega^2} \quad (3.7)$$

où  $e$  et  $m$  sont la charge et la masse de l'électron. De plus  $\varepsilon_0\varepsilon_r(\omega)$  est la constante diélectrique du métal à la fréquence  $\omega$ . La détermination du poids relatif des différentes sources revient donc à déterminer les paramètres de Rudnick et Stern.

### 3.3 Discrimination entre les différentes sources dans le cas de nanoparticules sphériques : dépendance de l'intensité harmonique en fonction de la taille des nanoparticules

Nous venons de décrire par quel mécanisme le processus de génération de second harmonique pouvait avoir lieu dans le volume et à la surface des métaux. Dans le but de déterminer quel mécanisme intervient dans la génération de second harmonique dans les nanoparticules métalliques, il semble naturel d'effectuer une étude en taille. En effet, on peut s'attendre à ce que l'intensité harmonique varie comme la surface élevée au carré ( $S^2$ ) dans le cas d'une origine surfacique mais comme le volume élevé au carré ( $V^2$ ) dans le cas d'une origine volumique. De telles études ont été réalisées précédemment [12, 13]. Il a alors été montré que l'intensité harmonique varie comme  $S^2$  dans le cas des nanoparticules de petites tailles (diamètre inférieur à 50 nm) et varie comme  $V^2$  pour des nanoparticules plus grosses (Fig. 3.2). Ces études ont été complétées par des études résolues en polarisation montrant l'évolution d'une contribution purement dipolaire dans le cas des petites tailles à une contribution purement

quadripolaire pour les plus grandes tailles. Il a été montré de plus que cette évolution correspond au passage d'une brisure de la centrosymétrie par un écart de la forme des nanoparticules à la sphère parfaite à une brisure de centrosymétrie induite par les effets retardés [14].

Cependant, l'évolution de l'intensité harmonique en fonction de la taille des nanoparticules ne permet pas de déterminer l'origine surfacique ou volumique du processus puisque celle-ci est liée aux mécanismes de brisure de centrosymétrie et non pas à l'origine exacte du signal. Ceci peut être aisément compris en revenant aux mécanismes physiques permettant la génération de second harmonique. La contribution de surface provient de la brisure de symétrie à l'interface entre deux milieux centrosymétriques. Elle est donc de type local contrairement à la contribution de volume. En effet, cette dernière provient des gradients du champ électrique et est par conséquent de type non local. En coordonnées sphériques, un gradient induit un terme supplémentaire variant comme  $r^{-1}$ , menant à la même dépendance en taille pour les deux contributions, locale et non locale. La même dépendance en taille des termes de surface et de volume complique ainsi la détermination de l'origine de la génération de second harmonique dans les nanoparticules métalliques.

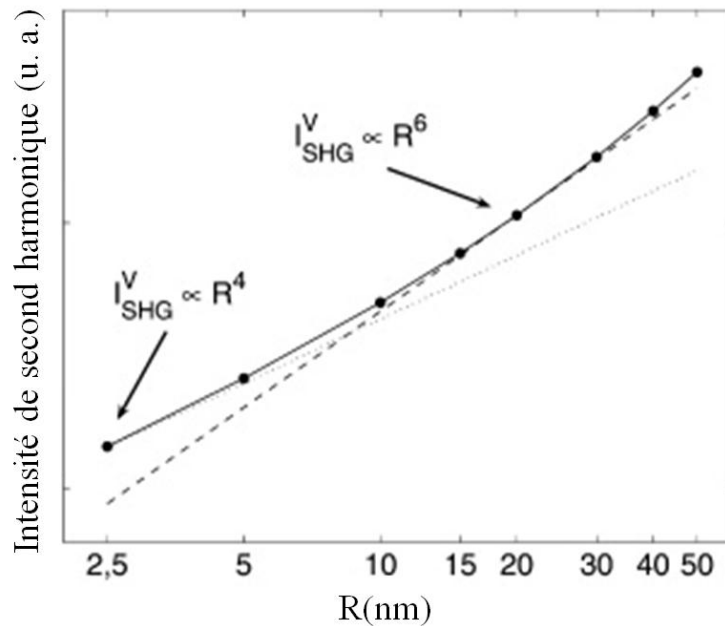


Figure 3.2 : évolution de l'intensité harmonique émise pour une onde polarisée perpendiculairement au plan de diffusion en fonction du diamètre des nanoparticules d'or (ref. 14)

### 3.4 Comparaison entre simulation et expérience pour des nanoparticules d'or de 150 nm

L'interférence entre les modes dipolaire et octupolaire pour des nanoparticules d'or de grand diamètre a été mise en évidence au cours du chapitre précédent. Les observations expérimentales étaient parfaitement décrites par les simulations réalisées par la méthode des éléments finis prenant en compte uniquement l'élément du tenseur de surface  $\chi_{\perp\perp\perp}$  pour des nanoparticules de taille inférieure à 100 nm. Se pose donc la question de savoir si cet accord perdure pour des tailles supérieures.

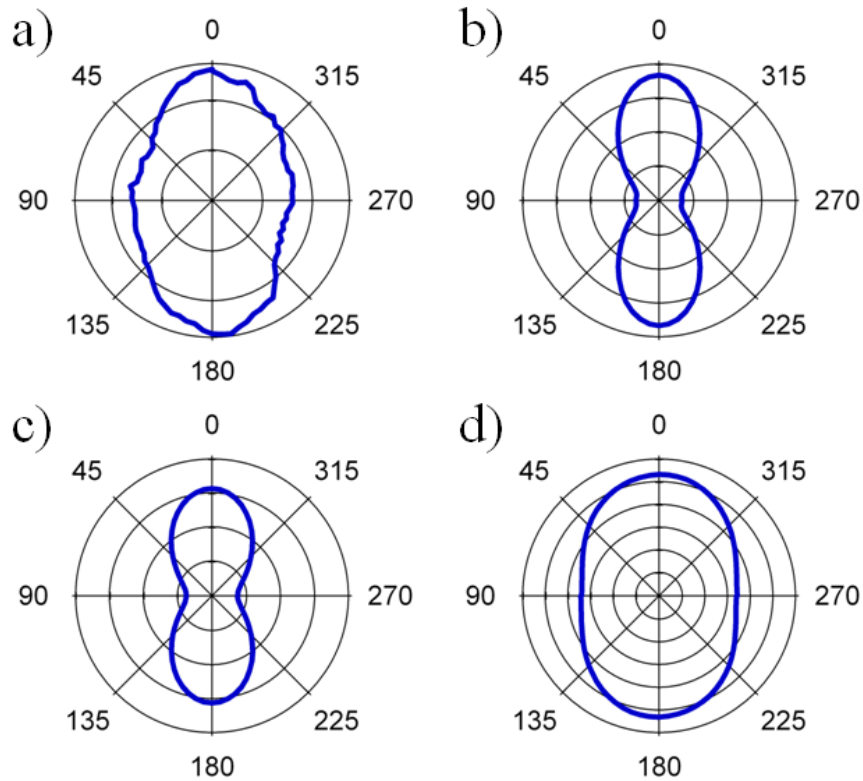


Figure 3.3 : Intensité harmonique pour une onde polarisée dans le plan de diffusion émise par des nanoparticules d'or de 150 nm de diamètre en fonction de l'angle de polarisation incidente obtenue expérimentalement par HRS (a) et par simulation considérant la contribution  $\chi_{\perp\perp\perp}$  (b),  $\chi_{\parallel\parallel\perp}$  (c) et  $\gamma_{\text{bulk}}$  (d).

Pour répondre à cette question, l'intensité harmonique émise par des nanoparticules d'or de 150 nm de diamètre en fonction de l'angle de la polarisation incidente a été enregistrée pour une onde harmonique polarisée dans le plan de diffusion, voir Figure 3.3.a. Il est évident que la courbe expérimentale ne peut pas être reproduite par les simulations prenant en compte uniquement une origine surfacique  $\chi_{\perp\perp\perp}$ , voir Figure 3.3.b. Dans le but de déterminer l'origine du processus de génération de second harmonique, des simulations supplémentaires ont été effectuées en considérant aussi les deux autres contributions au processus de génération second harmonique, à savoir le terme  $\chi_{\parallel\parallel\perp}$ , voir Figure 3.3.c et le terme  $\gamma_{\text{bulk}}$ , voir Figure 3.3.d. Aucune de ces contributions ne peut cependant rendre compte, seule, des observations expérimentales. Ceci est parfaitement illustré par les valeurs du paramètre  $\zeta^H$ , calculées pour les différentes sources non linéaires, voir Figure 3.4. La seule possibilité est donc que plusieurs de ces sources contribuent ensemble au signal de second harmonique détecté. Nous allons maintenant expliquer comment l'intensité totale obtenue expérimentalement peut être décrite en considérant les diverses sources.

La génération de second harmonique étant un processus cohérent, les contributions de chacune des sources ne peuvent pas être additionnées simplement car la phase relative entre les différentes contributions doit aussi être considérée. En effet, chacune des courbes calculées en considérant les différentes sources individuellement, voir Figure 3.3.b-d, résulte de l'interférence entre le mode dipolaire et le mode octupolaire [15]. Les différences proviennent du fait que ces modes ne sont pas excités avec la même efficacité selon chacune des contributions. Le poids relatif des modes octupolaire et dipolaire étant différent pour chacune des contributions, la phase du champ électrique total, résultant de l'interférence dipôle-octupôle, ne varie pas de la même manière avec l'angle de polarisation incidente. L'intensité totale émise est la somme cohérente des différentes contributions. Elle s'écrit :

$$I_{SHG}(\gamma)^\Gamma = G \left| aE_{surf,n}^\Gamma(\gamma, 2\omega) + bE_{surf,t}^\Gamma(\gamma, 2\omega) + dE_{bulk}^\Gamma(\gamma, 2\omega) \right|^2 \quad (3.8)$$

où  $G$  est une constante géométrique globale,  $\gamma$  est l'angle de la polarisation incidente et  $\Gamma$  est la polarisation de l'onde harmonique. Cette dernière est égale à V (respectivement H) dans le cas d'une onde harmonique polarisée verticalement dans le plan de diffusion (respectivement horizontalement). Les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $d$  sont les coefficients de Rudnick et Stern introduits précédemment. Les différents champs électriques  $E^{\Gamma}(\gamma, 2\omega)$  correspondent aux différents champs émis par chacune des sources et sont calculés par les simulations réalisées par la méthode des éléments finis. Nos simulations ne permettent pas par contre de déterminer les coefficients de Rudnick et Stern qui sont nécessaires pour décrire complètement la génération de second harmonique dans les nanoparticules métalliques. Plusieurs modèles théoriques ont été développés dans ce but, menant toutefois à des résultats différents. Dans la suite de ce chapitre, nous proposons de comparer nos observations expérimentales aux prédictions de ces différents modèles.

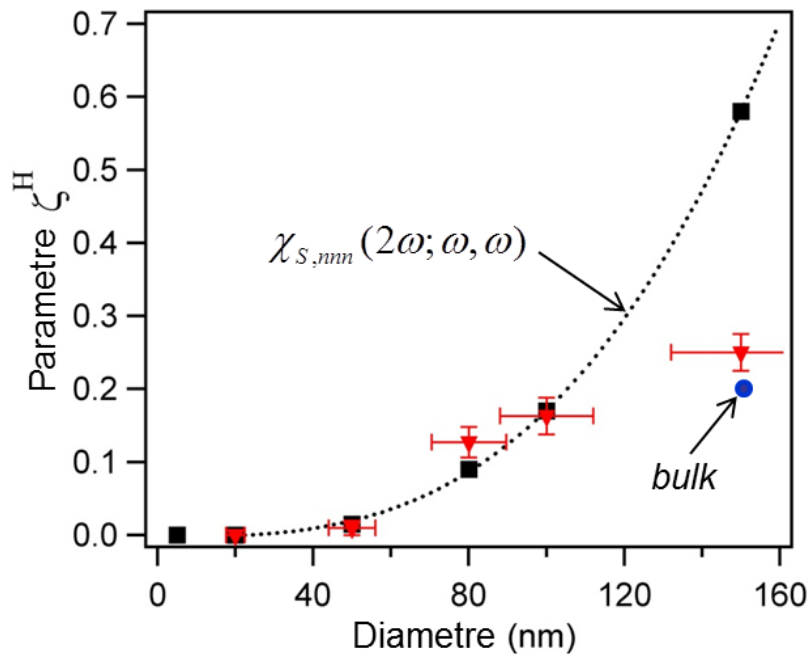


Figure 3.4 : Evolution du contraste d'interférence entre les termes dipolaire et octupolaire  $\zeta^H$ , en fonction du diamètre des nanoparticules étudiées expérimentalement (triangle) et par simulations considérant la contribution  $\chi_{\perp\perp\perp}$  (carré) et de volume (bulk).

### 3.4.1 Comparaison avec les prédictions du modèle hydrodynamique

Le premier modèle théorique que nous considérerons est le modèle hydrodynamique [3]. C'est dans le cadre de ce modèle que Rudnick et Stern ont introduit les paramètres qui portent maintenant leurs noms. Il est intéressant de noter que la réponse intrinsèque de la surface générée par la brisure de centrosymétrie n'était pas discutée dans les travaux antérieurs. En effet, les auteurs de travaux antérieurs considéraient uniquement une réponse de surface induite par la variation rapide de la composante normale du champ électrique à une interface métallique.

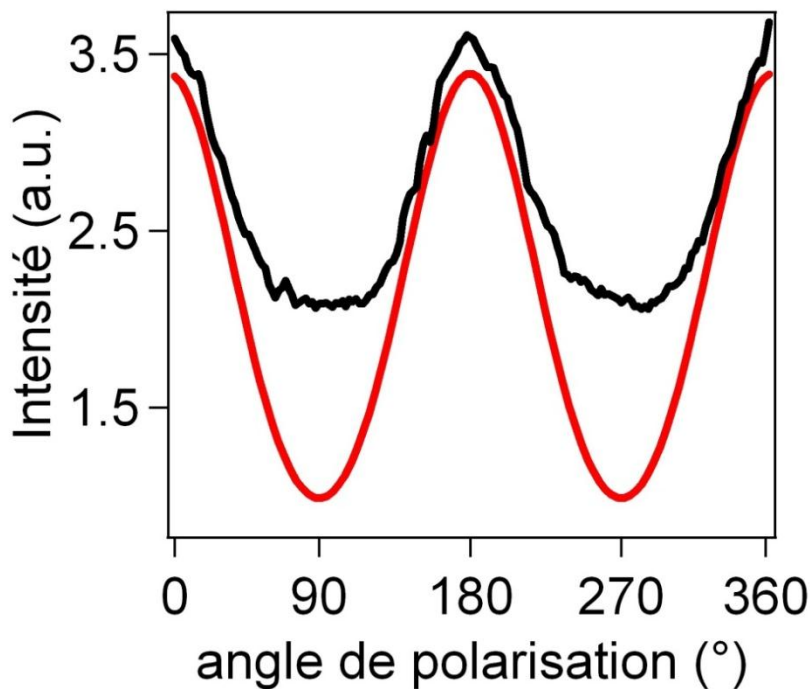


Figure 3.5: Ajustement des résultats expérimentaux par le modèle hydrodynamique. La contrainte suivante est appliquée sur les paramètres de Rudnick et Stern :  $a = d = -b = 1$ .

Le but ici n'est pas de discuter les propriétés du modèle hydrodynamique. On notera seulement qu'il consiste à considérer un fluide isotrope d'électrons sous l'excitation par un champ électromagnétique externe et, pour calculer la génération de second harmonique, d'en extraire la réponse du second ordre. Dans le cadre de ce modèle, les coefficients de Rudnick et Stern sont liés par la relation  $a = d = -b = 1$ . Les courbes expérimentales ont alors été ajustées en prenant en compte cette contrainte. Le résultat est représenté sur la Figure 3.5 qui montre clairement un désaccord entre les résultats expérimentaux et les prévisions de ce modèle hydrodynamique. Nous proposons maintenant de comparer nos résultats expérimentaux aux prédictions d'un autre modèle, celui de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

### **3.4.2 Comparaison avec les prédictions de la théorie de la fonctionnelle de la densité**

Dans ce modèle, la réponse non linéaire des électrons de conduction est calculée dans le cadre de la mécanique quantique. La structure cristalline du métal est négligée et le fond ionique chargé positivement est décrit par un modèle de «gelée» (d'où le nom de *jellium* en anglais). Ce modèle montre que le paramètre de Rudnick et Stern  $a$  est fortement sensible aux résonances électroniques et peut avoir une norme largement supérieure à l'unité [16]. Pour cette raison, les résultats expérimentaux ont été ajustés en relaxant la contrainte sur le paramètre  $a$  et en le choisissant complexe mais en conservant l'égalité  $d = -b = 1$ , voir Figure 3.6. Les pics additionnels à  $90^\circ$  et  $270^\circ$  montrent que nos résultats expérimentaux ne sont pas non plus en accord avec les prédictions de la théorie de la fonctionnelle de la densité.



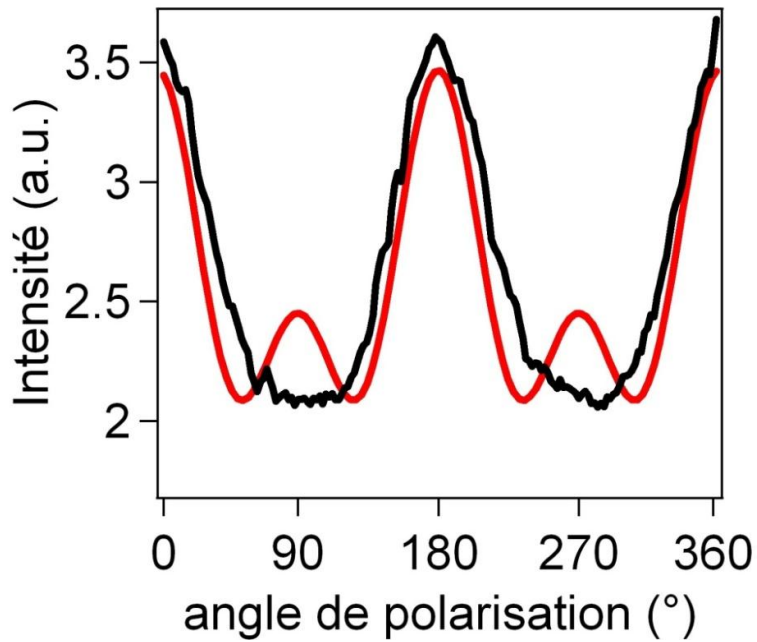


Figure 3.6 : Ajustement des résultats expérimentaux par la théorie de la fonctionnelle de la densité. La contrainte suivante est appliquée sur le paramètres de Rudnick et Stern :  $a$  est un nombre complexe et  $d = -b = 1$ .

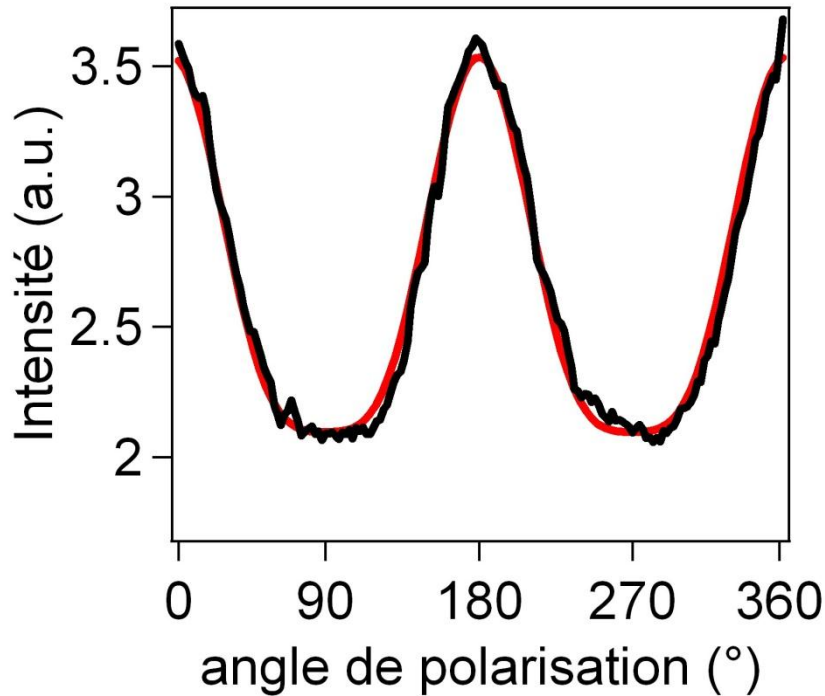
### 3.4.3 Détermination des coefficients de Rudnick et Stern

Nous avons montré que le modèle hydrodynamique et celui de la théorie de la fonctionnelle de la densité tels que présentés dans la littérature prédisent des coefficients de Rudnick et Stern qui ne rendent pas compte de nos observations expérimentales. Les contraintes portant sur leurs valeurs sont maintenant relâchées dans le but de déterminer le poids des différentes origines du processus de génération de second harmonique par les nanoparticules d'or. Dans ce cas, la figure ci-dessus montre que la courbe expérimentale est parfaitement ajustée par le jeu de coefficients suivant (Fig. 3.7):

$$d = 1 \tag{3.9}$$

$$a = 0.5(6) - i 0.2(5) \tag{3.10}$$

$$b = 0.1(1) \tag{3.11}$$



*Figure 3.7 : Ajustement des résultats expérimentaux. La contrainte suivante est appliquée sur les paramètres de Rudnick et Stern :  $a$  est un nombre complexe,  $b$  et  $d$  sont des nombres réels.*

Il faut noter que si  $b$  est choisi complexe, la procédure d'ajustement ne converge pas à cause du trop grand nombre de degrés de liberté. La faible valeur du coefficient  $b$  montre que la contribution de surface tangentielle ne participe que très peu à l'intensité totale. La norme du coefficient  $a$  est inférieure à 1, valeur prédite par le modèle hydrodynamique, et inférieure à la valeur de  $d$ , ce qui est contraire aux prédictions de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces modèles ne tiennent toutefois pas compte des transitions interbandes, seulement de la contribution des électrons de conduction. Dans le cas des nanoparticules d'or étudiées ici, les transitions entre la bande  $d$  et la bande de conduction  $sp$  sont excitées de manière résonante à la fréquence harmonique égale à 400 nm [17]. Il est fort probable que ces modèles ne rendent ainsi pas compte de nos observations pour cette raison.

Nous avons déterminé les coefficients de Rudnick et Stern rendant compte de nos observations expérimentales mais nous n'avons pas encore déterminé quelle source domine le processus de génération de second harmonique. L'intensité de second harmonique émise par une source dépend non seulement des coefficients de Rudnick et Stern mais également de l'amplitude du champ électrique  $E^{\Gamma}(\gamma, 2\omega)$  qui est calculé par la méthode des éléments finis. L'intensité de second harmonique émise par une source s'écrit donc :

$$I_{SHG}(\gamma)^{\Gamma} = G |C_{RS} E^{\Gamma}(\gamma, 2\omega)|^2 \quad (3.12)$$

où  $G$  est une constante géométrique,  $\gamma$  l'angle de polarisation incidente et  $\Gamma$  l'angle de la polarisation de l'onde harmonique. Dans l'équation (3.12),  $C_{RS}$  est le coefficient de Rudnick et Stern correspondant à la source considérée. Le résultat est représenté pour les trois sources en considérant une onde harmonique polarisée perpendiculairement ou parallèlement au plan de diffusion, voir Figure 3.8.

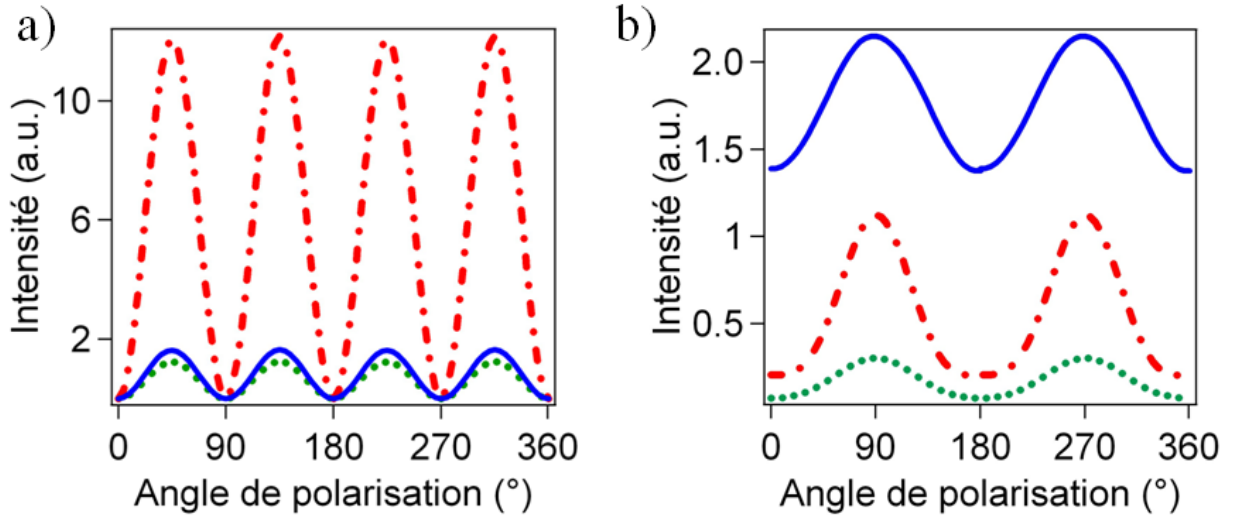


Figure 3.8: Intensité harmonique en fonction de l'angle de polarisation incidente pour les termes de surface  $\chi_{\perp\perp\perp}$  (points et tirets) et  $\chi_{\parallel\parallel\perp}$  (points) et le terme de volume  $\gamma_{bulk}$  (ligne continue) pour une onde harmonique polarisée verticalement (a) et dans (b) le plan de diffusion.

Il est intéressant de noter que l'une ou l'autre des contributions domine la réponse selon la polarisation harmonique choisie. Dans le cas d'une onde harmonique polarisée perpendiculairement au plan de diffusion, la source non linéaire de surface  $\chi_{\perp\perp\perp}$  domine largement le processus de génération de second harmonique. Cette intensité est environ 5 fois plus forte que celles des deux autres sources. Ce n'est plus le cas si on considère une onde harmonique polarisée dans le plan de diffusion. En effet, cette fois la génération de second harmonique est dominée par la source de volume  $\gamma_{bulk}$ . Cette intensité est entre 2 et 7,5 plus forte que celles des sources de surface en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidente. On peut conclure que la génération de second harmonique aura une origine à dominante surfacique ou volumique en fonction de la configuration expérimentale.

On peut noter enfin que le mode d'émission, au sens de la théorie de Mie, est différent de l'ordre multipolaire intervenant dans l'hamiltonien non linéaire de l'interaction lumière-matière. Par exemple, le mode d'émission quadripolaire, au sens de la théorie de Mie, est amplement dû à une contribution faisant intervenir uniquement le terme d'interaction dipolaire électrique au sens de l'interaction lumière-matière. Ceci permet de rappeler qu'il est nécessaire de bien différencier les deux types de multipôles, qui peuvent être confondus à cause de l'usage d'une même terminologie.

### 3.5 Conclusions

Au cours de ce chapitre, l'origine de la génération de second harmonique dans les nanostructures métalliques a été abordée dans un cas simple, celui des nanosphères d'or [17]. La discrimination entre les termes de surface et de volume, difficilement réalisable dans le cas de surface plane, est facilitée par l'interaction entre les différents modes d'émission. En effet, l'interférence entre les modes dipolaire et octupolaire, au sens de la théorie de Mie, dépend de l'origine de l'intensité de second harmonique et permet de déterminer sans ambiguïté les coefficients de Rudnick et Stern qui pondèrent chacune des contributions. Nous avons montré que le modèle hydrodynamique et la théorie de la fonctionnelle de la densité prédisaient des coefficients de Rudnick et Stern ne rendant pas compte de nos observations expérimentales. Une explication possible tient au fait que ces modèles ne tiennent pas compte des transitions interbandes alors que ces transitions sont excitées de manière résonante à la fréquence de second harmonique dans le cas de notre étude. Cette contradiction révèle la nécessité d'une description plus complète de la génération de second harmonique dans les métaux.

Il est également intéressant de noter que le poids des termes de surface ou de volume dans la génération de second harmonique par une nanoparticule d'or dépend de la configuration expérimentale. Ainsi, une réponse dominée par l'une ou l'autre des contributions peut être sélectionnée par un analyseur sélectionnant la polarisation de l'onde de second harmonique. Ce résultat montre que le champ d'application de la génération de second harmonique ne se limite pas à la simple détermination des propriétés d'une interface mais qu'il est aussi possible de suivre l'influence de paramètres extérieurs sur les propriétés volumique et surfacique des nanoparticules d'or par la variation de leur signal de second harmonique.

### 3.6 Bibliographie

- [1] Brown, F.; Parks, R. E.; Sleeper, A. M. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 1029.
- [2] Jha, S. S. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 140, 2020.
- [3] Rudnick, J. and Stern, E. A. *Phys. Rev. B* **1971**, 4, 4274.
- [4] Sipe, J. E., So, V. C. Y.; Fukui, M.; Stegeman, G. I. *Phys. Rev. B* **1980**, 21, 4389.
- [5] Corvi, M. and Schaich, W. L. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 3688.
- [6] Schaich, W. L. and Liebsch, A. *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 5401.
- [7] Mizrahi, V. and Sipe, J. E. *J. Opt. Soc. Am. B* **1988**, 5, 660.
- [8] Guyot-Sionnest, P. and Shen, Y. R. *Phys. Rev. B.* **1987**, 35, 4420.
- [9] Guyot-Sionnest, P. and Shen, Y. R. *Phys. Rev. B.* **1988**, 38, 7985.
- [10] Wang, F. X.; Rodriguez, F. J. ; Albers, W. M.; Ahorinta, R. ; Sipe, J. E.; Kauranen M. *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 233402.
- [11] Boyd, R. W. *Nonlinear Optics* (Academic Press, New York, 1992).
- [12] Nappa, J.; Revillod, G.; Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Jonin, C. ;Brevet, P. F. *Phys. Rev. B* **2005**, 71,165407.
- [13] Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Bachelier, G.; Jonin C.; Brevet, P. F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 9044.
- [14] Bachelier, G.; Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Jonin, C.; Brevet, P. F. *J. Opt. Soc. Am. B* **2008**, 25, 955.
- [15] Butet, J.; Bachelier, G.; Russier-Antoine, I.; Jonin, C.; Benichou, E.; Brevet, P. F. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 077401.
- [16] Liebsch, A. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 61,1233.

[17] Bachelier, G.; Butet, J.; Russier-Antoine, I.; Jonin, C.; Benichou, E.; Brevet, P. F. *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 235403.







# Chapitre IV : Détection de variation d'indice optique par la génération de second harmonique des nanoparticules métalliques

## 4.1 Introduction

Le concept de résonance de plasmon de surface a été introduit lors du premier chapitre. La résonance de plasmon de surface est l'oscillation collective des électrons de conduction. Nous avons également vu que la condition de résonance dépend non seulement de la constante diélectrique du métal constituant la nanoparticule mais également de l'indice optique du milieu environnant [1]. Cette dernière propriété ouvre la voie à l'une des plus prometteuses applications des plasmons de surface : la détection des changements de l'indice optique. Une étude illustre parfaitement cette application [2]. Une nanoparticule d'or unique a été attachée à l'extrémité d'une fibre optique. Elle a été ensuite plongée dans des solvants ayant des indices optiques différents et son spectre de diffusion enregistré. On observe clairement un décalage de la résonance de plasmon de surface vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'indice optique du milieu environnant augmente.

Ces dernières années, de nombreuses études ont été dédiées à l'étude et à la caractérisation de capteurs plasmoniques, c'est-à-dire des capteurs dont le fonctionnement met en œuvre une résonance de plasmon de surface, dans le but d'optimiser leurs propriétés [3,4]. En effet, les caractéristiques des résonances de plasmon de surface, telles que leur position ou leur largeur spectrale, dépendent non seulement de la taille de la nanostructure mais également de sa forme et peuvent être adaptées à l'application voulue (Fig. 4.2) [3-10]. Une nouvelle voie, récemment mise en évidence, est basée sur la présence d'un profil de Fano dans certaines configurations [11]. Ce cas particulier sera discuté lors du chapitre suivant.

Au cours de ce chapitre, nous discuterons l'apport de l'optique non linéaire à la détection de la variation de l'indice optique par une structure plasmonique dans un cas simple, celui de la génération de second harmonique par une sphère métallique. Le cas de l'optique linéaire est

discuté dans la première partie afin de pouvoir ensuite mettre en évidence les avantages du cas non linéaire. Utilisant la théorie de Mie étendue au cas de la génération de second harmonique et présentée au chapitre 2, la section efficace de diffusion de second harmonique est calculée pour caractériser l'effet de la variation d'indice sur la réponse non linéaire des nanoparticules métalliques. L'effet de la taille de la nanoparticule sur les paramètres caractérisant un capteur plasmonique, notamment sa sensibilité et sa figure de mérite, est abordé à la fin de ce chapitre.

## 4.2 Optique linéaire : introduction de la sensibilité et de la figure de mérite d'un capteur plasmonique

Comme discuté lors du premier chapitre, la réponse optique linéaire des nanoparticules métalliques est dominée par les résonances de plasmon de surface. La position de ces résonances dépend non seulement du métal constituant la nanoparticule mais également de l'indice de réfraction de son environnement. La Figure 4.1 représente la section efficace d'extinction d'une nanoparticule d'argent de 60 nm de diamètre dans le cas d'une matrice environnante diélectrique ayant un indice de réfraction égal à 1.33 et 1.57. La contribution des modes dipolaire et quadrupolaire est représentée pour plus de clarté. Une augmentation de l'indice optique de la matrice entraîne un décalage vers le rouge des résonances correspondant aux deux modes. En effet, la norme du vecteur d'onde augmente avec l'indice optique, correspondant à une augmentation des effets retardés. La position des résonances dipolaire et quadrupolaire en fonction de l'indice optique de la matrice est représentée sur la Figure 4.2. On peut observer que la position de la résonance dipolaire varie plus rapidement que celle de la résonance quadrupolaire. Prenant en compte le rayon  $a$  des nanoparticules, la position de la résonance de plasmon de surface s'écrit [12, 13] :

$$\operatorname{Re}[l\varepsilon_2(\omega)] + (l+1+\Delta)\varepsilon_1(\omega) = 0 \quad (4.1)$$

où  $\Delta = \frac{2(l+1)(2l+1)}{l(2l-1)(2l+3)}x^2$  et  $x = ka$ . Puisque  $k$  est proportionnel à l'indice optique du milieu environnant, cette formule montre bien que pour un diamètre donné, le décalage induit diminue lorsque l'ordre  $l$  de la résonance augmente.

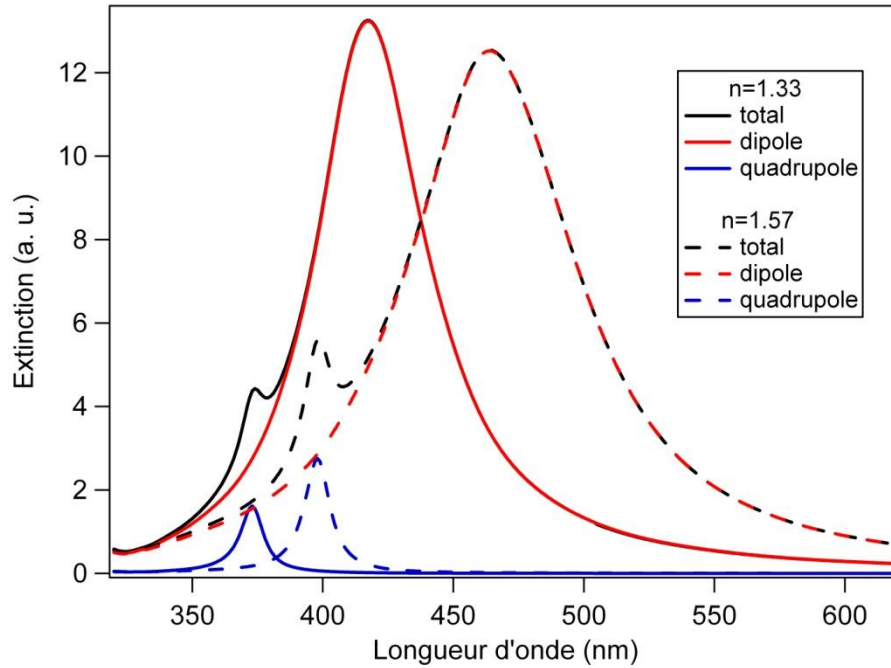


Figure 4.1 : Spectre d'extinction calculé pour une nanoparticule d'argent de 60 nm de diamètre pour deux valeurs de l'indice de réfraction de la matrice ( $n = 1.33$  et  $1.57$ ). Les sections efficaces correspondant aux modes dipolaires et quadrupolaires sont également représentées.

Dans le but de déterminer les propriétés de détection de ces deux résonances, la courbe du déplacement de la résonance avec l'indice optique de l'environnement est ajustée par une fonction linéaire pour les modes dipolaire et quadrupolaire. Le coefficient directeur correspond à la sensibilité du capteur, c'est-à-dire la variation du paramètre de sortie en fonction de la variation du paramètre que l'on veut mesurer. On obtient une sensibilité de 196 nm/RIU (RIU : *Refraction Index Unit*, unité d'indice de réfraction) dans le cas de la résonance dipolaire et 104 nm/RIU pour la résonance quadrupolaire. A titre de comparaison, les sensibilités suivantes ont été rapportées dans la littérature : nano-croissant, 596 nm/RIU [14], nano-étoile, 665 nm/RIU [8], nano-oursin, 703 nm/RIU [15]), montrant que la sensibilité des résonances de plasmon de surface d'une sphère d'argent à l'indice optique du milieu environnant est relativement faible par rapport à des formes plus exotiques. Néanmoins, la sensibilité n'est pas le seul critère pour

caractériser un capteur plasmonique. La largeur de la résonance est aussi importante. En effet, il est moins aisé de détecter la variation de la position du maximum pour une résonance large que pour une résonance fine. Pour cette raison, des auteurs ont introduit une figure de mérite (FOM : *Figure Of Merit*) égale au rapport entre la sensibilité et la largeur à mi-hauteur de la résonance [9]. Une figure de mérite élevée désigne donc une résonance intéressante pour la détection de la variation de l'indice. Considérant la largeur à mi-hauteur des résonances déterminée pour une matrice ayant un indice optique de 1.33 (cas de l'eau), on obtient une figure de mérite égale à 3.8 pour la résonance dipolaire et à 9.8 pour la résonance quadrupolaire. Cette dernière valeur est bien meilleure que celles déterminées expérimentalement à l'échelle de la nanoparticule unique pour différentes formes : cube, 1.6 [9], triangle, 4.4 [10], nano-étoile, 5.4 [8]. Néanmoins, la détermination de la position spectrale de la résonance quadrupolaire est expérimentalement difficile en raison de sa faible amplitude par rapport à celle de la résonance dipolaire [16]. Nous allons voir que cette limitation peut être dépassée par l'usage de la génération de second harmonique.

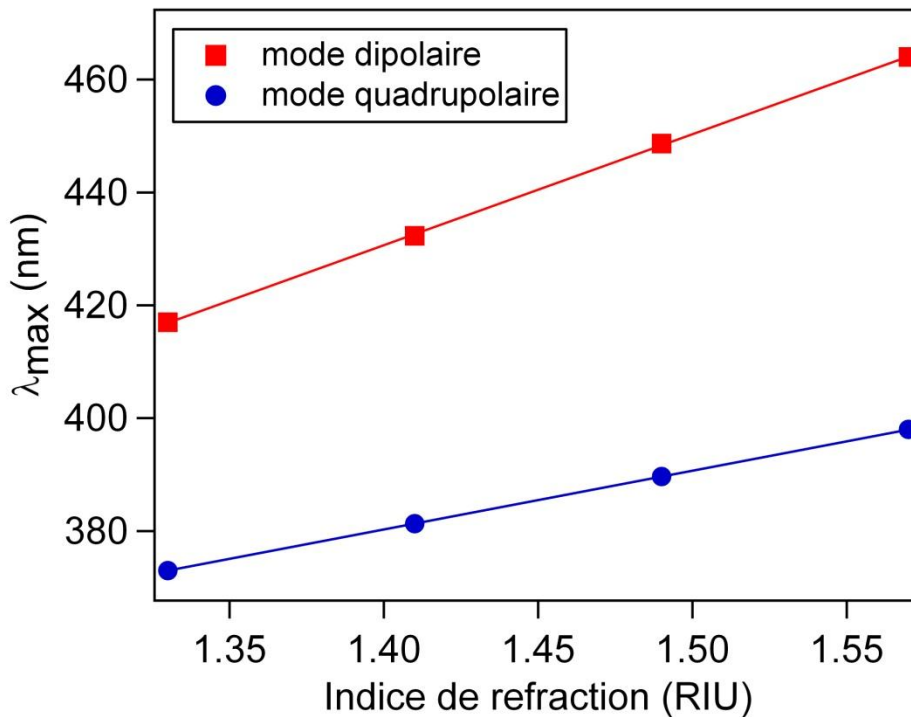


Figure 4.2 : Longueur d'onde correspondant aux maxima des modes dipolaire (carrée) et quadrupolaire (cercle) en fonction de l'indice optique de la matrice.

### 4.3 Détection de variation d'indice optique grâce à la génération de second harmonique

La théorie de Mie étendue au cas de la génération de second harmonique par une sphère a été discutée au chapitre 2. La comparaison entre théorie et expérience a permis de mettre en évidence le mode d'émission octupolaire grâce à des études résolues en polarisation. Comme dans le cas de la théorie de Mie, il est également possible de calculer la section efficace de diffusion pour l'onde de second harmonique. Celle-ci s'écrit :

$$C_{sca}(2\omega) = \frac{2\pi}{k_{2\omega}^2} \sum_{l,m} |A_M^l(2\omega)|^2, \quad (4.2)$$

où  $A_M^l(2\omega)$  est le coefficient pondérant la contribution du mode  $l,m$ . La contribution de chacun des modes est obtenue en fixant la valeur de  $l$  (mode dipolaire :  $l = 1$ , mode quadrupolaire :  $l = 2$ ). La section efficace de diffusion et celles correspondant aux modes dipolaire et quadrupolaire sont représentées en fonction de la longueur d'onde fondamentale, voir Figure 4.3. Le résultat est très différent de celui obtenu pour la section efficace d'extinction linéaire car maintenant la contribution quadrupolaire est supérieure à celles du mode dipolaire. Ce résultat, à première vue surprenant, peut s'expliquer simplement. L'excitation du mode dipolaire nécessite la présence d'un effet retardé à la longueur d'onde fondamentale, correspondant, au premier ordre, au mode quadrupolaire. Le mode quadrupolaire contribue faiblement à la réponse optique à la longueur d'onde fondamentale pour les longueurs d'onde étudiées ici, entre 600 nm et 1000 nm. Par contre, la contribution quadrupolaire de l'onde de second harmonique ne nécessite pas d'effets retardés à la longueur d'onde fondamentale et ne souffre donc pas de cette limitation. Pour cette raison, le mode quadrupolaire domine le processus de génération de second harmonique dans le cas de nanoparticules d'argent de 60 nm de diamètre.

Dans le but de caractériser l'efficacité du mode quadrupolaire de l'onde de second harmonique comme détecteur plasmonique, des calculs ont été effectués pour différentes valeurs de l'indice de réfraction du milieu environnant. La position du maximum de la résonance en fonction de l'indice optique de la matrice est représentée sur la Figure 4.4. Un ajustement par une

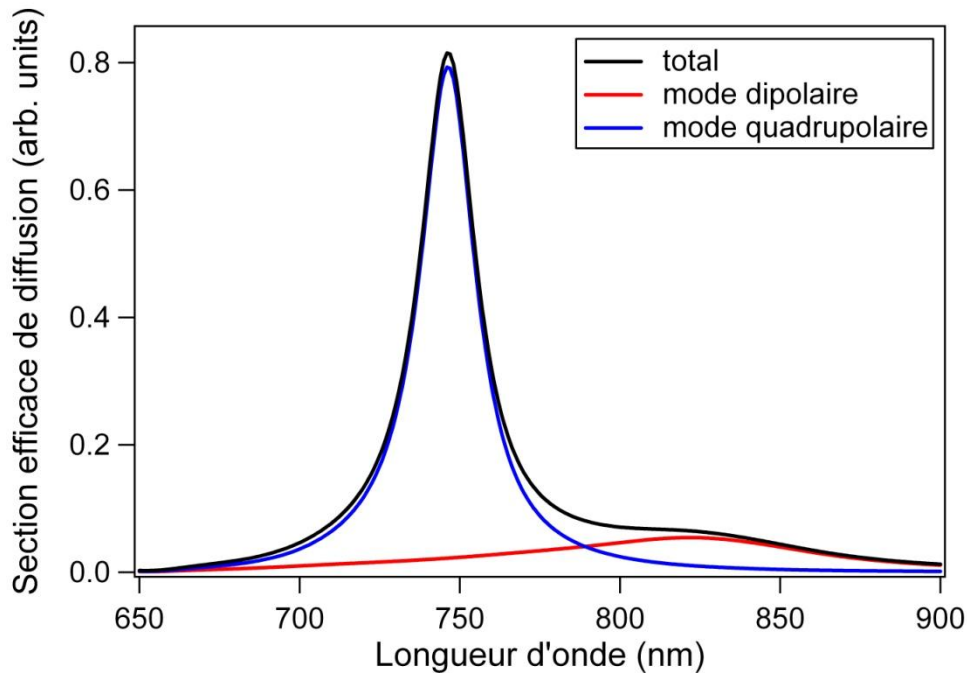


Figure 4.3 : Section efficace de diffusion de second harmonique dans le cas d'une nanoparticule d'argent de 60 nm de diamètre placée dans l'eau ( $n = 1.33$ ).

fonction linéaire donne une sensibilité égale à 208 nm/RIU, exactement 2 fois celle déterminée dans le cas linéaire. Cet effet est dû aux propriétés intrinsèques de la génération de second harmonique. En effet, la résonance quadrupolaire est sondée à la longueur d'onde d'émission, qui vaut la moitié de la longueur d'onde fondamentale, et non pas à celle d'excitation. Pour cette raison, un décalage de la résonance quadrupolaire de 1 nm induit un décalage du maximum de l'émission de second harmonique quadrupolaire de 2 nm pour la longueur d'onde d'excitation, ou longueur d'onde fondamentale. Ce résultat est tout à fait général et on peut noter qu'un facteur 3 est obtenu dans le cas de la génération de troisième harmonique. Néanmoins, la figure de mérite est la même dans les cas linéaire et non linéaire car la résonance est également plus large d'un facteur 2 dans le cas de la génération de second harmonique. Le principal avantage de la génération de second harmonique réside donc dans la possibilité de sonder des modes multipolaires supérieurs ayant des propriétés intéressantes par rapport au cas linéaire.

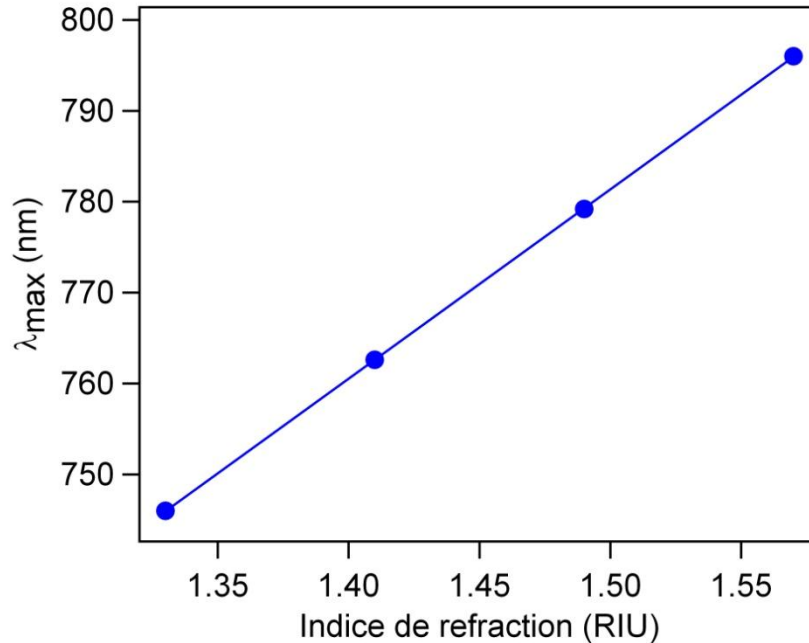


Figure 4.4 : Longueur d'onde fondamentale correspondant aux maximums du mode quadrupolaire en fonction de l'indice optique de la matrice.

#### 4.4 Optimisation du capteur : effet de taille

Comme montré par la formule (4.1), le décalage de la résonance correspondant à un mode donné augmente avec la taille de la nanoparticule. Pour quantifier cet effet de taille, des calculs ont été effectués pour différents diamètres. La Figure 4.5 montre la position du maximum du mode quadrupolaire en fonction de l'indice optique de la matrice pour des nanoparticules ayant un diamètre allant de 20 nm à 100 nm. Comme attendu, l'effet de l'indice optique augmente avec la taille des nanoparticules, ce qui se traduit par une augmentation de la sensibilité. On pourrait donc penser que l'utilisation de nanoparticules les plus grosses possibles, dont la taille sera alors limitée par le contrôle de leur synthèse, est recommandée. Néanmoins, comme discuté lors de la partie précédente, il est nécessaire de prendre également en compte la largeur de la résonance. La figure de mérite est représentée en fonction du diamètre sur la Figure 4.6. Contrairement à la sensibilité, la variation de la figure de mérite n'est pas monotone et un maximum est observé



pour un diamètre de 60 nm. En effet, non seulement l'effet de l'indice de la matrice sur la position de la résonance quadrupolaire augmente avec le diamètre des nanoparticules, mais aussi la largeur de la résonance. La compétition entre ces deux effets mène à une figure de mérite maximum pour un diamètre de 60 nm. La valeur obtenue est alors de 9,5. Par comparaison, la figure de mérite obtenue pour le mode dipolaire est seulement de 3,8, plus de deux fois inférieure à celle correspondant au mode quadrupolaire. Ce résultat montre clairement l'intérêt à utiliser des modes supérieurs pour la détection des variations de l'indice optique, facilement réalisable par la génération de second harmonique.

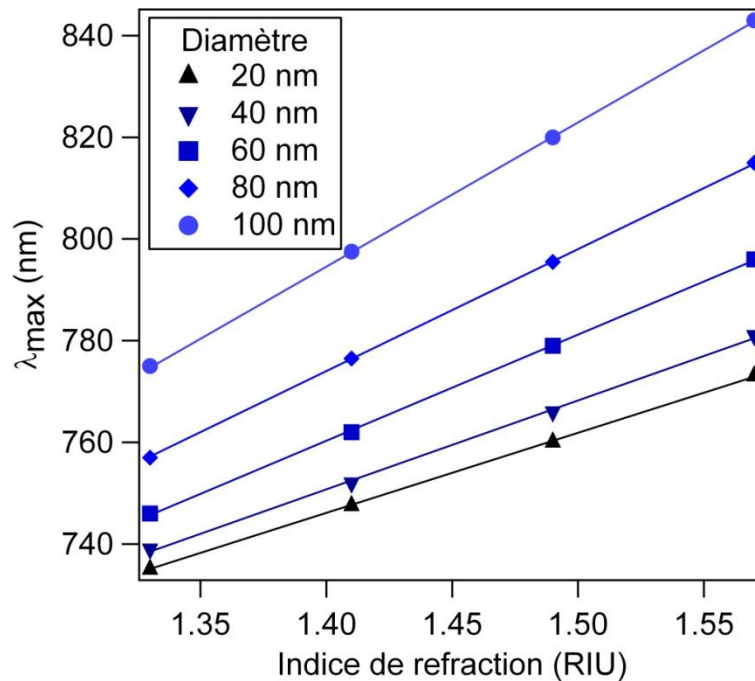


Figure 4.5 : Longueur d'onde fondamentale correspondant au maximum du mode quadrupolaire en fonction de l'indice optique de la matrice pour différentes tailles de nanoparticules d'argent (diamètre compris entre 20 nm et 100 nm).

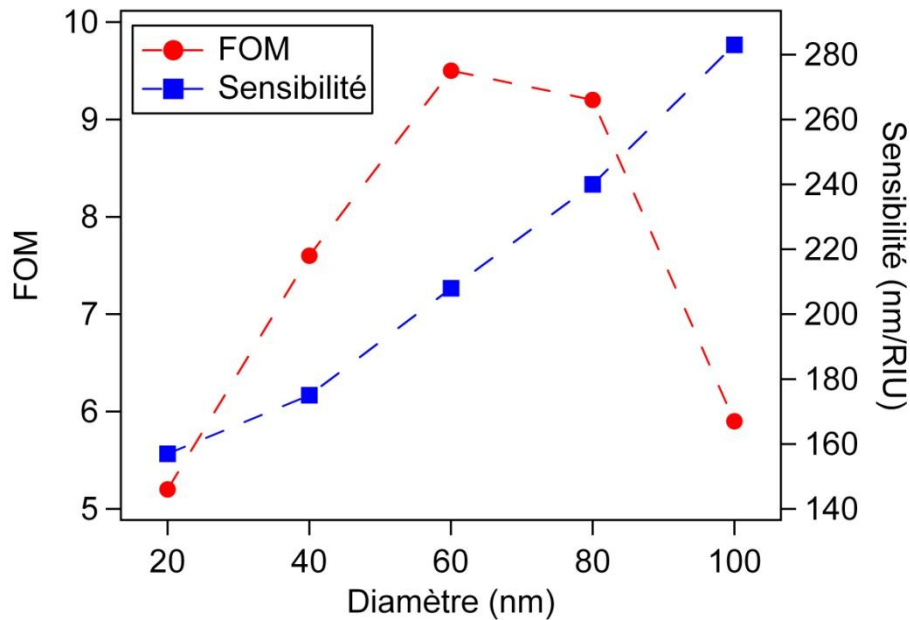


Figure 4.6 : Figure de mérite (FOM) et sensibilité en fonction du diamètre des nanoparticules dans le cas d'une matrice ayant un indice de réfraction  $n=1.4$ .

#### 4.5 Nanoparticules d'or comme capteur plasmonique

Dans cette partie, nous proposons de discuter le cas des nanoparticules d'or. La section efficace de diffusion de second harmonique par une nanoparticule d'or de 80 nm de diamètre est représentée sur la Figure 4.7. Les contributions des modes dipolaire et quadrupolaire sont également représentées. Contrairement au cas de l'argent, la réponse non linéaire n'est pas dominée par le mode quadrupolaire mais par le mode dipolaire, ce qui complique la détection des modes multipolaires supérieurs. La Figure 4.8 montre la position des maxima d'émissions des modes dipolaire et quadrupolaire par une nanoparticule d'or de 80 nm de diamètre en fonction de l'indice optique de la matrice. Comme discuté précédemment, le maximum du mode dipolaire se déplace vers les grandes longueurs d'onde plus vite que celui du mode quadrupolaire avec l'augmentation de l'indice optique. En effet, dans le cas de l'or, les résonances de plasmon de surface recouvrent en partie les transitions interbandes. Les valeurs des sensibilités respectives,

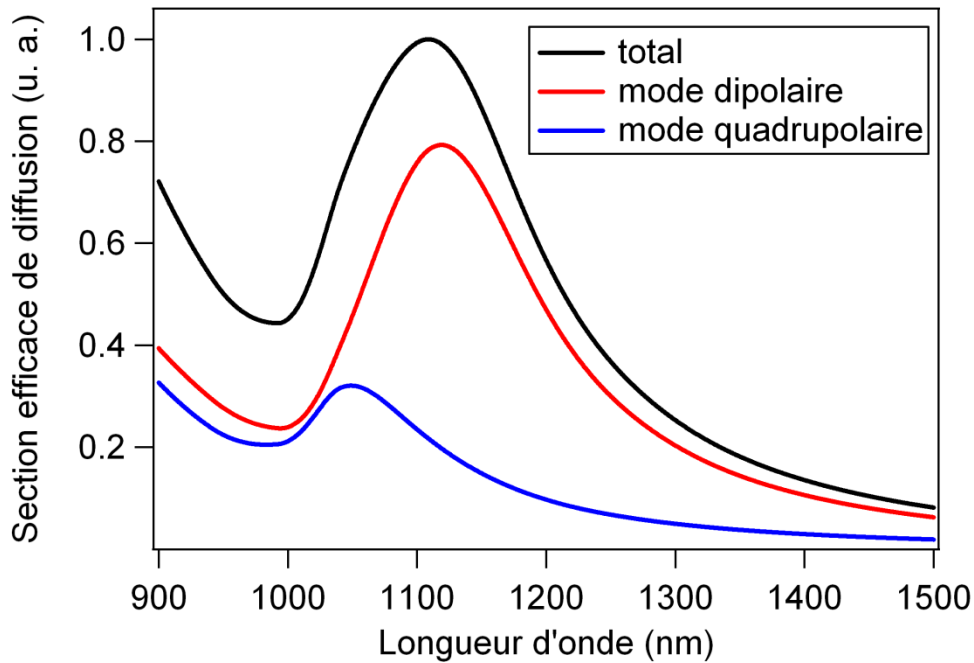


Figure 4.7 : Section efficace de diffusion de second harmonique dans le cas d'une nanoparticule d'or de 80 nm de diamètre placée dans l'eau ( $n = 1.33$ ).

obtenues grâce à un ajustement par une fonction linéaire, sont de 296 nm/RIU pour le mode dipolaire et de 114 nm/RIU pour le mode quadrupolaire. Pour rappel, cette valeur est de 240 nm/RIU pour une nanoparticule d'argent de même diamètre. L'impact du diamètre de la nanoparticule d'or sur la sensibilité est représenté sur la Figure 4.9. Celle-ci augmente avec la taille des nanoparticules, comme prédit par la formule 4.1. La sensibilité est de 430 nm/RIU dans le cas de nanoparticules d'or de 120 nm de diamètre par exemple. Comme mis en évidence précédemment, la sensibilité n'est pas l'unique paramètre pour caractériser un capteur plasmonique. Pour cette raison, les différentes figures de mérite ont été calculées et présentées sur la figure 4.10. Dans le cas du mode dipolaire, la figure de mérite est maximum pour un diamètre de 80 nm alors que, dans le cas du mode quadrupolaire, il serait nécessaire d'utiliser des nanoparticules d'or d'un diamètre supérieur à 120 nm si on voulait optimiser la détection de variation d'indice. Néanmoins, les valeurs obtenues sont plus faibles que celles obtenues pour les nanoparticules d'argent, montrant qu'il est préférable d'utiliser des nanoparticules d'argent comme capteur plasmonique.

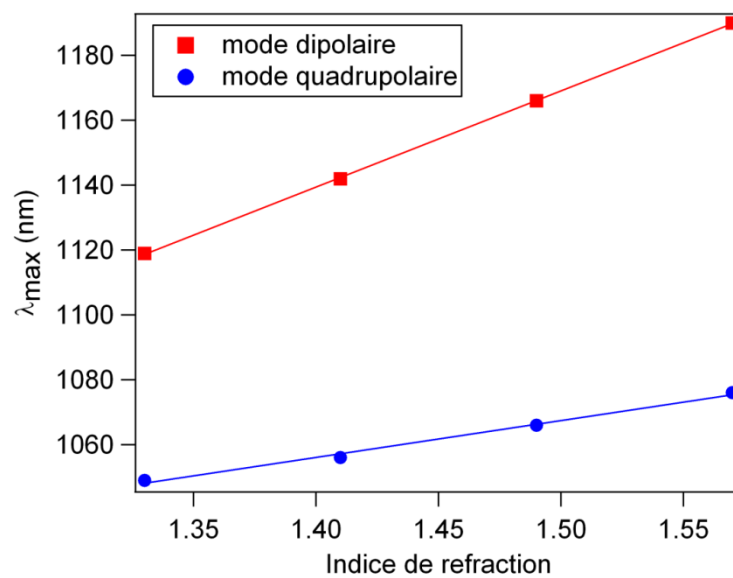


Figure 4.8 : Longueur d'onde fondamentale correspondant aux maxima d'émission des modes quadrupolaire (cercle) et dipolaire (carré) en fonction de l'indice optique de la matrice.

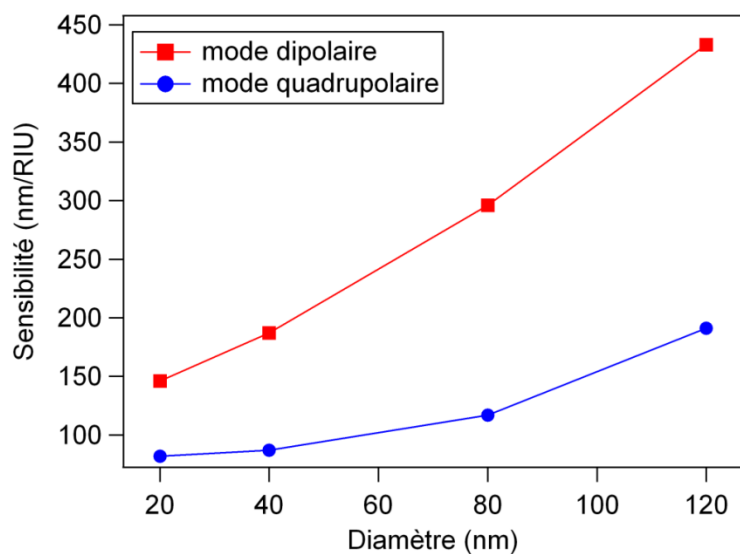
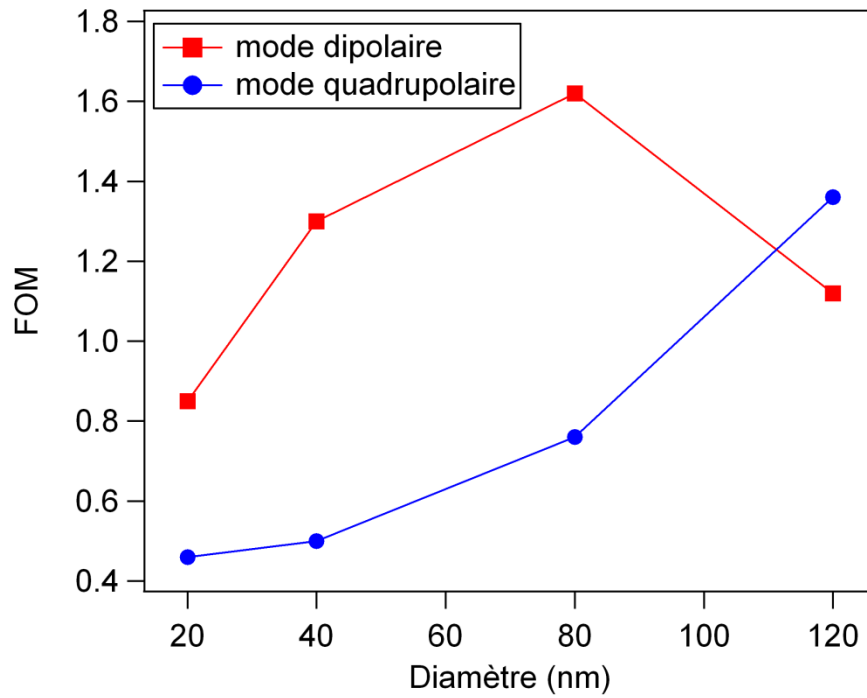


Figure 4.9 : Sensibilité des modes dipolaire et quadrupolaire en fonction du diamètre des nanoparticules d'or.



*Figure 4.10 : Figure de mérite (FOM) des modes dipolaire et quadrupolaire en fonction du diamètre des nanoparticules d'or.*

## 4.6 Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons montré que l'usage des techniques optiques non linéaires permet d'accroître l'efficacité des capteurs plasmoniques. Pour cela, nous avons étudié un cas simple, celui de la génération de second harmonique par une sphère. Nous avons montré que la sensibilité, le décalage de la résonance plasmon en fonction de la variation d'indice optique de la matrice, était multipliée par un facteur 2 en raison des propriétés intrinsèques de la génération de second harmonique.

Un autre avantage a également été mis en évidence : l'usage de la génération de second harmonique permet une détection aisée des modes multipolaires supérieurs, en particulier quadrupolaire et octupolaire, dont les propriétés peuvent être idéales pour la détection de la variation de l'indice optique du milieu environnant. A titre d'exemple, la résonance quadrupolaire d'une sphère d'argent de 60 nm de diamètre possède une figure de mérite égale à 9.5 alors que la résonance dipolaire de la même sphère possède une figure de mérite égale à 3.8 seulement.

Pour l'instant, l'efficacité du couplage entre optique non linéaire et capteurs plasmoniques n'a été montré que théoriquement. La validation expérimentale est en cours de réalisation. L'acquisition récente d'un laser accordable (Chameleon Ultra I, Coherent), source laser appropriée pour les études en fonction de la longueur d'onde, facilitera l'étude des capteurs plasmoniques. Comme dans le cas de l'optique linéaire, il sera intéressant d'étudier l'impact de la forme des nanoparticules sur les propriétés de détection puisque des sensibilités plus élevées ont été rapportées dans certain cas.

## 4.7 Bibliographie

- [1] Maier, S. A., *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, New York, **2007**.
- [2] Eah, S.-K.; Jaeger, H.; Scherer, N.; Wiederrecht, G. P.; Lin, X. M. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 96, 031902.
- [3] Mock, J. J.; Barbic, M.; Smith, D. R.; Schultz, D. A.; Schultz, S. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 6755.
- [4] Mayer, K. M. and Hafner, J. H. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3828.
- [5] Anker, J. N.; Hall, W. P.; Lyandres, O.; Shah, N. C.; Zhao, J.; Van Duyne, R. P. *Nat. Mat.* **2008**, 7, 442-452.
- [6] Oldenburg, S. J.; Averitt, R. D.; Westcott, S. L.; Halas N. J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 288, 243-247.
- [7] Liz-Marzán, L. M. *Langmuir* **2006**, 22, 32-41.
- [8] Nehl, C. L.; Liao, H. W.; Hafner, J. H. *Nano Lett.* **2006**, 6, 683.
- [9] Sherry, L. J.; Chang, S. H.; van Duyne, R. P.; Wiley, B. J.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2005**, 5, 2034.
- [10] Mock, J. J.; Smith, D. R.; Schultz, S. *Nano Lett.* **2003**, 3, 485.
- [11] Luk'yanchuk, B.; Zheludev, N. I.; Maier, S. A.; Halas, N. J.; Nordlander, P.; Giessen, H.; Chong, C. T. *Nat. Mat.* **2010**, 9, 707-715.
- [12] Dadap, J. I.; Shan, J.; Eienthal, K. B.; Heinz, T. F. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4045.
- [13] Dadap, J. I.; Shan, J.; Heinz, T. F. *J. Opt. Soc. Am. B* **2004**, 21, 1328-1347.
- [14] Bukasov, R.; Shumaker-Parry, J. S. *Nano Lett.* **2007**, 7, 1113.
- [15] Chen, H.; Kou, X.; Yang, Z.; Ni, W.; Wang, J. *Langmuir* **2008**, 24, 5233.

[16] Billaud, P. ; Huntzinger, J.-R.; Cottancin, E.; Lermé, J.; Pellarin, M.; Arnaud, L.; Broyer, M.; Del Fatti, N.; Vallée, F. *Eur. Phys. J. D.* **2007**, 43, 271.





# Chapitre V : Génération de second harmonique des nanoparticules d'argent : résonances Fano non linéaires

## 5.1 Introduction

Une des principales raisons du fort attrait pour les nanostructures métalliques est la possibilité de localiser la lumière en leur voisinage mais également de la manipuler [1]. De nombreux auteurs ont en effet discuté comment la distribution spatiale de l'amplitude du champ électromagnétique pouvait être contrôlée par les structures plasmoniques [2]. Deux stratégies principales ont été utilisées par le passé. La première est l'utilisation de l'effet de pointe, le champ électromagnétique pouvant être localisé aux extrémités de pointes métalliques [3]. L'usage de pointe métallique en microscopie en champ proche optique (SNOM) permet ainsi d'obtenir une résolution spatiale bien supérieure à la limite de diffraction. La deuxième stratégie consiste à approcher deux nanostructures métalliques à une distance inférieure à la dizaine de nanomètres. C'est ainsi le cas par exemple de deux nanoparticules métalliques formant ainsi un dimère [4]. Le champ électromagnétique est alors fortement localisé à l'interstice entre les deux nanostructures. La sensibilité aux variations des propriétés optiques dans cette zone est plus forte que dans le cas de nanostructures plasmoniques isolées. Cette forte localisation accroît donc l'efficacité de détection, permettant ainsi d'atteindre la sensibilité nécessaire pour la détection de molécules uniques par exemple [5-7].

La manipulation de la réponse optique des nanostructures métalliques est importante pour le développement de nouvelles applications. Il a été récemment mis en évidence que briser la symétrie à l'échelle nanométrique était une voie prometteuse pour manipuler la réponse spectrale des systèmes plasmoniques [8, 9]. Cette brisure de symétrie mène à l'observation de résonances atypiques, dites de Fano, ayant un profil asymétrique particulier [10]. De tels profils sont observés dans de nombreux domaines de la physique, notamment en physique atomique. Ce chapitre est dédié à l'observation de telles résonances en plasmonique non linéaire à travers un cas particulier, celui de la génération de second harmonique dans les nanoparticules métalliques sphériques. Le principe de résonance en physique est introduit au cours de la première partie,

permettant ensuite de mieux souligner les propriétés uniques des résonances Fano. L'observation des résonances Fano en plasmonique est ensuite discutée dans la partie 5.3, où on abordera notamment les conditions nécessaires à leur observation. La partie 5.4 montre comment ces conditions peuvent être satisfaites dans le cas de nanoparticules d'argent pour lesquels les effets retards sont importants.

## 5.2 Résonance en physique

Au cours de cette partie, les résonances seront abordées d'un point de vue général. Le cas de l'oscillateur harmonique en régime forcé est discuté pour mettre en évidence les propriétés des résonances. Le cas plus complexe des résonances Fano est ensuite abordé.

### 5.2.1 Résonance : exemple de l'oscillateur harmonique en régime forcé

L'oscillateur harmonique présente un grand intérêt en physique car il permet de décrire un grand nombre de systèmes, parmi lesquels l'oscillation collective des électrons de conduction d'une nanoparticule métallique. Le but de cette partie est d'introduire la notion de résonance et de déterminer ses propriétés. Un cas simple d'oscillateur harmonique en régime forcé est constitué par une masse  $m$  accrochée à un ressort de constante de raideur  $k$  dont le mouvement est entretenu par une force extérieure appliquée par un moteur par exemple. Si on considère une excitation à la pulsation  $\omega$ , la position  $x$  de la masse est régie par l'équation suivante :

$$\ddot{x} + \Gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = Fe^{i\omega t} \quad (5.1)$$

où  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$  est la pulsation propre du système et  $\Gamma = 1/\tau$  où  $\tau$  est le temps d'amortissement lié aux frottements. La solution de cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$x(t) = x_0 e^{-i\varphi} e^{i\omega t} \quad (5.2)$$

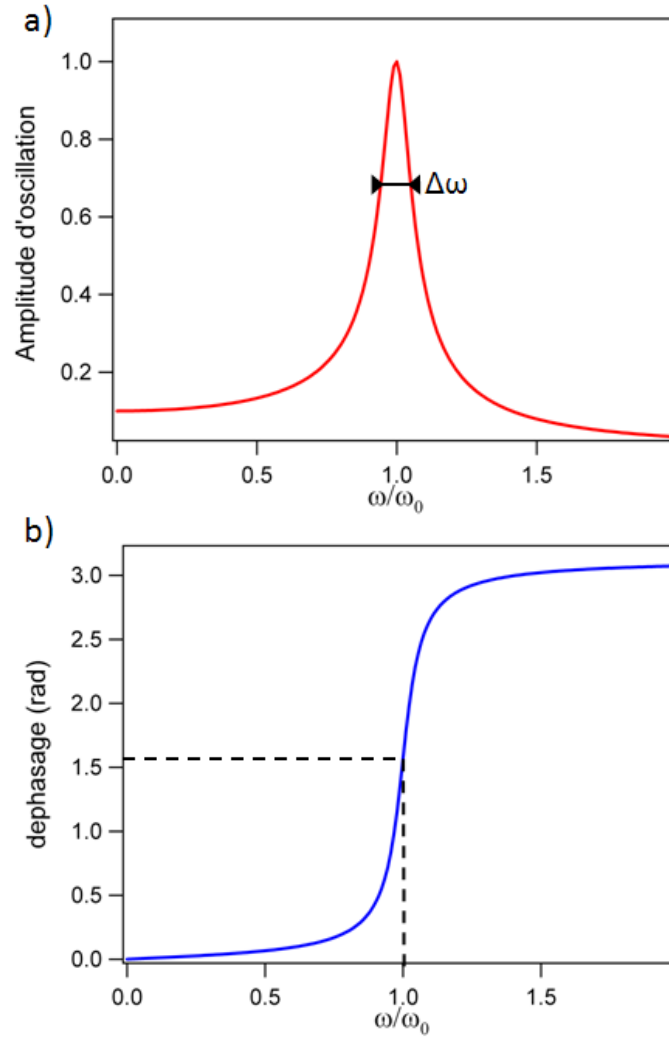


Figure 5.1 : amplitude d'oscillation (a) et déphasage de la réponse par rapport à l'excitation (b) en fonction de la pulsation d'excitation divisée par la pulsation propre de l'oscillateur.

où  $\varphi$  est le déphasage entre la réponse et l'excitation. En introduisant cette solution dans l'équation (5.1), on montre que l'amplitude d'oscillation et le déphasage s'écrivent:

$$x_0(\omega) = \frac{F}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}} \quad (5.3)$$

$$\varphi = \arctan\left(-\frac{\Gamma \omega}{\omega^2 - \omega_0^2}\right) \quad (5.4)$$

Comme attendu, l'amplitude d'oscillation est une fonction lorentzienne où la plus grande amplitude correspond au cas où le système est excité à sa fréquence propre. La largeur de la résonance  $\Delta\omega$ , évaluée au maximum d'amplitude divisé par  $\sqrt{2}$ , est égale à  $\Gamma$ . On voit que la largeur d'une résonance est liée à son temps d'amortissement, propriété découlant de celles des transformées de Fourier. Concernant le déphasage, il varie de 0, pour les fréquences inférieures à la fréquence de résonance, à  $\pi$  pour celles qui lui sont supérieures. Le déphasage vaut alors  $\pi/2$  exactement à la résonance. Après cette brève introduction, tournons maintenant notre attention sur un autre type de résonances, les résonances de Fano.

### 5.2.2 Résonances de Fano

Nous venons d'étudier l'oscillateur harmonique, outil permettant de décrire un grand nombre de comportements en Physique. Nous avons vu que l'amplitude de l'oscillation du système en fonction de la fréquence d'excitation est décrite par une fonction lorentzienne. Il existe d'autres types de résonances parmi lesquels les résonances de Fano. Elles ont été observées pour la première fois et portent maintenant le nom par le physicien Ugo Fano qui a aussi décrit leur mécanisme [10]. Il a ainsi introduit un modèle très général décrivant ces résonances comme résultant de l'interaction entre un continuum d'état et un état discret. La Figure 5.2 schématise l'apparition d'une résonance de Fano dans un cas simple mais historiquement important [11] : l'ionisation d'un atome. L'ionisation peut avoir lieu par deux chemins. Le premier est l'éjection d'un électron dans le continuum d'états à la suite de l'absorption d'énergie par l'atome. Le second est l'effet Auger, au cours duquel un électron donne son énergie à un autre en se désexcitant. L'énergie devant être conservée, ce chemin mène à un état discret car l'énergie est quantifiée. Les résonances de Fano apparaissent lors de l'interférence quantique entre les paquets d'onde décrivant l'électron suivant les deux chemins.

Nous venons de décrire le processus physique menant à des résonances de Fano mais nous n'avons pas encore donné la raison pour laquelle un profil de résonance particulier est observé. Dans la partie précédente, il a été mis en évidence que la phase entre la réponse et l'excitation évolue rapidement au voisinage de la résonance. C'est la proximité d'interférences constructives

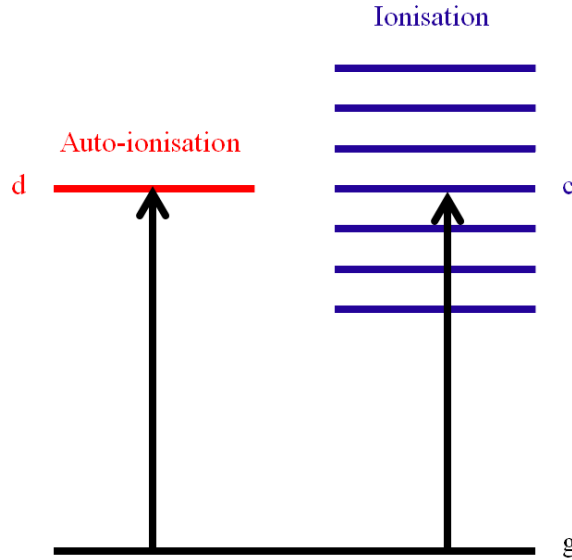


Figure 5.2 : Résonance de Fano résultant de l'interférence quantique entre deux chemins d'ionisation : l'ionisation directe d'un électron de cœur (continuum) et l'auto-ionisation par effet Auger (état discret) (ref. 11)

et destructives qui donne aux résonances de Fano leur profil asymétrique particulier (Fig. 5.3). La forme exacte du profil obtenu dépendant en effet de l'interaction entre l'état discret et le continuum d'états, interaction quantifiée par le paramètre  $q$ . Dans le cas d'un état discret d'énergie  $E_d$  et de largeur  $\Gamma_d$ , le profil de la section efficace du phénomène physique observé est décrit par la formule :

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{(\varepsilon + q)^2}{\varepsilon^2 + 1} \quad (5.5)$$

où  $\varepsilon$  est l'énergie réduite définie par  $2(E - E_d) / \Gamma_d$ . Le paramètre  $q$  caractérise le rapport entre les forces de couplage vers l'état discret et vers le continuum. Ce paramètre peut varier de 0 à l'infini, donnant toute leur richesse aux résonances de Fano. Dans le cas où  $q = 0$ , une anti-résonance symétrique est observée, telle une fenêtre de faible diffusion dans un continuum plat, Figure 5.4. Pour  $q = \infty$ , cas correspondant à une faible probabilité d'exciter le continuum, on retrouve un profil lorentzien. Finalement, entre ces deux cas extrêmes, de nombreux profils asymétriques peuvent être observés. En guise d'exemple, le cas  $q = 1$  est représenté sur la Figure 5.4.

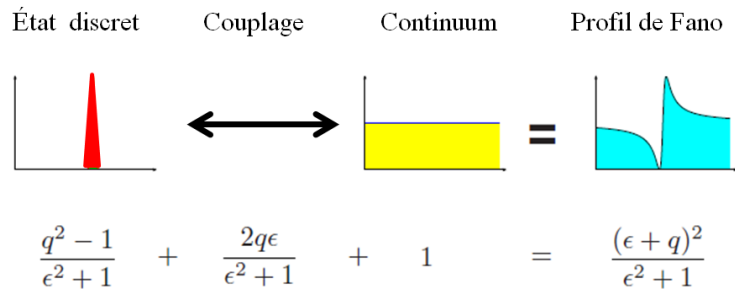


Figure 5.3 : Illustration de la formule de Fano, comme la superposition de la forme Lorentzienne d'un état discret et d'un continuum d'états plat (ref. 11).

Au cours de cette partie, nous avons introduit de manière succincte les résonances de Fano. Le but n'était pas de décrire la richesse de la physique liée à ces résonances, mais, plus simplement, de décrire l'origine de ces profils si particuliers. Le lecteur intéressé par une description plus complète pourra se référer aux nombreuses revues sur le sujet. La prochaine partie est dédiée à la discussion des résonances de Fano dans un cas plus proche du sujet de cette thèse, celui de la plasmonique.

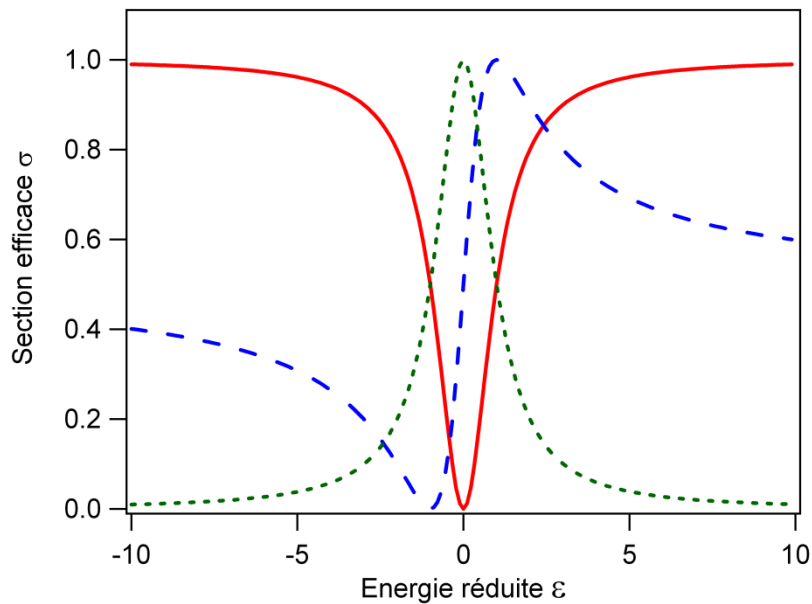


Figure 5.4 : différents profils Fano correspondant à différentes valeurs du paramètre  $q$  :  $q = 0$  (ligne continue rouge),  $q = 1$  (tirets bleus) et  $q \rightarrow \infty$  (pointillés verts)

### 5.3 Observation des résonances de Fano en Plasmonique

Au cours de la partie précédente, les résonances de Fano ont été introduites de manière générale, comme le résultat de l'interaction entre un état discret et un continuum. Nous proposons de discuter maintenant comment les résonances de Fano ont pu être observées dans le domaine de la plasmonique [8, 9, 12-15]. Bien sûr, il est nécessaire de disposer d'un état discret interagissant avec un continuum et deux solutions ont été proposées dans le passé. La première est de coupler en champ proche deux nanoparticules métalliques, une d'or et une d'argent, utilisant le fait que la résonance dipolaire d'une nanoparticule d'argent de faible diamètre se situe, d'un point de vue énergétique, au sein des transitions interbandes de la nanoparticule d'or, ces dernières jouant le rôle du continuum d'états, comme montré par G. Bachelier *et al.* [9].

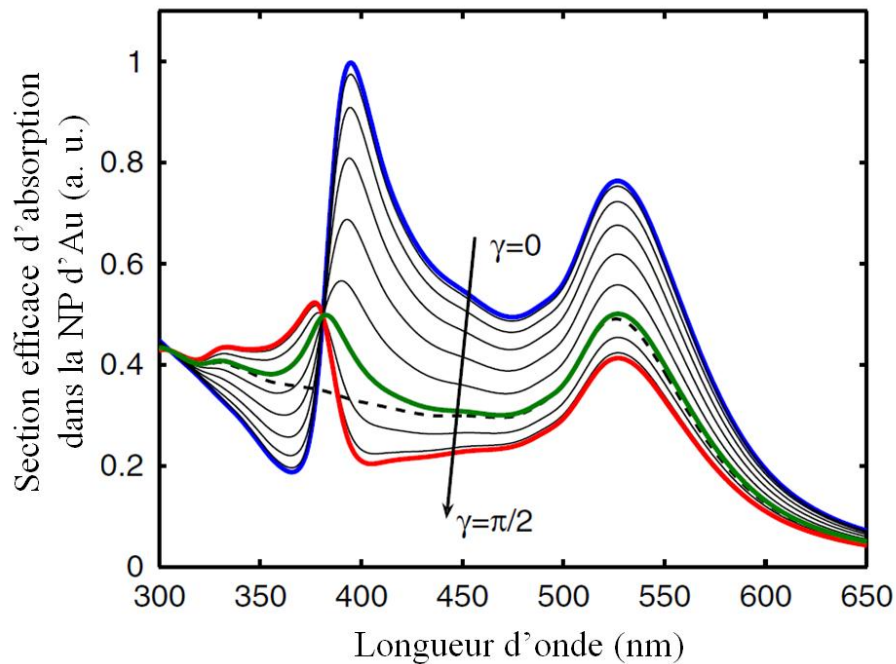


Figure 5.5 : Section efficace d'absorption de la nanoparticule d'or au sein d'un dimère or-argent en fonction de la polarisation incidente (ref. 9).



La deuxième idée, plus proche de celle mise en œuvre dans ce travail, consiste à superposer du point de vue spectral deux résonances plasmoniques ayant des largeurs à mi-hauteur très différentes [8]. Ces résonances sont généralement obtenues par couplage plasmonique entre les modes des sous-structures menant à la création de modes dits « sombres » car faiblement couplés à la lumière et ayant une largeur spectrale faible, et de modes dits « brillants », fortement couplés à la lumière et possédant une largeur spectrale plus grande (par conséquent une durée de vie plus courte). La théorie décrivant l'hybridation entre modes plasmons issus de différentes structures a été développée par Prodan *et coll.* et a permis de décrire la réponse optique de nombreux systèmes [16]. Cette théorie sera discutée plus largement dans le chapitre suivant, dédié à l'étude des nano-coquilles métalliques.

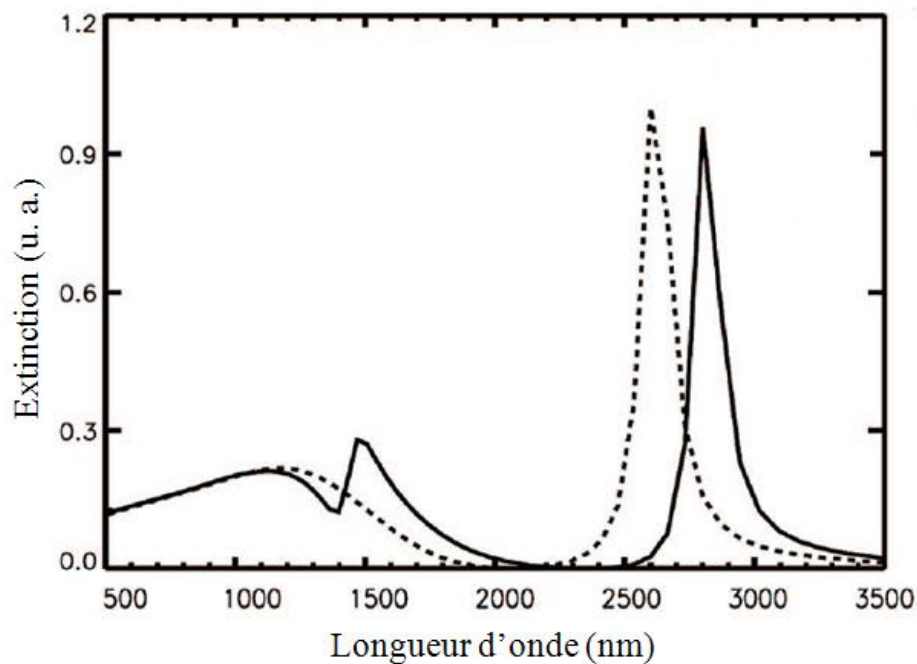


Figure 5.6 : Section efficace d'extinction pour une cavité d'argent pour laquelle le disque et la couronne sont concentriques (pointillés) ou pour un désaxage de 15 nm (ligne continue)(ref. 8).

La superposition spectrale des résonances est une condition nécessaire, mais pas forcément suffisante, à l'observation de profils de Fano. Ces derniers peuvent être observés par la mesure de deux observables différentes en champ lointain: la section efficace totale d'extinction ou le champ électrique diffusé dans une direction particulière. L'observation des profils de Fano dans la section efficace totale d'extinction nécessite que les modes intervenants interfèrent. En effet, si les modes intervenants sont orthogonaux, les interférences constructives ayant lieu dans certaines directions d'émission sont compensées par les interférences destructives ayant lieu dans d'autres directions et la section efficace de diffusion totale est la somme des sections efficaces de diffusion correspondant à chacun des modes et aucun profil de Fano ne peut être observé. Une possibilité est donc de collecter le champ électrique dans une direction particulière. Dans ce cas, des interférences peuvent effectivement être observées entre les contributions des différents modes. A titre d'exemple, on peut ainsi noter qu'il est possible d'observer des résonances de Fano au voisinage de la résonance quadripolaire dans l'onde diffusée par une nanostructure aussi simple qu'une sphère, par l'interférence entre les champs électriques liés aux modes dipolaire et quadripolaire [17]. Dans la suite de ce chapitre, nous allons voir comment ces idées peuvent être appliquées dans le cas de la génération de second harmonique par les nanoparticules métalliques.

## **5.4 Observation des résonances de Fano non linéaires**

### **5.4.1 Spectre d'extinction des nanoparticules d'argent de 140 nm de diamètre**

Avant de discuter la réponse non linéaire des nanoparticules d'argent, nous proposons de revenir brièvement à leur réponse linéaire. La Figure 5.7 montre le spectre d'extinction de la solution aqueuse de nanoparticules d'argent étudiée par diffusion hyper Rayleigh. On peut noter que ce spectre est plus complexe que celui attendu dans la limite des petites tailles qui ne comporterait qu'une résonance lorentzienne correspondant au mode dipolaire. Ceci est dû à la présence de plusieurs modes multipolaires induits par les effets retardés, non négligeables pour cette taille de nanoparticules approchant les 140 nm de diamètre. Chacun de ces modes peut être excité individuellement de manière résonante mais à différentes longueurs d'onde. Dans le but de

déterminer la position de chacune des résonances, le spectre d'extinction présenté sur la Figure 5.7 a été ajusté par la théorie de Mie en prenant en compte une distribution en taille des nanoparticules de profil gaussien. Le meilleur accord est obtenu pour une distribution centrée sur un diamètre de nanoparticules de 140 nm et un écart type de 12 nm. La contribution de chacun des modes au spectre d'extinction total est représentée sur la Figure 5.7. La résonance du mode dipolaire couvre toute la partie visible du spectre électromagnétique. Cette largeur est expliquée par le temps de vie très court de ce mode dipolaire, celui-ci étant fortement couplé à la lumière. A plus haute énergie, on trouve ensuite les résonances quadrupolaire et octupolaire qui sont plus étroites. On peut noter que la première condition à remplir pour l'observation de résonance de Fano, c'est-à-dire la superposition spectrale des résonances, est satisfaite dans le cas des nanoparticules d'argent de 140 nm de diamètre.

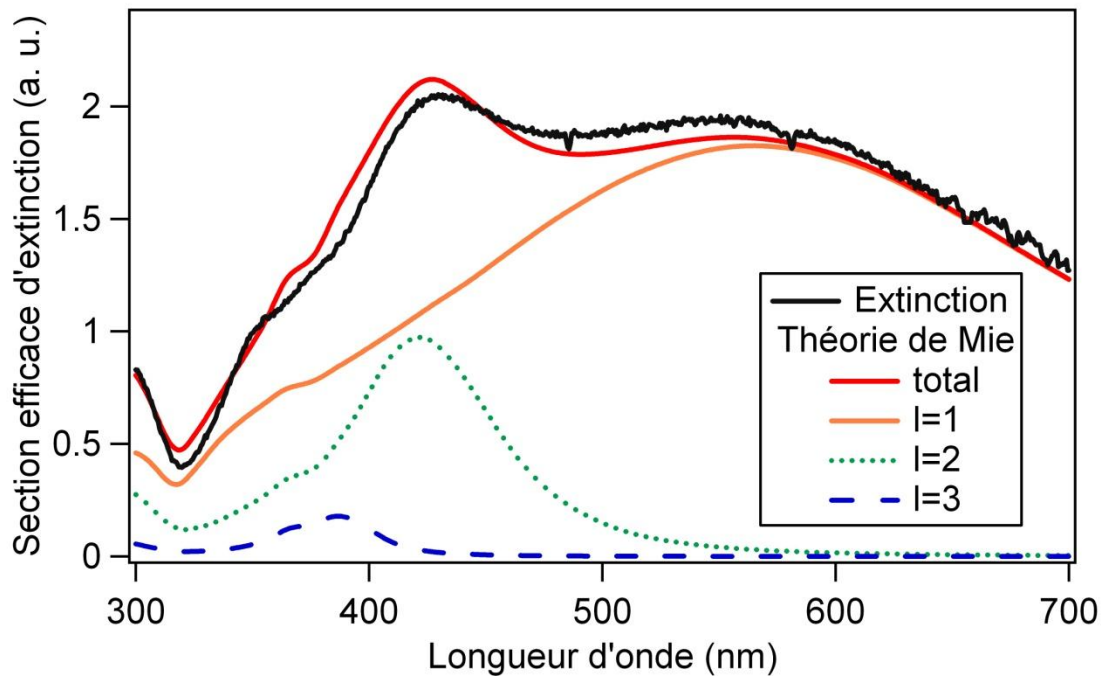


Figure 5.7 : Spectre d'extinction d'une solution aqueuse de nanoparticules d'argent mesuré par spectroscopie d'absorption UV-visible. Le spectre est ajusté par la théorie de Mie prenant en compte une distribution en taille des nanoparticules centrée sur un diamètre de 140 nm et ayant un écart type de 12 nm.

### 5.4.2 Diffusion hyper Rayleigh des nanoparticules d'argent de 140 nm de diamètre

Après avoir discuté de la réponse linéaire des nanoparticules d'argent de 140 nm de diamètre, nous proposons maintenant d'étudier leur réponse non linéaire par des mesures de diffusion hyper Rayleigh. Des mesures ont été réalisées à différentes longueurs d'onde d'excitation comprises entre 760 nm et 840 nm. Les mesures ont d'abord été réalisées en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident. Pour une onde de second harmonique polarisée perpendiculairement au plan de diffusion, le résultat est indépendant de la longueur d'onde, montrant toujours la même structure à quatre lobes, caractéristique d'une émission de type quadrupolaire. Ceci n'est pas surprenant car, si on se réfère à la théorie de Mie étendue à la génération de second harmonique, seuls les modes pairs sont visibles dans cette configuration expérimentale.

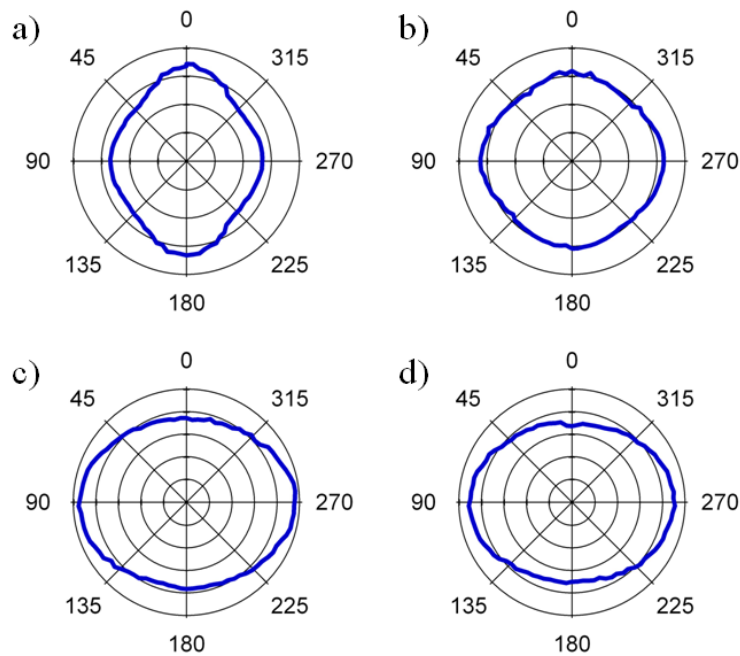


Figure 5.8 : Intensité de l'onde harmonique mesurée pour une solution aqueuse de nanoparticules d'argent de 140 nm de diamètre en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidente pour une onde harmonique polarisée dans le plan de diffusion. Longueur d'onde harmonique égale à 383 nm (a), 395 nm (b), 407 nm (c) et 419 nm (d)

La Figure 5.8 montre la même expérience réalisée cette fois pour une onde de second harmonique polarisée dans le plan de diffusion pour des longueurs d'onde harmonique allant de 383 nm à 419 nm. Cette fois, le résultat obtenu dépend fortement de la longueur d'onde. En effet, dans cette configuration expérimentale, les modes impairs (dipolaire et octupolaire) sont sélectionnés et leur poids relatif dépend de la longueur d'onde. Non seulement l'amplitude du champ électrique émis par un mode augmente lorsque celui-ci est excité de manière résonante mais sa phase varie également en fonction de la longueur d'onde. La phase du champ électrique émis par le mode octupolaire change notamment lorsque la longueur d'onde varie de part et d'autre de la résonance correspondante. Ceci explique que l'interférence entre les modes dipolaires et octupolaires est constructive pour une onde incidente polarisée perpendiculairement au plan de diffusion dans le cas des plus courtes longueurs d'onde (383 nm) mais constructive pour une onde incidente polarisée dans le plan de diffusion dans le cas des plus grande longueur d'onde (419 nm). La phase du champ électrique émis par le terme dipolaire reste par contre constante car toutes les longueurs d'onde étudiées se situent du même côté de la résonance dipolaire.

### 5.4.3 Détermination des coefficients de Rudnick et Stern

Comme dans le cas des nanoparticules d'or, la génération de second harmonique dans les nanoparticules d'argent peut avoir plusieurs origines possibles. Pour cette raison, les coefficients de Rudnick et Stern [18] ont été déterminés en utilisant le protocole présenté au Chapitre 3, en considérant une sphère métallique d'argent de 140 nm de diamètre pour les simulations par la méthode des éléments finis. La Figure 5.9 montre les coefficients  $a$  et  $b$  normalisés par rapport au coefficient  $d$  obtenus sur la plage de longueur d'onde étudiée précédemment. Malgré la présence des résonances octupolaires et quadrupolaire, les coefficients de Rudnick et Stern ne dépendent que faiblement de la longueur d'onde sur la plage étudiée. Ce résultat n'est toutefois pas étonnant car les coefficients de Rudnick et Stern, qui pondèrent l'efficacité de chacune des sources de la réponse de second harmonique ( $\chi_{\perp\perp\perp}$ ,  $\chi_{\parallel\parallel\perp}$  et  $\gamma_{\text{bulk}}$ ) ne sont pas affectés par les résonances de Mie mais plutôt par les résonances électroniques. Or la plage de longueur étudiée se situe au-

dessous du seuil des transitions interbandes de l'argent et une faible variation est donc attendue dans ce cas. La phase du coefficient  $a$ , par rapport au coefficient  $d$  pris comme référence, évolue lentement de  $\pi/4$  sur la plage étudiée. Pour mieux comprendre cette évolution, l'ajustement des résultats expérimentaux a été effectué en utilisant les champs électriques calculés pour des sphères d'argent de 130 nm et 150 nm de diamètre. Dans ces cas, l'évolution des coefficients est beaucoup plus forte et chaotique car la position des résonances ne correspond plus vraiment entre la simulation et l'expérience. La variation de phase observée est attribuée à la distribution en taille, non prise en compte dans les simulations par éléments finis pour des raisons de temps de calcul. L'ajustement par une valeur constante donne ainsi les valeurs numériques suivantes pour les coefficients de Rudnick et Stern :  $|a| = 0,75 \pm 0,01$  et  $b = 0,01 \pm 0,01$ . Ce résultat montre à nouveau que le terme proportionnel à l'élément  $\chi_{///\perp}$  de la susceptibilité non linéaire peut être négligé. Il ne sera donc pas pris en compte dans la suite de la discussion.

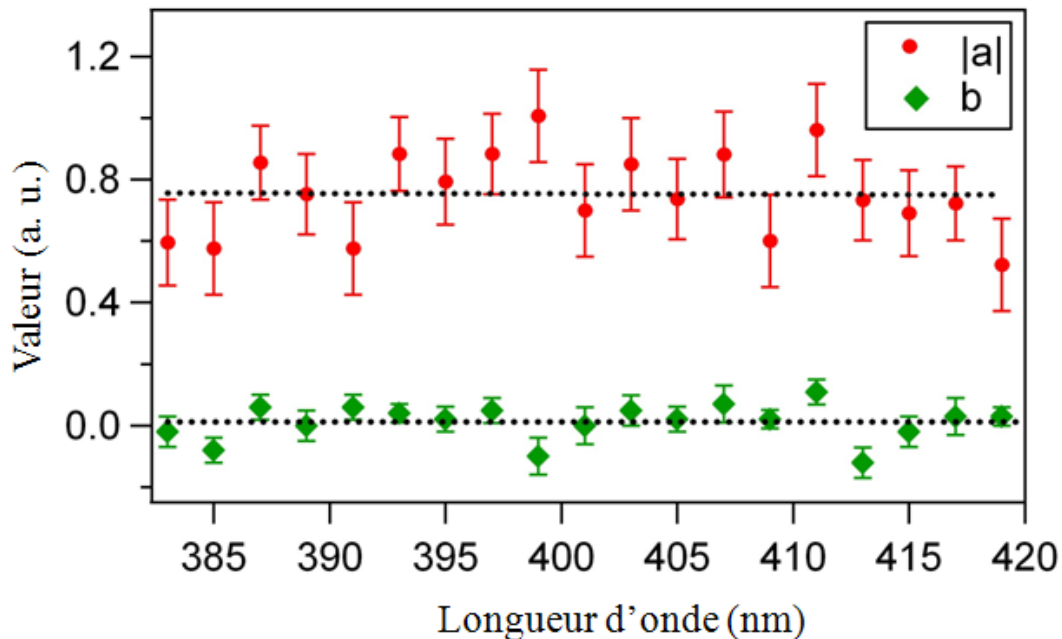


Figure 5.9 : norme du coefficient  $a$  (cercles) et coefficient  $b$  (losanges) normalisés par rapport au coefficient  $d$  en fonction de la longueur d'onde harmonique. Les pointillés montrent les ajustements par une constante.

#### 5.4.4 Mise en évidence des profils de Fano non linéaires

Nous venons de voir que les coefficients de Rudnick et Stern pouvaient être considérés comme constants lorsque les photons à la fréquence de second harmonique n'étaient pas assez énergétiques pour induire des transitions interbandes. Nous proposons maintenant d'étendre la plage étudiée à des longueurs d'onde plus courtes dans le but de couvrir toute la résonance octupolaire. Des simulations par la méthode des éléments finis ont été effectuées pour des longueurs d'onde comprises entre 325 nm et 425 nm, plage plus grande que celle ayant pu être étudiée expérimentalement. La Figure 5.10 montre le résultat de ces simulations en ne considérant que la contribution de la polarisation non linéaire proportionnelle à l'élément  $\chi_{\perp\perp\perp}$  de la susceptibilité non linéaire. Il est intéressant de noter que le profil observé dépend fortement de l'angle de polarisation de l'onde incidente, évoluant d'un profil pratiquement symétrique pour une onde incidente polarisée perpendiculairement au plan de diffusion à un profil asymétrique lorsque l'angle de polarisation  $\gamma$  est égale à  $\pi/4$ . Dans ce dernier cas, on peut observer que, pour une longueur d'onde de second harmonique égale à 380 nm, l'interférence entre les modes dipolaire et octupolaire engendre une suppression totale de l'onde de second harmonique émise à angle droit. Cette suppression est possible seulement si les amplitudes des champs électriques émis par les modes dipolaire et octupolaire sont identiques mais leur phase opposées. Cette condition ne peut être satisfaite que pour une polarisation incidente et une longueur d'onde données. Ce phénomène est analogue à un processus déjà mis en évidence dans les systèmes moléculaires : la transparence induite par onde électromagnétique (electromagnetically induced transparency ou EIT). Ce concept a récemment été étendu à l'optique linéaire des systèmes plasmoniques [19, 20].

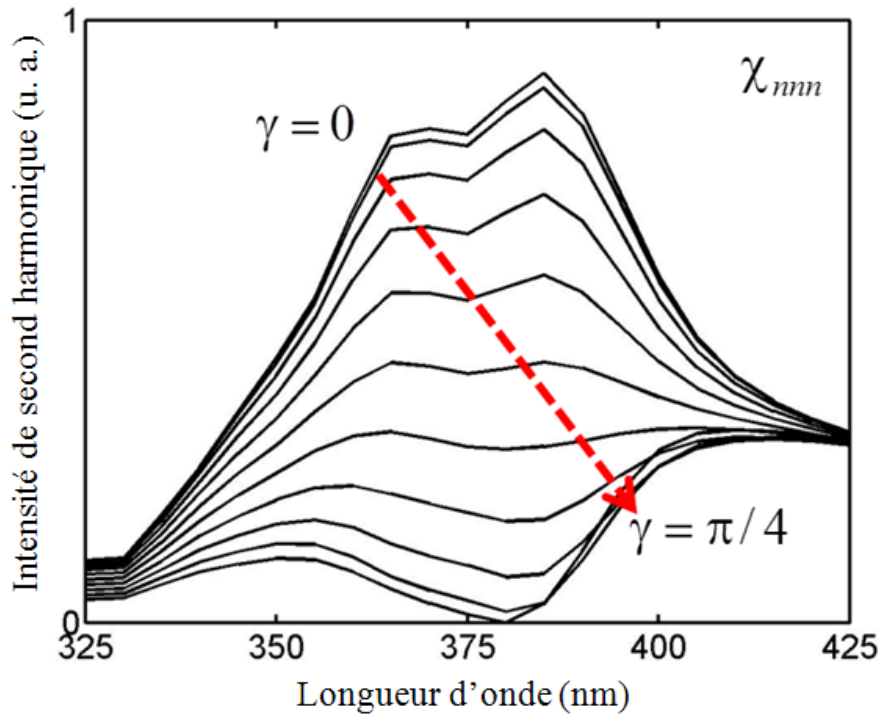


Figure 5.9 : Evolution de l'intensité de second harmonique polarisée dans le plan de diffusion émise par la contribution proportionnelle à l'élément  $\chi_{nmn}$  de la susceptibilité non linéaire en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidente et de la longueur d'onde de l'onde harmonique.

La Figure 5.10 montre le résultat des simulations par éléments finis en ne considérant cette fois que la contribution proportionnelle à  $\gamma_{bulk}$ . On peut observer que, cette fois, l'intensité de second harmonique émise ne s'annule jamais. Ce résultat s'explique simplement : le poids relatif des contributions dipolaire et octupolaire dépend de la contribution considérée et, dans le cas de la contribution proportionnelle à  $\gamma_{bulk}$ , l'amplitude du mode octupolaire est trop faible pour compenser celle du mode dipolaire pour toutes les polarisations incidentes et longueurs d'onde.



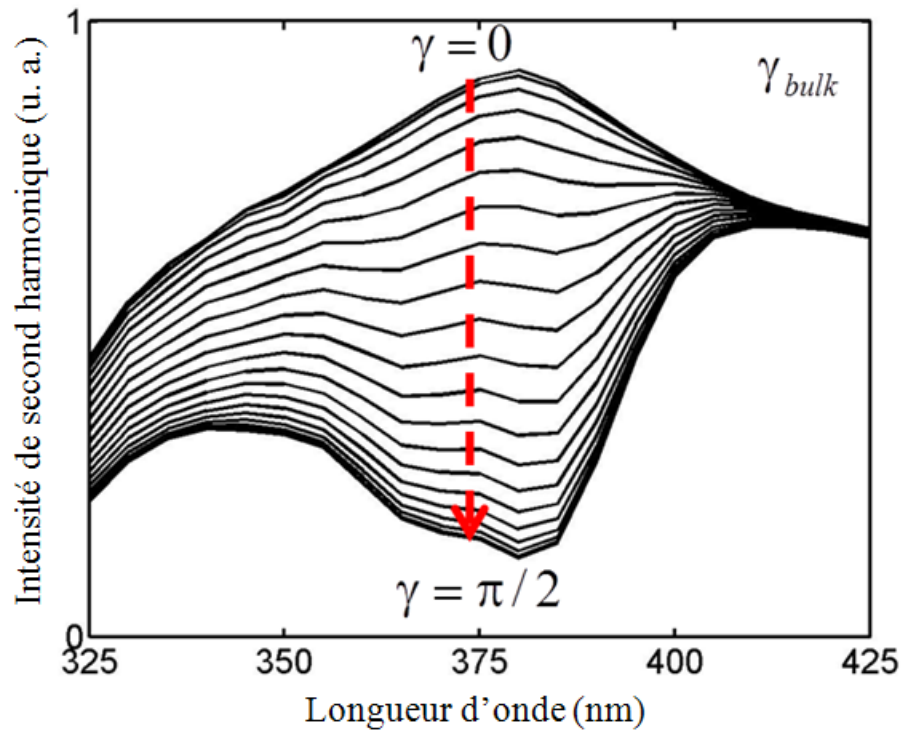


Figure 5.10 : Evolution de l'intensité de second harmonique polarisée dans le plan de diffusion émise par la contribution proportionnelle à  $\gamma_{bulk}$  en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidente et de la longueur d'onde harmonique.

## 5.5 Conclusions

Au cours de ce Chapitre, nous avons mis en évidence des profils de Fano dans le processus de génération de second harmonique par des nanoparticules métalliques. Ces profils sont observables en raison de l'interférence entre les amplitudes des champs électriques émis par les modes dipolaire et octupolaire. Contrairement à la majorité des travaux rapportant de tels profils, la particularité ici provient du fait que la symétrie n'a pas à être brisée car c'est l'interférence entre les champs, et non entre les modes, qui est nécessaire. L'intérêt de la génération de second harmonique pour l'observation des résonances de Fano réside ainsi dans le fait que les modes peuvent être découplés facilement, comme cela a été démontré au Chapitre 2.

Malheureusement, les profils de Fano n'ont pas été observés expérimentalement au cours de ce travail pour deux raisons. La première, d'origine purement matérielle, est que le laser utilisé ne couvre pas toute la plage de longueurs d'onde nécessaire. Cette limitation a été levée par l'acquisition récente d'un laser Chameleon Coherent couvrant une plage de longueurs d'onde allant de 650 nm à 1200 nm.. La deuxième, plus fondamentale, provient de l'interférence entre les différentes sources non linéaires, les différentes origines décrites par les coefficients de Rudnick et Stern. Les interférences entre ces différentes contributions pourraient masquer les profils de Fano, rendant leur observation difficile.

## 5.6 Bibliographie

- [1] Schuller, J. A.; Barnard, E. S.; Cai, W.; Jun, Y. C.; White, J. S.; Brongersma, M. L. , *Nature Mat.* **2010**, 9, 368.
- [2] Novotny, L. and Hecht, B. *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, New York, 2006.
- [3] Bouhelier, A.; Beversluis, M.; Hartschuch, A.; Novotny, L. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 013903.
- [4] Enoch, S.; Quidant, R.; Badenes, G. *Opt. Express* **2004**, 12, 3422.
- [5] Jain, P. K. and El-Sayed, M. A. *Nano Lett.* **2008**, 8, 4347.
- [6] Aćimović, S. S.; Kreuzer, M. P.; González, M. U.; Quidant, R. *ACS Nano* **2009**, 3, 1231.
- [7] Imura, K.; Okamoto, H.; Hossain, M. K.; Kitajima, M. *Nano Lett.* **2006**, 6, 2173.
- [8] Hao, F.; Sonnefraud, Y.; Van Dorpe, P.; Maier, S. A.; Halas, N. J.; Nordlander, P. *Nano Lett.* **2008**, 8, 3983.
- [9] Bachelier, G.; Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Jonin, C.; Del Fatti, N.; Vallee, F.; Brevet, P.-F. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 197401.
- [10] Fano, U. *Phys. Rev.* **1961**, 124, 1866.
- [11] Miroshnichenko, A. E.; Flach, S.; Kivshar, Y. S. *Rev. Mod. Phys.* **2010**, 82, 2257.
- [12] Luk'yanchuk, B.; Zheludev, N. I.; Maier, S. A.; Halas, N. J.; Nordlander, P.; Giessen, H.; Chong, C. T. *Nature Mat.* **2010**, 9, 707.
- [13] Gallinet, B. and Martin, O. J. F. *ACS Nano* **2011**, 5, 8999.
- [14] Giannini, V.; Francescato, Y.; Amrania, H.; Phillips, C. C.; Maier, S. A. *Nano Lett.* **2011**, 11, 2835.
- [15] Christ, A.; Martin, O. J. F.; Ekinci, Y.; Gippius, N. A.; Tikhodeev, S. G. *Nano Lett.* **2008**, 8, 2171.
- [16] Prodan, E.; Radloff, C.; Halas, N. J.; Nordlander, P. *Science* **2003**, 302, 419.

- [17] Tribelsky, M. I.; Flach, S.; Miroshnichenko, A. E.; Gorbach, A. V.; Kivshar, Y. S. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 043903.
- [18] Rudnick, J. and Stern, E. A. *Phys. Rev. B* **1971**, 4, 4274.
- [19] Zhang, S.; Genov, D. A.; Wang, Y.; Liu, M.; Zhang, X. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 047401.
- [20] Liu, N.; Weiss, T.; Mesch, M.; Langguth, L.; Eigenthaler, U.; Hirscher, M.; Sönnichsen, C.; Giessen, H. *Nano Lett.* **2010**, 10, 1103.



# Chapitre VI : Théorie de Mie étendue au cas de la génération de second harmonique par des nano-coques métalliques

## 6.1 Introduction

Une nano-coque (appelée « nanoshell » en anglais) métallique est une nanoparticule composée d'un cœur diélectrique recouvert par une couche métallique [1] (Fig. 6.1). Comme dans le cas des nanoparticules sphériques, leur réponse optique est dominée par les résonances de plasmons de surface, oscillations collectives des électrons de conduction de la coquille métallique. Les propriétés linéaires des nano-coques sont aujourd'hui bien comprises. Cette compréhension est grandement facilitée par l'introduction de modes d'hybridation. Les modes hybrides des nano-coques sont des combinaisons linéaires des modes plasmons d'une sphère et d'une cavité [2-4]. Ils seront introduits dans la première partie de ce chapitre. Ces nano-coques métalliques ont déjà démontrés leur utilité lors de différentes applications pratiques, notamment pour augmenter l'interaction lumière-matière à l'échelle nanoscopique permettant par exemple la destruction des cellules cancéreuses [5-11].

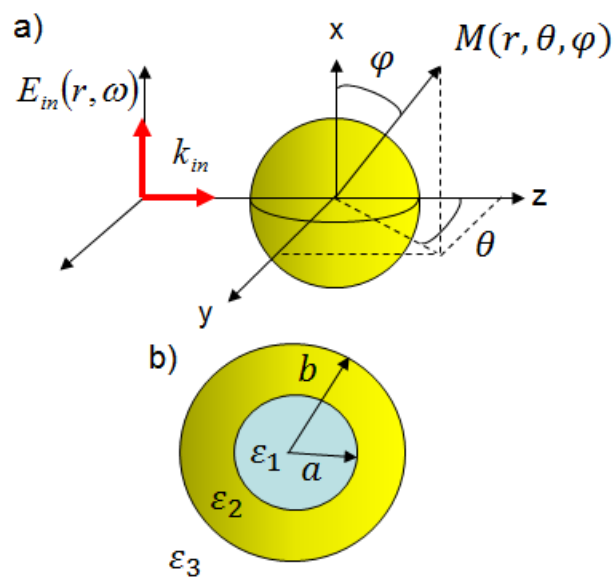


Figure 6.1 : Schéma descriptif d'une nano-coque métallique.

Comme exposé lors du Chapitre 2, la théorie de Mie a été étendue par le passé au cas des processus non linéaires comme la génération de second harmonique, la somme de fréquence ou la génération de troisième harmonique [12-18]. Elle a également été étendue au cas de la réponse linéaire de systèmes composés de sphères concentriques comme les nano-coques mais leur réponse non linéaire n'a pas encore fait l'objet d'une étude détaillée [19, 20]. Cependant, la génération de second harmonique par une nano-coque métallique a été discutée mais uniquement dans le cadre de l'approximation dipolaire. Néanmoins, les effets retardés n'ont pas été pris en compte alors qu'ils doivent très certainement jouer un rôle important, comme démontré dans le cas des nanoparticules sphériques [21]. Les nano-coques présentent en effet aussi une symétrie sphérique, géométrie présentant un centre d'inversion.

Au cours de ce chapitre, nous étendrons ainsi la théorie de Mie au cas de la génération de second harmonique par des nano-coques métalliques, prenant en compte les effets retardés. Nous limiterons toutefois la discussion à la réponse de surface par simplicité mais nous prendrons bien en compte les deux interfaces présentes dans ce système. Le modèle sera ensuite appliqué au cas des nano-coques d'argent et d'or, démontrant ainsi la flexibilité du modèle qui permet de passer de la réponse linéaire des nano-coques métalliques à leur réponse non linéaire.

## 6.2 Hybridation des modes plasmons

L'hybridation des modes plasmons a été brièvement mentionnée lors du chapitre dédié à l'observation des profils Fano non linéaires. Ce modèle est parfaitement adapté à la description des nano-coques métalliques et nous proposons ainsi de le discuter plus en détail. Ce modèle a pour but de décrire les modes plasmons d'une nanostructure complexe par une combinaison des modes de ces sous-structures. Les modes plasmons d'une nano-coque métallique sont donc ainsi obtenus par combinaison des modes plasmons d'une sphère et d'une cavité (Fig. 6.2). Cette combinaison des modes dipolaires de la sphère et de la cavité conduit à deux modes, l'un situé à plus basse énergie et noté  $|\omega_- \rangle$  et l'autre situé à plus haute énergie et noté  $|\omega_+ \rangle$  par rapport aux modes dont ils sont issus. Par analogie avec l'hybridation de fonctions d'onde atomiques pour construire une fonction d'onde moléculaire lors de la formation d'une liaison moléculaire, le

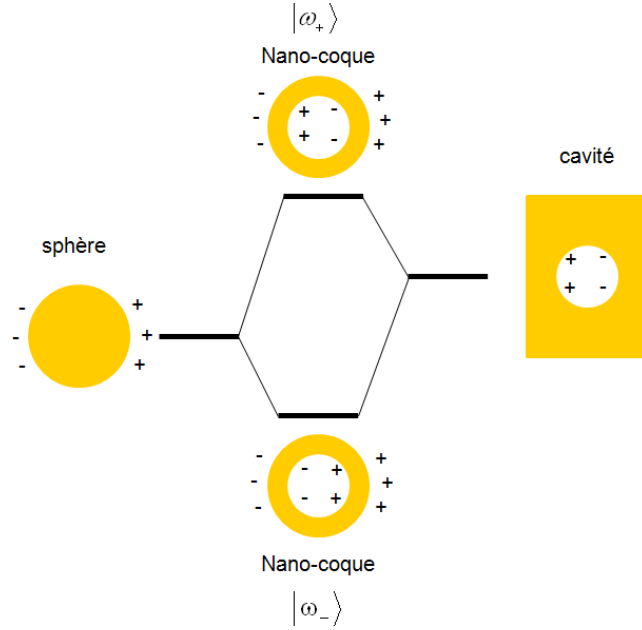


Figure 6.2 : Diagramme des niveaux d'énergie décrivant l'hybridation des modes plasmons dans le cas d'une nano-coque métallique ( Réf. 2).

mode de plus basse énergie  $|\omega_-\rangle$  est dit liant et le mode de plus haute énergie  $|\omega_+\rangle$  est dit anti-liant. Les moments dipolaires des modes initiaux sont alignés dans le cas du mode  $|\omega_-\rangle$ , menant à un moment dipolaire total élevé. Ce mode est dit brillant, car fortement couplé à la lumière. Au contraire, les moments dipolaires des modes initiaux sont opposés dans le cas du mode  $|\omega_+\rangle$ , menant à un moment dipolaire total faible. Ce mode est dit sombre car faiblement couplé à la lumière. Il ne peut en effet être excité directement par une onde électromagnétique plane incidente. La force du couplage entre les modes initiaux de la sphère et de la cavité dépend de l'épaisseur de la couronne. Plus elle est faible et plus le couplage est fort. Il a ainsi été démontré que les fréquences des modes plasmons dans une nano-coquille métallique sont données par la formule suivante [4]:

$$\omega_{l\pm}^2 = \frac{\omega_B^2}{2} \left[ 1 \pm \frac{1}{2l+1} \sqrt{1 + 4l(l+1) \left(\frac{a}{b}\right)^{2l+1}} \right] \quad (6.1)$$



où  $a$  et  $b$  sont, respectivement, le rayon interne et le rayon externe de la coquille (Fig. 6.1) et  $l$  l'ordre du mode plasmon ( $l = 1$ : mode dipolaire;  $l = 2$ : mode quadrupolaire...). Il est à noter que l'hybridation a lieu uniquement entre les modes de même symétrie et donc de même ordre  $l$ . Cette équation (2) montre aussi que la réponse spectrale d'une nano-coque métallique est contrôlée par le rapport entre le rayon interne et le rayon externe de la coquille. C'est tout l'intérêt des nano-coques métalliques qui possèdent ainsi un paramètre de contrôle de leurs propriétés optiques. A titre d'exemple, la figure 6.3 montre l'extinction en fonction de la longueur d'onde pour des nano-coques d'argent de différentes dimensions. Cette figure illustre parfaitement ce contrôle de la réponse optique par une modification de la morphologie des nano-coques. En effet, les positions des résonances dipolaire et quadrupolaire dépendent, fortement de la taille du cœur diélectrique. Pour des nano-coques de plus grandes tailles, un maximum d'absorption dans l'infrarouge peut ainsi être observé ce qui est difficilement réalisable pour une nanoparticule sphérique pleine.

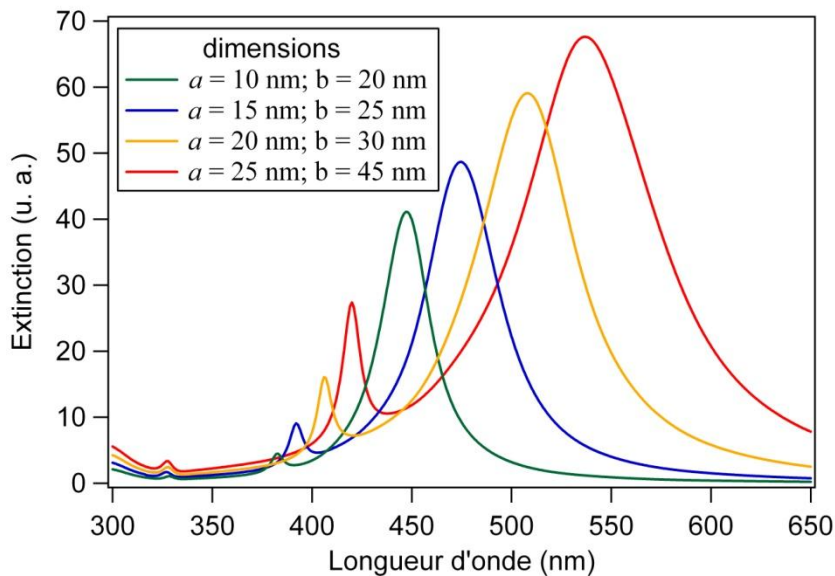


Figure 6.3 : Extinction en fonction de la longueur d'onde pour des nano-coques d'argent de différentes dimensions.

## 6.3 Développement de la théorie de Mie étendue au cas de la génération de second harmonique par les nano-coques métalliques

### 6.3.1 Calcul du champ fondamental

Comme dans le cas de la sphère pleine, il est nécessaire de calculer d'abord le champ électrique oscillant à la fréquence fondamentale. L'interaction d'une onde plane avec une structure formée par deux sphères concentriques peut ensuite être résolu en utilisant un développement multipolaire, comme montré par le passé [19, 20]. Sans perte de généralité, nous considérons ici une onde polarisée selon l'axe x et se propageant selon l'axe z. (Fig. 1). Dans ce cas, le champ électrique incident s'écrit :

$$\mathbf{E}_{inc}(\omega) = \sum_l \sum_{m=\pm 1} \frac{A_{l,m}^{E,inc}(\omega)}{k_3} \nabla \times j_l(k_3 r) \mathbf{X}_{l,m} + A_{l,m}^{M,inc}(\omega) j_l(k_3 r) \mathbf{X}_{l,m} \quad (6.2)$$

où  $k_3 = n_3 \omega / c$  avec  $n_3$  l'indice optique du milieu extérieur environnant et  $j_l(x)$  désigne les fonctions de Bessel sphériques de première espèce. Les coefficients  $A_{l,m}^{E,inc}$  et  $A_{l,m}^{M,inc}$  sont obtenus en développant l'onde plane sur la base des fonctions harmoniques sphériques vectorielles. Le champ électrique diffusé et présent au sein de la structure du cœur et de la coquille s'écrivent comme suit :

$$\mathbf{E}_{sca}(\omega) = \sum_l \sum_{m=\pm 1} \frac{A_{l,m}^{E,sca}(\omega)}{k_3} \nabla \times h_l(k_3 r) \mathbf{X}_{l,m} + A_{l,m}^{M,sca}(\omega) h_l(k_3 r) \mathbf{X}_{l,m} \quad (6.3)$$

$$\mathbf{E}_{core}(\omega) = \sum_l \sum_{m=\pm 1} \frac{A_{l,m}^{E,core}(\omega)}{k_1} \nabla \times j_l(k_1 r) \mathbf{X}_{l,m} + A_{l,m}^{M,core}(\omega) j_l(k_1 r) \mathbf{X}_{l,m} \quad (6.4)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{shell}(\omega) = & \sum_l \sum_{m=\pm 1} \frac{A_{l,m}^{E,shell}(\omega)}{k_2} \nabla \times j_l(k_2 r) \mathbf{X}_{l,m} + A_{l,m}^{M,shell}(\omega) j_l(k_2 r) \mathbf{X}_{l,m} \\ & + \frac{B_{l,m}^{E,shell}(\omega)}{k_2} \nabla \times y_l(k_2 r) \mathbf{X}_{l,m} + B_{l,m}^{M,shell}(\omega) y_l(k_2 r) \mathbf{X}_{l,m} \end{aligned} \quad (6.5)$$

où  $k_1 = n_1\omega/c$  et  $k_2 = n_2\omega/c$ ,  $n_1$  et  $n_2$  étant respectivement les indices de réfraction du cœur et de la coquille. Ces indices sont *a priori* dispersifs. Dans ces écritures, les fonctions  $y_l(x)$  sont les fonctions de Bessel sphériques de seconde espèce et les fonctions  $h_l(x)$  sont les fonctions sphériques de Hankel de première espèce. Les fonctions  $j_l(x)$  et  $y_l(x)$  sont régulières sur l'intervalle  $[a, b]$  et sont nécessaires pour décrire les champs dans la coque métallique. Le champ magnétique peut ensuite être calculé avec la loi de Faraday. Les 8 coefficients obtenus pour chacun des couples de valeurs  $(l, m)$  sont alors obtenus en appliquant les conditions de passage aux deux interfaces (voir Chapitre 2), l'interface cœur-coquille et l'interface coquille-milieu environnant. La connaissance du champ électrique fondamental permet ensuite de calculer les sources non linéaires pour la génération de second harmonique, c'est-à-dire la polarisation non linéaire située à chacune des interfaces.

### 6.3.2 Calcul de la polarisation non linéaire

La deuxième étape du modèle consiste donc à calculer les feuilles de polarisation non linéaire oscillant à la fréquence harmonique. Dans ce chapitre, nous considérerons uniquement une réponse non linéaire de surface due à la brisure de symétrie. Nous négligeons ainsi la contribution de volume. De plus, seule la composante  $\chi_{\perp\perp\perp}$  du tenseur de susceptibilité quadratique décrivant cette réponse est prise en compte. En effet, nous avons montré au cours du chapitre dédié à l'origine de la réponse que les autres contributions de surface étaient négligeables. Néanmoins, l'introduction d'autres éléments du tenseur, qui peut être nécessaire pour décrire d'autre type de matériaux, est immédiate. Les feuilles de polarisation présentent aux deux interfaces s'écrivent donc :

$$P_{surf,\perp}^{c-s}(2\omega) = \chi_{\perp\perp\perp}^{c-s} E_{\perp}(a^+, \omega) E_{\perp}(a^+, \omega) \delta(r - a^-) \quad (6.6)$$

$$P_{surf,\perp}^{s-sm}(2\omega) = \chi_{\perp\perp\perp}^{s-sm} E_{\perp}(b^-, \omega) E_{\perp}(b^-, \omega) \delta(r - b^+) \quad (6.7)$$

où c-s et s-sm désignent respectivement les interfaces coeur-coquille et coquille-milieu environnant. Les feuilles de polarisation sont donc placées en  $a^-$  et  $b^+$ , c'est-à-dire en dehors de la coquille métallique mais les champs électriques à la fréquence fondamentale sont évalués à l'intérieur de celle-ci. Il s'agit de la même convention que celle utilisée pour le calcul de la polarisation non linéaire d'une sphère pleine. Les deux feuilles de polarisation sont projetées sur la base des fonctions harmoniques sphériques :

$$P_{surf,\perp}^{c-s}(2\omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{l,m}^{c-s} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (6.8)$$

$$P_{surf,\perp}^{s-sm}(2\omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{l,m}^{s-sm} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (6.9)$$

Les coefficients  $C_{l,m}$  sont calculés à l'aide des propriétés des fonctions harmoniques sphériques. Après l'introduction des expressions obtenues pour le champ électrique à la fréquence fondamentale, ces coefficients s'écrivent :

$$C_{l,m}^{c-s} = \chi_{\perp\perp\perp} \sum_{\substack{l_1, m_1 = \pm 1 \\ l_2, m_2 = \pm 1}} \frac{\sqrt{l_1(l_1+1)l_2(l_2+1)} \frac{A_{l_1,m}^{E,shell} j_{l_1}(k_2 a) + B_{l_1,m}^{E,shell} y_{l_1}(k_2 a)}{k_2 a}}{\frac{A_{l_2,m}^{E,shell} j_{l_2}(k_2 a) + B_{l_2,m}^{E,shell} y_{l_2}(k_2 a)}{k_2 a}} \int d\Omega Y_{l,m}^* Y_{l_1, m_1} Y_{l_2, m_2} \quad (6.10)$$

$$C_{l,m}^{s-sm} = \chi_{\perp\perp\perp} \sum_{\substack{l_1, m_1 = \pm 1 \\ l_2, m_2 = \pm 1}} \frac{\sqrt{l_1(l_1+1)l_2(l_2+1)} \frac{A_{l_1,m}^{E,shell} j_{l_1}(k_2 b) + B_{l_1,m}^{E,shell} y_{l_1}(k_2 b)}{k_2 b}}{\frac{A_{l_2,m}^{E,shell} j_{l_2}(k_2 b) + B_{l_2,m}^{E,shell} y_{l_2}(k_2 b)}{k_2 b}} \int d\Omega Y_{l,m}^* Y_{l_1, m_1} Y_{l_2, m_2} \quad (6.11)$$

où le champ électrique fondamental est évalué dans la coquille métallique [44]. Les coefficients  $C_{l,m}$  sont non nuls seulement si l'intégrale  $\int d\Omega Y_{l,m}^* Y_{l_1, m_1} Y_{l_2, m_2}$  l'est aussi. Pour cette raison, les

règles de sélection sont les mêmes que dans le cas de la génération de second harmonique par une sphère pleine :

$$l \leq l_1 + l_2 \quad (6.12)$$

$$l + l_1 + l_2 \text{ pair} \quad (6.13)$$

$$m = m_1 + m_2 \quad (6.14)$$

Que les règles de sélection soient identiques pour une sphère et un système cœur-coquille n'est pas surprenant, ce résultat est même attendu, car ces deux objets ont la même symétrie sphérique. La différence se situe uniquement dans la valeur prise par les coefficients pondérant chacun des modes.

### 6.3.3 Calcul du champ de second harmonique émis

L'étape suivante est le calcul du champ électrique oscillant à la fréquence du second harmonique. Les coefficients pondérant chacun des modes sont obtenus en appliquant les conditions de passage aux deux interfaces en prenant en compte la présence des deux feuilles de polarisation. Les champs électriques diffusés, dans le cœur et la coquille s'écrivent :

$$\mathbf{E}_{sca}(2\omega) = \sum_l \sum_{m=0,\pm 2} \frac{A_{l,m}^{SH,sca}(2\omega)}{K_3} \nabla \times h_l(K_3 r) \mathbf{X}_{l,m} \quad (6.15)$$

$$\mathbf{E}_{core}(2\omega) = \sum_l \sum_{m=0,\pm 2} \frac{A_{l,m}^{SH,core}(2\omega)}{K_1} \nabla \times j_l(K_1 r) \mathbf{X}_{l,m} \quad (6.16)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{shell}(2\omega) = & \sum_l \sum_{m=0,\pm 2} \frac{A_{l,m}^{SH,shell}(2\omega)}{K_2} \nabla \times j_l(K_2 r) \mathbf{X}_{l,m} \\ & + \frac{B_{l,m}^{SH,shell}(2\omega)}{K_2} \nabla \times y_l(K_2 r) \mathbf{X}_{l,m} \end{aligned} \quad (6.17)$$

Puisque les fonctions harmoniques sphériques vectorielles sont orthogonales, les modes excités sont ceux pour lesquels les coefficients  $C_{l,m}$  ne s'annulent pas. Les modes multipolaires impliqués dans la génération de second harmonique par une nano-coque et une sphère sont ainsi identiques et ne varient que par la valeur qu'ils prennent, par leur contribution à l'onde totale. Ces deux systèmes ne diffèrent donc que par les propriétés des matériaux utilisés et les paramètres géométriques, rayons des deux sphères concentriques, mais pas des angles  $(\theta, \varphi)$ . Pour chacun des modes, les conditions de passage conduisent aux expressions suivantes :

$$\varepsilon_1(2\omega) \frac{j_l(K_1 r) A_{l,m}^{SH,core}(2\omega)}{K_1 r} = \varepsilon_2(2\omega) \frac{j_l(K_2 r) A_{l,m}^{SH,shell}(2\omega) + y_l(K_2 r) B_{l,m}^{SH,shell}(2\omega)}{K_2 r} \Big|_{r=a} \quad (6.18)$$

$$\varepsilon_2(2\omega) \frac{j_l(K_2 r) A_{l,m}^{SH,shell}(2\omega) + y_l(K_2 r) B_{l,m}^{SH,shell}(2\omega)}{K_2 r} = \varepsilon_3(2\omega) \frac{h_l(K_3 r) A_{l,m}^{SH,sca}(2\omega)}{K_3 r} \Big|_{r=b} \quad (6.19)$$

$$\frac{4\pi i \sqrt{l(l+1)} C_{l,m}^{c-s}}{\varepsilon_1(2\omega)} = - \frac{A_{l,m}^{SH,core}(2\omega) \frac{\partial}{\partial r} [r j_l(K_1 r)]}{K_1} + \frac{A_{l,m}^{SH,shell}(2\omega) \frac{\partial}{\partial r} [r j_l(K_2 r)] + B_{l,m}^{SH,shell}(2\omega) \frac{\partial}{\partial r} [r y_l(K_2 r)]}{K_2} \Big|_{r=a} \quad (6.20)$$

$$\frac{4\pi i \sqrt{l(l+1)} C_{l,m}^{s-sm}}{\varepsilon_3(2\omega)} = \frac{A_{l,m}^{SH,sca}(2\omega) \frac{\partial}{\partial r} [rj_l(K_3 r)]}{K_3} - \frac{A_{l,m}^{SH,shell}(2\omega) \frac{\partial}{\partial r} [rj_l(K_2 r)] + B_{l,m}^{SH,shell}(2\omega) \frac{\partial}{\partial r} [ry_l(K_2 r)]}{K_2} \Big|_{r=b} \quad (6.21)$$

Pour chacun des modes, ces quatres équations permettent de déterminer les quatres coefficients inconnus. Par la suite, nous calculerons uniquement le champ électrique harmonique en dehors de la nanostructure car il est le seul expérimentalement observable. Le coefficient correspondant s'écrit :

$$A_{l,m}^{E,sca}(2\omega) = \frac{4\pi \sqrt{l(l+1)}}{T_4 T_2^j + T_3 T_2^y} \left( \frac{T_4 C_{l,m}^{s-sm}}{\varepsilon_3(2\omega)} - \frac{T_2^y C_{l,m}^{c-s}}{\varepsilon_1(2\omega)} \right) \quad (6.22)$$

où les paramètres T s'écrivent :

$$T_1^j = \frac{\varepsilon_2(2\omega) j_l(K_2 r) \frac{\partial}{\partial r} [rj_l(K_1 r)] - \varepsilon_1(2\omega) j_l(K_1 r) \frac{\partial}{\partial r} [rj_l(K_2 r)]}{\varepsilon_1(2\omega) K_2(2\omega) j_l(K_1 r)} \Big|_{r=a} \quad (6.23)$$

$$T_1^y = \frac{\varepsilon_2(2\omega) y_l(K_2 r) \frac{\partial}{\partial r} [rj_l(K_1 r)] - \varepsilon_1(2\omega) j_l(K_1 r) \frac{\partial}{\partial r} [ry_l(K_2 r)]}{\varepsilon_1(2\omega) K_2 j_l(K_1 r)} \Big|_{r=a} \quad (6.24)$$

$$T_2^j = \frac{\varepsilon_2(2\omega) j_l(K_2 r) \frac{\partial}{\partial r} [rj_l(K_3 r)] - \varepsilon_3(2\omega) h_l(K_3 r) \frac{\partial}{\partial r} [rj_l(K_2 r)]}{\varepsilon_2(2\omega) j_l(K_2 r) K_3} \Big|_{r=b} \quad (6.25)$$

$$T_2^y = \frac{j_l(K_2 r) \frac{\partial}{\partial r} [r y_l(K_2 r)] - y_l(K_2 r) \frac{\partial}{\partial r} [r j_l(K_2 r)]}{K_2} \Bigg|_{r=b} \quad (6.26)$$

$$T_3 = \frac{n_2 \varepsilon_3(2\omega) h_l(k_3 b)}{n_3 \varepsilon_2(2\omega) j_l(k_2 b)} T_1^j \quad (6.27)$$

$$T_4 = -y_l(b_2) T_1^j + j_l(b_2) T_1^y \quad (6.28)$$

Il est intéressant de comparer l'expression (6.22) à celle obtenue dans un cas bien connu, celui de la sphère. Pour cela, il suffit de considérer un système ayant une coque et un cœur constitués du même matériau et de supprimer la source de second harmonique entre le cœur et la coque ( $C_{l,m}^{c-s} = 0$ ) car, dans ce cas, la centrosymétrie n'est plus brisée entre le cœur et la coque. On montre que les paramètres  $T_1^j$  et  $T_3$  deviennent nuls et que l'expression (6.22) se réduit à :

$$A_{l,m}^{E,sca}(2\omega) = \frac{4\pi\sqrt{l(l+1)}}{T_2^j} \left( \frac{C_{l,m}^{s-sm}}{\varepsilon_3(2\omega)} \right) \quad (6.29)$$

Cette expression est identique à l'expression (2.39) du Chapitre 2 qui pondère la contribution de chaque multipôle à l'onde harmonique émise par une sphère pleine, donnant une confirmation que notre développement est correct. Cette comparaison dans un cas limite a également permis de vérifier notre code numérique servant au calcul de ces coefficients.

## 6.4 Résultats

Dans cette partie, la théorie développée précédemment est utilisée pour décrire la génération de second harmonique par des nano-coquilles d'or et d'argent. Nous considérerons uniquement des nano-coquilles ayant un cœur vide ( $n_1=1$ ) et dans l'eau ( $n_3=1.33$ ). Les constantes diélectriques de l'or et de l'argent sont extraites de la Référence 22. L'effet de taille est bien considéré pour les



deux matériaux. En effet, la diffusion des électrons par les interfaces, par rapport au cas du matériau massif, augmente dans le cas de nanoparticules plus petites que le parcours moyen des électrons de conduction. Ce phénomène se traduit par une augmentation de la partie imaginaire de la constante diélectrique et mène à un élargissement des résonances de plasmon de surface. Dans ce qui suit, cet effet est pris en compte aux fréquences fondamentale et harmonique. Le paramètre  $A$  de diffusion de surface est choisi tel que  $A = 1$ , le parcours moyen réduit correspond à l'épaisseur de la coque, et la vitesse de Fermi  $v_f = 1.4 \cdot 10^6$  m/s.

Comme montré lors du Chapitre 3, la réponse non linéaire de la surface est dominée par l'élément  $\chi_{\perp\perp\perp}$ . Celui-ci est calculé par l'équation :

$$\chi_{\perp\perp\perp} = -\frac{a_{RS}}{4} [\varepsilon_r(\omega) - 1] \frac{e\varepsilon_0}{m\omega^2} \quad (6.30)$$

Le coefficient de Rudnick et Stern correspondant, ici noté  $a_{RS}$ , est fixé à 1. Il est à noter qu'il est non dispersif uniquement lorsque les transitions interbandes ne sont pas impliquées (voir Chapitre 4) mais que l'effet de ces dernières sur la réponse non linéaire, une fois connu, pourra être facilement introduit dans notre modèle. Néanmoins, ce point ne modifie que la section efficace de diffusion absolue mais pas, a priori, le poids relatif des modes dipolaire et quadrupolaire. Comme dans le cas de la génération de second harmonique par une sphère métallique, la section efficace de diffusion de second harmonique s'écrit:

$$C_{sca}(2\omega) = \frac{Z_0}{2k^2(2\omega)} \sum_{l,m}^{\infty} |A_{l,m}^{E,sca}(2\omega)|^2 \quad (6.31)$$

La contribution des modes dipolaire et quadrupolaire dans la section efficace de diffusion totale est calculée en fixant, respectivement,  $l = 1$  et  $l = 2$ . La contribution octupolaire ( $l = 3$ ) a également été calculée mais est négligeable pour les tailles de nano-coquilles discutées dans ce chapitre.

### 6.4.1 Nano-coques d'argent

Le calcul de la section efficace de diffusion de second harmonique a été effectué pour une nano-coquille d'argent de rayons intérieur  $a = 20$  nm et extérieur  $b = 30$  nm et pour une longueur d'onde fondamentale variant de 350 nm à 1200 nm. Les résultats sont représentés sur la Figure 6.4. Le spectre montre quatre résonances qui correspondent à une augmentation de l'intensité de second harmonique émise par le mode dipolaire, par le mode quadrupolaire ou par des deux. Comme dans le cas de la génération de second harmonique par une sphère, le mécanisme le plus efficace pour obtenir une émission de second harmonique de type dipolaire consiste à coupler les modes dipolaire et quadrupolaire à la fréquence fondamentale. Au contraire, le mode d'émission quadrupolaire ne nécessite pas d'effet retardé à la fréquence fondamentale et peut être excité en tenant compte uniquement du mode dipolaire à cette fréquence fondamentale.

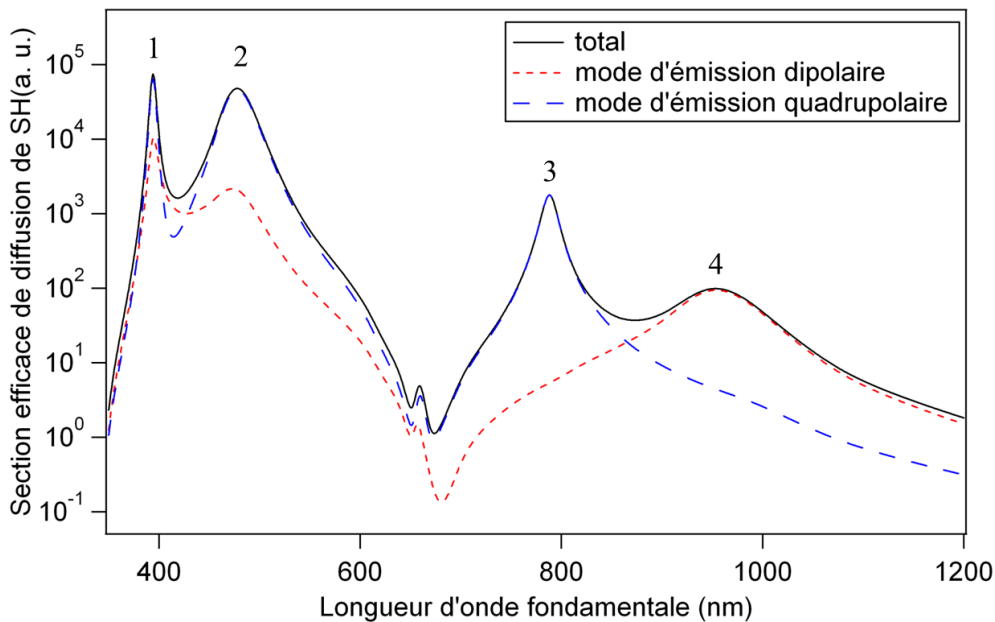


Figure 6.4 : section efficace de diffusion de second harmonique calculée pour une nano-coquille d'argent (rayons interne et externe  $a = 20$  nm et  $b = 30$  nm). Les contributions des modes d'émission dipolaire et quadrupolaire sont représentées. Les résonances numérotées de 1 à 4 sont discutées dans le texte

Les résonances numérotées 3 et 4 correspondent aux longueurs d'onde fondamentales pour lesquelles les longueurs d'onde harmoniques coïncident respectivement avec les résonances quadrupolaire et dipolaire. Les modes dipolaire et quadrupolaire sont tous les deux émis de manière résonante dans le cas des résonances 1 et 2. En effet, l'un et l'autre des modes d'émission profite du fort champ électrique oscillant à la fréquence fondamentale. Il est intéressant de noter que la contribution quadrupolaire à la résonance 1 provient du couplage par deux fois du mode quadrupolaire à la fréquence fondamentale, satisfaisant ainsi la conservation de la parité (voir équation 6.12).

Comme discuté durant l'introduction, la réponse optique des nano-coques métalliques dépend du rapport entre le rayon interne et le rayon externe de la coque. Pour déterminer l'impact de ce rapport sur la réponse non linéaire, des calculs ont été effectués pour différents diamètres du cœur diélectrique mais en conservant une coquille de 10 nm d'épaisseur. Ainsi, la constante diélectrique n'est pas modifiée par un changement du taux de diffusion des électrons de conduction par les interfaces. La Figure 6.5 représente la section efficace de diffusion de l'onde de second harmonique pour des cœurs ayant un diamètre de 10 nm, 20 nm et 30 nm. Lorsque ce diamètre augmente, le couplage entre les modes plasmons de la surface extérieure et de la surface intérieure augmente, correspondant à un décalage vers le rouge des modes liants, comme montré par les flèches. On note que le mode dipolaire se décale plus rapidement vers le rouge que le mode quadrupolaire.

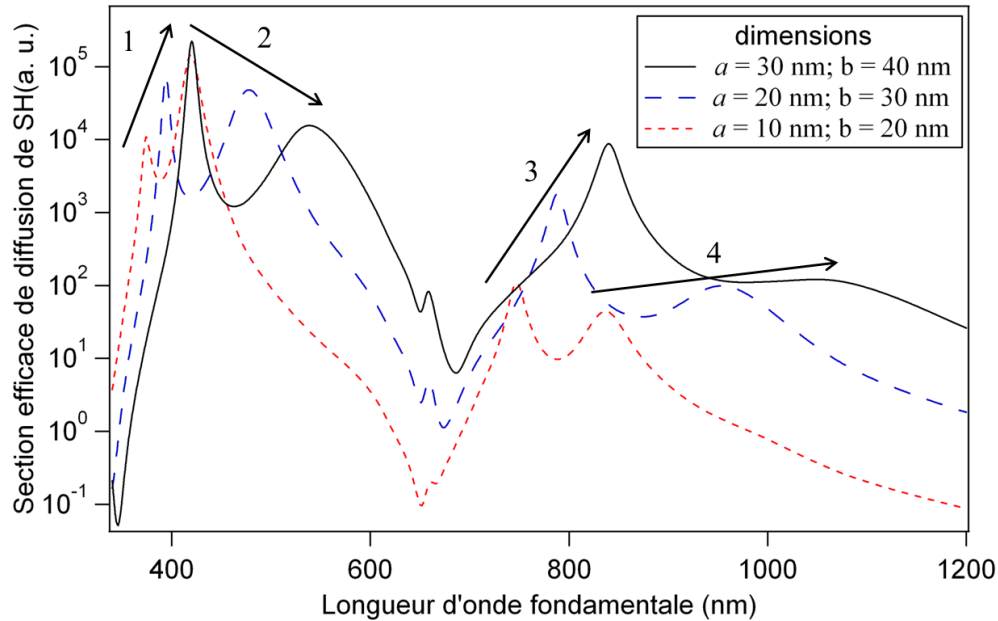


Figure 6.5 : section efficace de diffusion de second harmonique calculée pour différentes nano-coquilles d'argent ayant une coquille d'épaisseur égale à 10 nm. Les flèches montrent l'évolution des différentes résonances.

### 6.4.2 Nano-coques d'or

Dans cette partie, nous discutons brièvement le cas des nano-coques d'or, dans le but de souligner les points communs et les différences observés avec les nano-coques d'argent. La Figure 6.6 présente la section efficace de diffusion de l'onde de second harmonique pour une nano-coque d'or de rayons interne et externe  $a = 30$  nm et  $b = 40$  nm pour une longueur d'onde fondamentale comprise entre 500 nm et 1600 nm. Comme dans le cas des nano-coques d'argent, 4 résonances sont observées. Elles possèdent toutes la même origine physique que précédemment. Leur position, largeur et amplitude sont cependant différentes. Dans le cas de l'or, le rapport entre la largeur et l'amplitude d'une résonance donnée est plus grand que dans le cas de l'argent. En effet, pour l'or, les pertes intrinsèques sont plus grandes que dans l'argent, en raison d'un seuil des transitions interbandes plus bas en énergie.

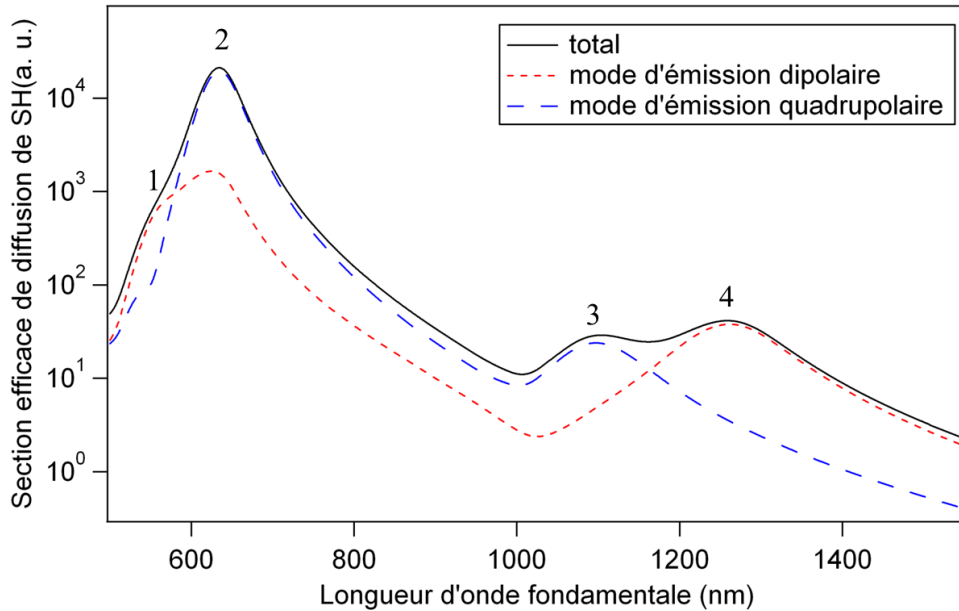


Figure 6.6 : section efficace de diffusion de second harmonique calculée pour une nano-coquille d'or (rayons interne et externe  $a = 30$  nm et  $b = 40$  nm). Les contributions des modes dipolaire et quadrupolaire sont représentées. Les résonances numérotées de 1 à 4 sont discutées dans le texte.

Comme dans le cas des nano-coques d'argent, la réponse optique des nano-coques d'or peut être contrôlée en modifiant ses dimensions géométriques. La Figure 6.6 montre la section efficace de diffusion de second harmonique en fonction de la longueur d'onde fondamentale pour un rayon interne  $a$  compris entre 10 nm et 40 nm. Une augmentation de la taille totale de la nano-coque mène à une augmentation des effets retardés et à un décalage vers le rouge de toutes les résonances comme indiqué par les flèches.

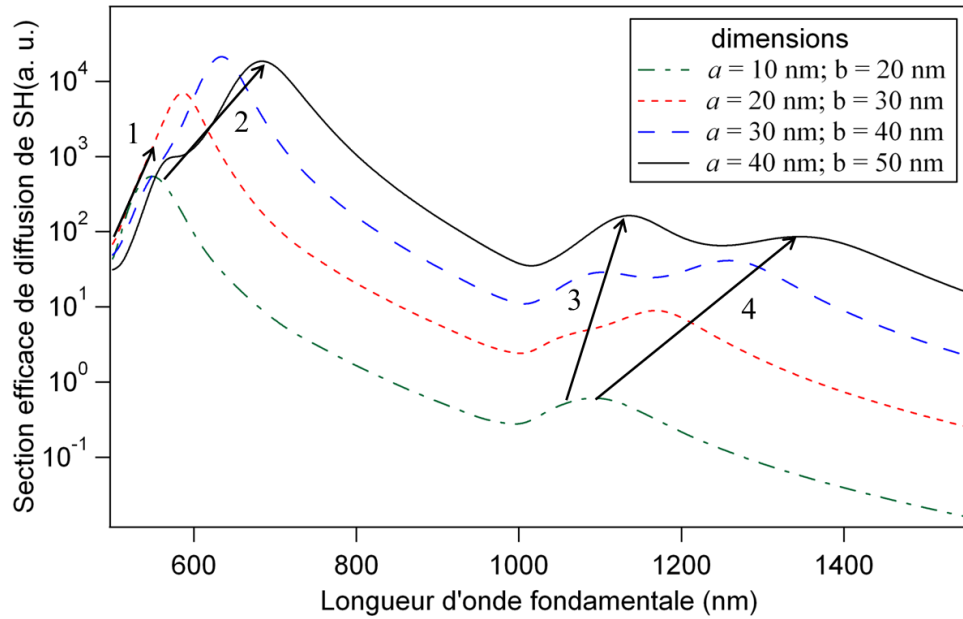


Figure 6.7 : section efficace de diffusion de second harmonique calculée pour différentes nano-coquilles d'or ayant une coquille d'épaisseur égale à 10 nm. Les flèches montrent l'évolution des différentes résonances.

## 6.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étendu la théorie de Mie au cas de la génération de second harmonique par une nano-coquille métallique. En utilisant un développement multipolaire, le champ électrique à la fréquence fondamentale à l'intérieur de la nanostructure est calculé grâce à une extension de la théorie déjà bien connue. Ce développement est ensuite utilisé pour calculer les polarisations non linéaires situées aux deux interfaces, sources de l'onde oscillant à la fréquence de second harmonique. Nous avons montré que, pour des raisons de symétrie, les modes intervenant dans la description de la génération de second harmonique par une nano-coquille sont les mêmes que ceux intervenant dans le cas d'une sphère (voir Chapitre 3).

Comme discuté lors de l'introduction, la réponse optique linéaire des nano-coquilles peut être contrôlée en modifiant leurs dimensions. Nous avons vu que c'était également le cas pour leur réponse non linéaire, les résonances se décalant vers le rouge lorsque la dimension du cœur augmente. Une autre voie pour contrôler la réponse optique des nano-coquilles métalliques est de modifier l'indice optique du cœur (modification de la réponse intrinsèque) ou de la matrice environnante (avec des applications en détection, voir chapitre précédent) [23, 24]. L'étude de l'impact de l'indice optique du cœur et de la matrice est en cours d'analyse et constitue le prolongement naturel de ce chapitre, avec pour but de déterminer les meilleures conditions pour détecter des changements d'indice optique proche de la nano-coquille. Par ailleurs, le travail présenté dans ce chapitre est purement théorique et doit maintenant être confronté à l'expérience. Des mesures de diffusion hyper-Rayleigh sur des solutions liquides de nano-coques métalliques sont en cours. Ce travail pourra également être étendu au cas des nano-matryushka (nano-poupées russes) consistant en des nanoparticules formées par des couches successives de diélectrique et de métal. L'interaction entre les modes plasmon des différentes sous-structures devrait mener alors à une réponse optique plus complexe que celle des nano-coques mais, en échange, offrant un plus grand contrôle de la réponse optique de ces dernières [25].

## 6.6 Bibliographie

- [1] Averitt, R. D.; Sarkar, D.; N. J. Halas *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 4217.
- [2] Prodan, E.; Radloff, C.; Halas, N. J.; Nordlander, P. *Science* **2003**, 302, 419.
- [3] Prodan, E.; Nordlander, P. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 5444.
- [4] Prodan, E.; Nordlander, P. *Nano Lett.* **2003**, 3, 543.
- [5] Loo, C.; Lowery, A.; Halas, N. J.; West, J.; Drezek, R. *Nano Lett.* **2005**, 5, 709.
- [6] O’Neal, D. P.; Hirsch, L. R.; Halas, N. J.; Payne, J. D.; West, J. *Cancer Lett.* **2004**, 209, 171.
- [7] Raschke, G.; Brogl, S.; Susha, A. S.; Rogach, A. L.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Fierres, B.; Petkov, N.; Bein, T.; Nichtl, A.; Kürzinger, K. *Nano Lett.* **2004**, 4, 1853.
- [8] Oldenburg, S. J.; Westcott, S. L.; Averitt, R. D.; Halas, N. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 4729
- [9] Le, F.; Brandl, D. W.; Urzhumov, Y. A.; Wang, H.; Kundu, J.; Halas, N. J.; Aizpurua, J.; Nordlander, P. *ACS Nano* **2008**, 2, 707.
- [10] Pu, Y.; Grange, R.; Hsieh, C. L.; Psaltis, D. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104, 207402.
- [11] Zaiba, S.; Lerouge, F.; Gabudean, A.-M.; Focsan, M.; Lerme, J.; Gallavardin, T.; Maury, O.; Andraud, C.; Parola, S.; Baldeck, P. *Nano Lett.* **2011**, 11, 2043.
- [12] Dadap, J. I.; Shan, J.; Eisenthal, K. B.; Heinz, T. F. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4045.
- [13] Dadap, J. I.; Shan, J.; Heinz, T. F. *J. Opt. Soc. Am. B* **2004**, 21, 1328.
- [14] Pavlyukh, Y. and Hübner, W. *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 245434.
- [15] Östling, D.; Stampfli, P.; Benneman, K. H. *Z. Phys. D* **1993**, 28, 169 .
- [16] Gonella, G. and Dai, H.-L. *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 121402(R).
- [17] Schürer, B.; Wunderlich, S.; Sauerbeck, C.; Peschel, U.; Peukert, W. *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 241404.



- [18] de Beer, A. G. F. and Roke, S. *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 155420.
- [19] Aden, A. L. and Kerker, M. *J. App. Phys.* **1951**, 22, 1242.
- [20] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, **1983**.
- [21] Li, Z. J. ; Gao, S. Y. ; Han, D. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2011**, 56, 10404.
- [22] Johnson, P. B.; Christy, R. W. *Phys. Rev. B* **1972**, 6, 4370.
- [23] Prodan, E.; Lee, A.; Nordlander, P. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 360, 325.
- [24] Barhan, R.; Grady, N. K.; Ali, T.; Halas, N. J. *ACS Nano* **2010**, 4, 6169.
- [25] Radloff, C.; Halas, N. J. *Nano Lett.* **2004**, 4, 1323.





# Chapitre VII : Génération de second harmonique par une nanoparticule d'or unique piégée dans un milieu homogène

## 7.1 Introduction

Aujourd'hui, l'étude optique de nano-objets uniques est devenue un défi majeur en nanoscience et nanotechnologie, ayant pour but une meilleure compréhension des propriétés optiques de ces objets en lien avec leur morphologie notamment. Ces nano-objets sont souvent obtenus par synthèse chimique [1], méthode dite « bottom-up », ou par lithographie, méthode dite « top-down » [2]. Ces méthodes permettent d'obtenir une grande quantité de nano-objets aux propriétés physiques très proches, comme par exemple une taille ou une forme pratiquement identique. Les études en solution menées jusqu'à présent sur un grand nombre de ces objets permettent de déterminer les propriétés moyennes de l'échantillon mais ne révèlent pas toutes les finesses de la réponse de chacun de ces objets. Dans le cas qui nous intéresse ici, celui des nanoparticules métalliques, il est bien connu que la réponse optique est dominée par la résonance du plasmon de surface [3]. Il a été démontré que cette résonance possède un profil plus large dans le cas d'une mesure d'ensemble que dans celui d'une mesure pour des nanoparticules prises individuellement [4]. Ce résultat motive donc l'étude de nanoparticules uniques dans le but de s'affranchir de cet élargissement inhomogène de la réponse intrinsèque lors des mesures d'ensembles.

Au cours des dernières années, de nombreux montages expérimentaux ont été développés dans le but d'étudier des nanoparticules métalliques uniques. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer les montages de spectroscopie en champ sombre [5,6], de détection photo-thermique [7] ou de spectroscopie à modulation spatiale [8, 9], ce dernier ayant notamment été développé au sein même de notre laboratoire. Le lecteur intéressé par la description des différentes techniques associées permettant la détection et l'étude de nanoparticules uniques peut se référer à la revue publiée par P. Zijlstra et M. Orrit [10]. Ces différentes techniques permettent l'étude de la réponse optique linéaire de nanoparticules uniques déposées sur un substrat ou directement en solution. La corrélation de ce type de technique avec la microscopie à transmission électronique

permet notamment de relier précisément la réponse optique de l'objet étudié à sa morphologie. Ces travaux peuvent être également complétés par des simulations numériques prenant en compte la forme précise de la nanoparticule étudiée, sans aucune approximation [11].

L'étude de la génération de second harmonique des nanoparticules métalliques est confrontée au même problème que l'étude de la réponse linéaire, à savoir la dispersion en taille et en forme des objets étudiés. Une étude récente portant sur des nanoparticules lithographiées a ainsi montré que le signal de second harmonique dépend fortement de la position de l'échantillon éclairé démontrant la nécessité d'une étude à l'échelle de la nanoparticule unique [12]. Cependant, contrairement à la réponse optique linéaire, peu de travaux ont fait l'objet de l'étude de la réponse non linéaire et de la génération de second harmonique par des nanoparticules métalliques uniques en particulier [13]. Jusqu'à présent, tous ces travaux portent sur des nanoparticules lithographiées ou déposées sur un substrat. Or nous avons vu précédemment que la génération de second harmonique est un phénomène optique non linéaire sensible à la centrosymétrie. L'interaction entre le substrat et la nanoparticule étudiée brise la centrosymétrie d'une nanoparticule qui serait elle-même a priori centrosymétrique, comme une sphère par exemple, empêchant la détermination des propriétés intrinsèques de celle-ci.

Dans ce chapitre, nous décrivons ainsi l'étude portant sur la génération de second harmonique des nanoparticules d'or uniques piégées dans une matrice homogène. Cette configuration supprime la brisure de symétrie de l'ensemble substrat-nanoparticule étudié. Des études préliminaires réalisées dans l'équipe ont montré que la sensibilité du montage était suffisante pour atteindre ce but [14]. La première étape inhérente à cette étude de nano-objets uniques est la détermination de leur position dans l'échantillon. Cette étape sera discutée dans la partie 7.2. Elle est fortement dépendante d'un paramètre important, la dimension du faisceau laser dans l'échantillon. On verra comment le col du faisceau, paramètre permettant de caractériser pleinement tout le faisceau assimilé à un faisceau gaussien, peut être déterminé par le calcul de la fonction d'autocorrélation spatiale. Nous démontrerons ensuite, dans la partie 7.3, que les objets étudiés correspondent à des nanoparticules uniques grâce à l'intensité du signal mesuré et aux mesures réalisées en polarisation. Finalement, la comparaison entre nanoparticules uniques et agrégats de nanoparticules sera discutée, montrant que leur réponse résolue en polarisation est différente et permet ainsi de discriminer les deux objets.

## **7.2 Etude de la génération de second harmonique par des nanoparticules d'or uniques piégées dans une matrice de gélatine**

### **7.2.1 Cartographie à 2 dimensions des sources de second harmonique**

La matrice utilisée pour disperser les nanoparticules doit être transparente aux fréquences fondamentale et harmonique pour que le faisceau laser puisse être focalisé à l'intérieur de l'échantillon et le signal de second harmonique collecté sans difficulté. La matrice doit également figer les nanoparticules sur des temps caractéristiques supérieurs à celui requis pour réaliser toutes les acquisitions nécessaires : cartographies, spectres en longueur d'onde et études résolues en polarisation. Les effets de diffusion et de convection sont ainsi supprimés. Le choix s'est donc d'abord porté sur une matrice de gélatine pour sa simplicité de mise en œuvre. Plusieurs gélatines ont été préalablement testées, certaines ayant été rejetées en raison de leur opacité aux longueurs d'onde concernées ou à leur état liquide à température ambiante. La gélatine finalement retenue et utilisée est d'origine animale et de force BLOOM 250 (mesure de la force du gel allant de 50 à 300) à une concentration de 8%. Des nanoparticules d'or d'un diamètre moyen de 150 nm ont été achetées (BBI international, distribution de taille :  $\pm 8\%$ ) et introduites dans un mélange d'eau et de gélatine à 8%. Le mélange a ensuite été porté à une température de 70°C pendant 20 minutes puis refroidi à 4°C dans une cellule de spectroscopie en quartz identique à celles utilisées pour la diffusion hyper Rayleigh.

Pour déterminer la position des nanoparticules dans la matrice, le signal de second harmonique a été enregistré en fonction de la position de l'échantillon. Dans cette première étude, l'échantillon est déplacé perpendiculairement au faisceau incident permettant une cartographie à deux dimensions des sources de second harmonique. La polarisation incidente est fixée à 45° dans le but d'exciter le mode quadripolaire avec un bon contraste par rapport à l'environnement, le mode quadripolaire étant générateur d'une intensité forte alors que la matrice ne génère que le mode dipolaire. Le signal de second harmonique émis par les nanoparticules est ainsi optimal. Un exemple de cartographie est donné Figure 7.1. Le pas spatial de déplacement de la cellule est de 1 micron selon les axes X et Y et le temps de pose est de 10 secondes par pixels.

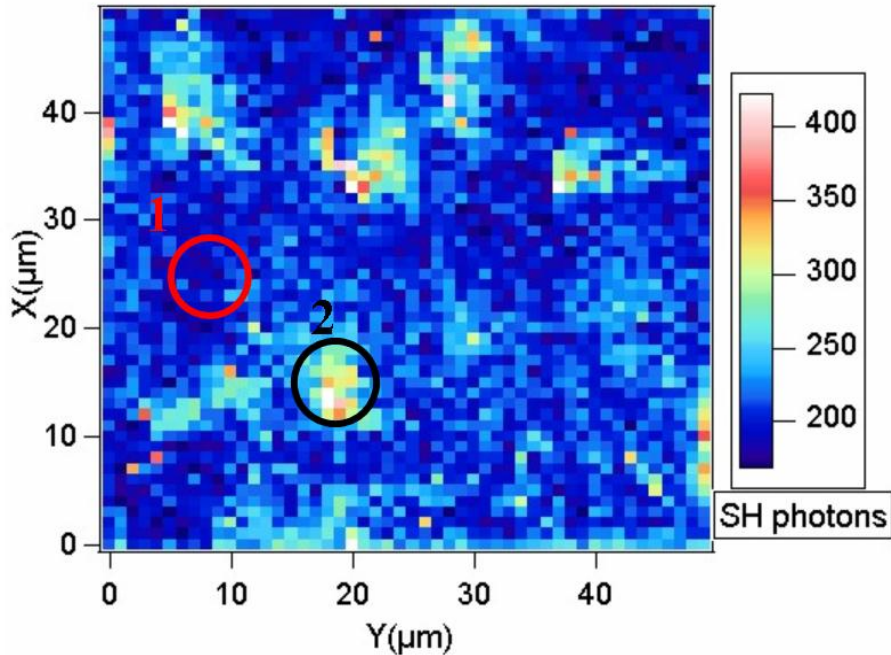


Figure 7.1: cartographie des sources de second harmonique dans une matrice de gélatine. Pas de déplacement de 1 micron. Temps d'acquisition de 10 s par pixels.

On peut observer que le signal augmente de façon significative pour certaines zones de l'échantillon (zone 2 par exemple), probablement dû à la présence de nanoparticules dans le faisceau laser quand l'échantillon est à cette position. Le signal enregistré pour les zones de faible intensité (zone 1) est identique à celui enregistré pour une matrice de gélatine pure dans laquelle aucune nanoparticule n'a été introduite. Ceci permet d'affirmer que les zones de faible intensité correspondent à des positions de l'échantillon pour lesquelles aucune nanoparticule n'est présente dans le faisceau laser. La connaissance des dimensions du faisceau incident est cependant nécessaire pour démontrer que l'augmentation de signal observée correspond à la présence d'une nanoparticule unique. Au cours de la partie suivante, nous montrerons comment les dimensions du faisceau peuvent être déterminées par le calcul de la fonction d'autocorrelation spatiale.

## 7.2.2 Détermination du col du faisceau laser

La section transverse du faisceau laser est une donnée importante de toute expérience de microscopie, dictant notamment la résolution spatiale. La limite de résolution est quant à elle liée à la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière utilisée et vaut, selon le critère de Rayleigh, environ  $\lambda/2$ . L'objectif de microscope utilisé dans cette étude est le même que celui utilisé pour les expériences de diffusion hyper Rayleigh. Il offre l'avantage de pouvoir focaliser relativement profondément dans l'échantillon le faisceau laser incident en raison d'une distance de travail d'environ 3 mm. La taille du col du faisceau, supposé gaussien, pourrait être estimée connaissant les propriétés de l'objectif de microscope et la longueur d'onde de la lumière incidente en utilisant le principe des matrices ABCD. Une fois focalisé par l'objectif de microscope, le faisceau rencontre deux interfaces, l'une entre l'air et le quartz et l'autre entre le quartz et la matrice, ce qui modifie les propriétés de focalisation du faisceau laser. Toutefois, nous avons opté pour une caractérisation in situ des dimensions du faisceau utilisé. Dans ce but, la fonction d'autocorrélation spatiale de la cartographie présentée précédemment a été calculée. Cette fonction est définie par :

$$R(\xi, \eta) = \iint I(x - \xi, y - \eta)I(x, y)dx dy \quad (7.1)$$

où  $I(x,y)$  est l'intensité harmonique collectée lorsque l'échantillon est à la position  $(x,y)$ . L'intégration est réalisée sur toute la cartographie considérée. Le résultat est représenté sur la Figure 7.2.

En premier lieu, l'influence du bruit sur la fonction d'autocorrélation doit être pris en compte. La longueur caractéristique du bruit est d'un pixel et modifie la valeur de la fonction d'autocorrélation spatiale seulement à son origine. Pour cette raison, le point  $R(0,0)$  est rejeté dans l'analyse qui suit comme montré sur la Figure 7.2b. La seconde longueur caractéristique est liée à la dimension latérale du faisceau laser et explique le pic gaussien centré à l'origine. En effet, les nanoparticules étudiées ont une taille inférieure à celle du col du faisceau laser et la dimension des zones de forte intensité de second harmonique, comme par exemple la zone 2 de la cartographie considérée, est liée aux dimensions de celui-ci. Ce pic a un profil gaussien dont



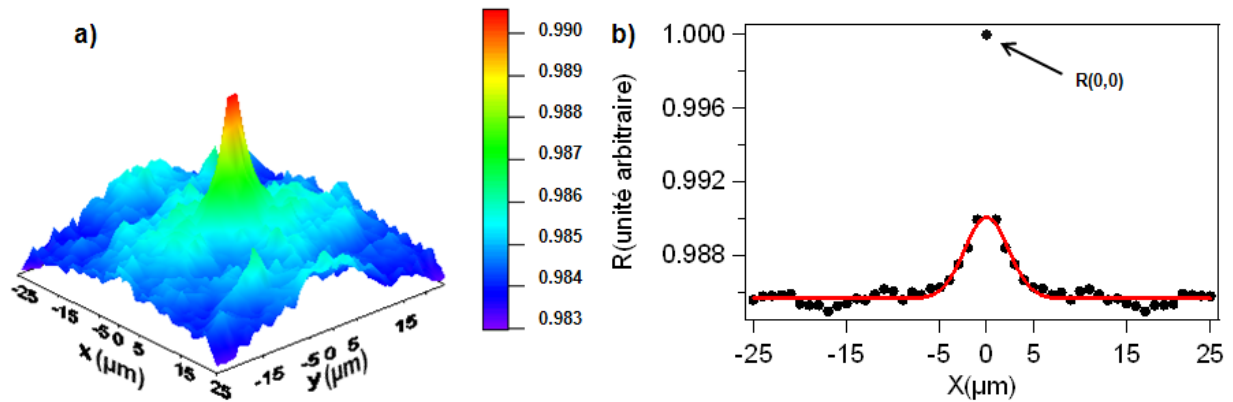
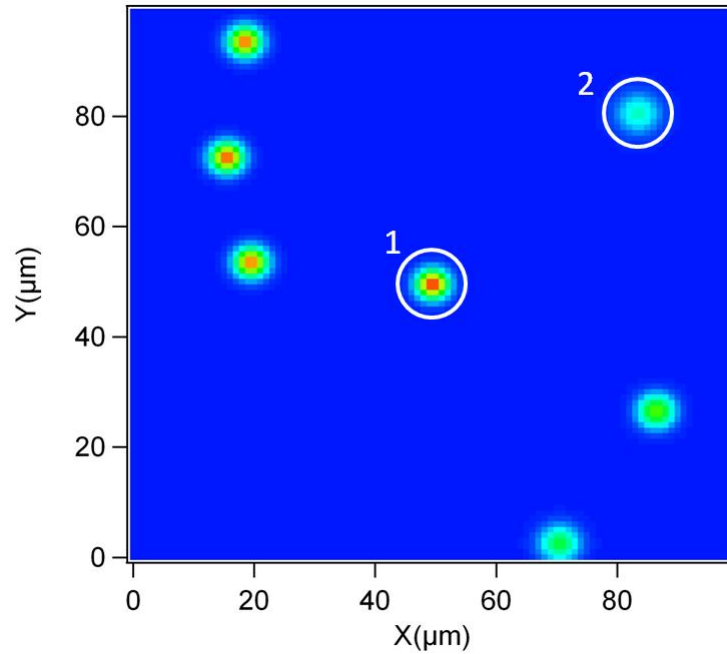


Figure 7.2 : fonction d'autocorrélation spatiale de la cartographie de la Figure 7.2. La courbe b) montre le profil de la fonction d'autocorrélation pour  $y = 0$ .

l'écart type, obtenu par ajustement, est égal à  $3,5 \mu\text{m}$ . Cette valeur est liée aux dimensions du faisceau laser mais n'est pas, à priori, la valeur du col du faisceau. En effet, la génération de second harmonique est un processus non linéaire du deuxième ordre et l'intensité harmonique varie comme l'intensité incidente élevée au carré. L'intensité harmonique émise par une nanoparticule est donc proportionnelle à l'intensité incidente, évaluée à sa position, élevée au carré. De plus, les nanoparticules peuvent se trouver à différentes profondeurs dans l'échantillon, le long de la direction de propagation du faisceau, ce qui mène à des intensités harmoniques émises différentes. La profondeur influe ainsi aussi sur la largeur de la fonction gaussienne correspondant au balayage d'une nanoparticule par le faisceau laser puisque le faisceau converge en amont du point focal puis diverge. La nanoparticule située dans la zone 1, voir sur la Figure 7.3, est plus proche du col du faisceau laser que celle située dans la zone 2, menant donc à une intensité émise plus élevée. La largeur de la fonction gaussienne établie à partir du balayage d'une nanoparticule par le faisceau laser variant avec la profondeur de la nanoparticule, une détermination directe du col du faisceau laser par le calcul de la fonction d'autocorrélation n'est donc pas possible. Pour contourner ce problème, des simulations numériques de cartographie ont été réalisées pour différentes dimensions de faisceau laser et la fonction d'autocorrélation spatiale de la cartographie a été obtenue dans chacun des cas. La comparaison entre les différentes fonctions d'autocorrélation calculées et celle obtenue par l'expérience permet alors de déterminer

la dimension du faisceau au point focal. Une valeur de 5 microns est ainsi obtenue pour le col du faisceau dans le cas d'une focalisation dans une matrice de gélatine [15].



*Figure 7.3 : simulation numérique de cartographie pour une distribution aléatoire de nanoparticule dans une matrice à 3 dimensions et pour un col de faisceau de 5 microns. Les intensités émises en zone 1 et 2 sont différentes car les nanoparticules correspondantes sont situées à différentes profondeurs.*

## 7.2.3 Etude à l'échelle de la nanoparticule unique

### 7.2.3.a Etude de l'intensité émise

L'efficacité non linéaire des nanoparticules pour la génération de second harmonique peut être obtenue par comparaison avec celle de la matrice grâce à la connaissance des dimensions du faisceau laser. Les spectres d'émission des zones 1 et 2 de la cartographie de la Figure 7.1 ainsi que celui des nanoparticules d'or en solution sont représentés sur la Figure 7.4. Deux processus contribuent aux spectres des zones 1 et 2 : la génération de second harmonique correspondant aux pics autour de 397 nm et la photoluminescence, excitée par plusieurs photons, dont la contribution augmente avec la longueur d'onde détectée. Ces deux processus sont incohérents l'un par rapport à l'autre et les spectres observés correspondent donc à la somme des deux contributions. La photoluminescence est la même pour les deux zones ce qui montre qu'elle provient uniquement de la matrice et non des nanoparticules métalliques. Le spectre d'émission des nanoparticules en solution montre de plus que leur réponse est dominée par la génération de second harmonique, corroborant l'affirmation précédente.

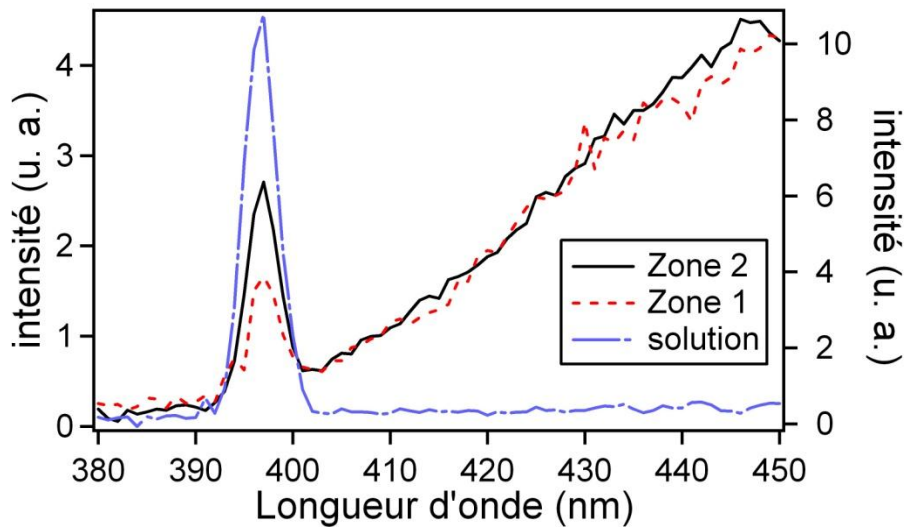


Figure 7.4. Spectre d'émission des zones 1 et 2 de la Figure 7.1 (axe de gauche) pour une longueur d'onde incidente de 794 nm et les spectres d'émission des nanoparticules d'or de 150 nm en solution.

L'intensité harmonique émise pour une position donnée de l'échantillon provient de la matrice et, dans le cas des zones de forte intensité, de la nanoparticule présente dans le faisceau. L'intensité totale est la somme incohérente de ces deux contributions. En effet, les molécules constituant la matrice sont orientées de manière aléatoire menant à une réponse incohérente identique à celle mesurée par diffusion hyper Rayleigh et n'interfèrent pas avec le champ harmonique émis par une nanoparticule. L'intensité de second harmonique s'écrit donc :

$$I_{SHG} = G \int [2.5 \times C_w \langle \beta_w^2 \rangle + \beta_{part}^2 \delta(\vec{r}_{part})] I_{\omega}^2 dV \quad (7.2)$$

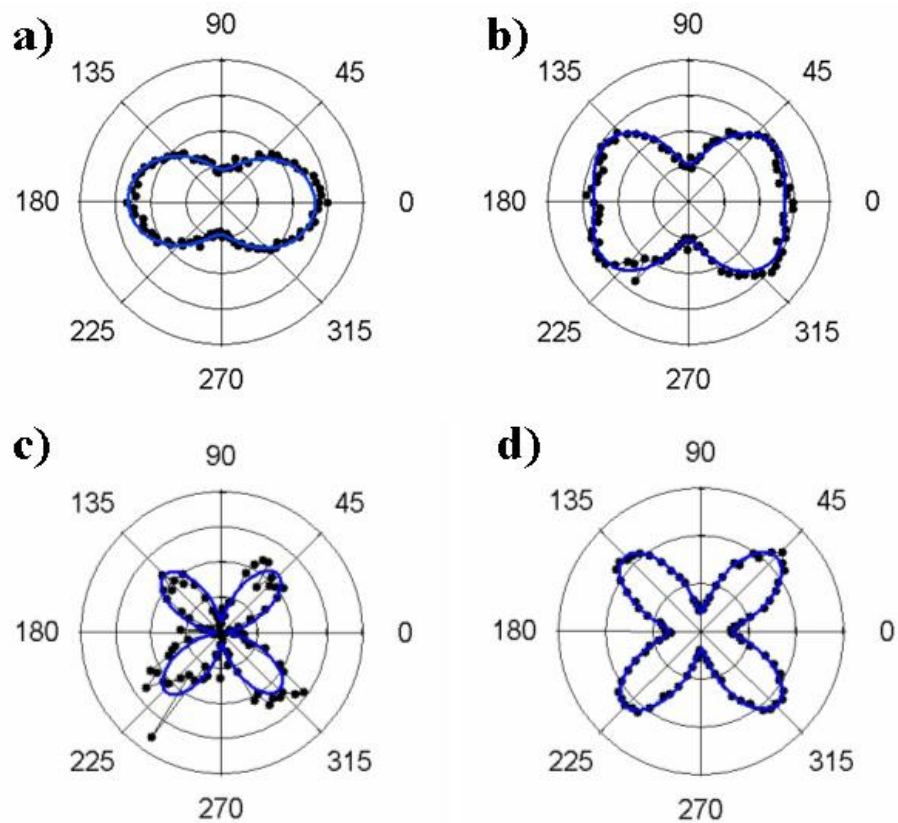
où  $G$  est un facteur géométrique et  $\delta(\vec{r}_{part})$  la distribution de Dirac.  $\beta_w$  et  $\beta_{part}$  sont, respectivement, l'hyperpolarisabilité de l'eau et celle de la nanoparticule étudiée [16]. Enfin,  $C_w$  est la concentration de l'eau. L'intensité de second harmonique de la matrice de gélatine est 2.5 fois supérieure à celle de l'eau, expliquant la présence de ce facteur de proportionnalité dans la formule (7.2). La matrice de gélatine est ici utilisée comme référence interne pour déterminer l'efficacité non linéaire de la nanoparticule étudiée mais a été préalablement caractérisée en utilisant l'eau comme référence externe. La distribution spatiale de l'intensité incidente est déterminée grâce à la connaissance du col du faisceau et de la longueur d'onde incidente. Cette distribution conduit à calculer une intégrale de volume. Dans cette étude, la position de la nanoparticule dans le faisceau laser étant inconnue, l'intensité incidente éclairant la nanoparticule étudiée ne peut être déterminée. Cette incertitude a été levée ultérieurement dans l'étude portant sur des nanoparticules piégées en matrice de polymère par la réalisation de cartographies pour différentes positions de l'échantillon le long du faisceau incident. Le signal émis par la matrice de gélatine est proche de celui émis par une nanoparticule ce qui complique la détermination de sa position en 3 dimensions. Pour contourner cette difficulté, des cartographies à 2 dimensions ont été réalisées à différentes positions de l'échantillon révélant une trentaine de zones de forte intensité. La zone ayant la plus forte intensité enregistrée correspond à la nanoparticule la plus proche du col de faisceau, zone où l'intensité incidente est la plus élevée. Une hyperpolarisabilité  $\beta_{part} = (1.00 \pm 0.15) \times 10^{-23}$  esu a alors été obtenue. Cette valeur est en parfait accord avec celle obtenue par mesure d'ensemble qui est  $\langle \beta_{part} \rangle = (1.1 \pm 0.1) \times 10^{-23}$  esu où les crochets indiquent que cette grandeur est obtenue par une moyenne portant sur la distribution de taille et de forme. Ce résultat indique clairement que les zones de forte intensité correspondent à la présence de

nanoparticules uniques. Les nanoparticules étant figées, leur réponse doit être sommée de manière cohérente. L'intensité varie alors comme  $N^2$ , où  $N$  est le nombre de nanoparticules présentes dans l'agrégat de particules, en négligeant toutes interactions affectant l'hyperpolarisabilité. Dans le cas d'un dimère,  $N = 2$  et le signal de second harmonique mesuré devrait être d'un millier de coups par seconde, c'est-à-dire 4 x 200 coups provenant du dimère plus 200 coups provenant de la matrice. Une telle intensité n'a jamais été observée montrant que la formation d'agrégat est peu probable lors de la fabrication des échantillons avec la matrice de gélatine. Il est important de rappeler que la concentration de nanoparticules de la solution initiale est faible ( $1,66 \times 10^9$  nanoparticules/mL).

### 7.2.3.b Etude de l'intensité résolue en polarisation

L'intensité de second harmonique a aussi été enregistrée pour les zones 1 et 2 de la Figure 7.1 en fonction de la polarisation de l'onde incidente pour une onde harmonique polarisée perpendiculairement au plan de diffusion, voir Figure 7.5. La courbe obtenue pour la zone 1 est identique à celle mesurée pour une matrice de gélatine pure montrant une fois de plus que les zones de faible intensité correspondent bien à des régions de l'échantillon pour lesquelles aucune nanoparticule ne se situe dans le faisceau laser. Par contre, la courbe obtenue pour la zone 2 est différente car l'intensité enregistrée est supérieure pour certains angles caractéristiques. Le signal émis par la nanoparticule présente dans la zone 2 est alors obtenu par soustraction de la courbe 7.5.a et de la courbe 7.5.b car le signal émis par la nanoparticule et la matrice sont incohérents, comme rappelé précédemment. On obtient un motif à 4 lobes caractéristiques d'une émission quadripolaire proche de celle obtenue pour une mesure d'ensemble réalisée sur des nanoparticules d'or de 150 nm de diamètre en solution, voir Figure 7.5.d. La différence entre la mesure d'ensemble et celle réalisée à l'échelle de la nanoparticule unique est due aux propriétés de cette dernière. Contrairement à la mesure d'ensemble, le signal émis par la nanoparticule étudiée est parfaitement nul pour une polarisation incidente verticale ou horizontale, comme attendu pour une sphère parfaite [17,18]. La forme de la nanoparticule étudiée s'approche donc probablement plus de la sphère que celles d'autres nanoparticules présentes initialement dans la solution. Ce résultat souligne tout l'intérêt de l'étude réalisée à l'échelle de la nanoparticule

unique pour atteindre une information liant propriétés optiques et morphologie. De plus, l'amplitude des 4 lobes est identique, ne révélant aucune brisure de la centrosymétrie, comme il aurait pu être observé dans le cas d'un dimère de nanoparticules, par exemple. On verra dans l'étude consacrée aux particules piégées dans une matrice de polymère que les courbes résolues en polarisation permettent de discriminer les nanoparticules uniques des agrégats.

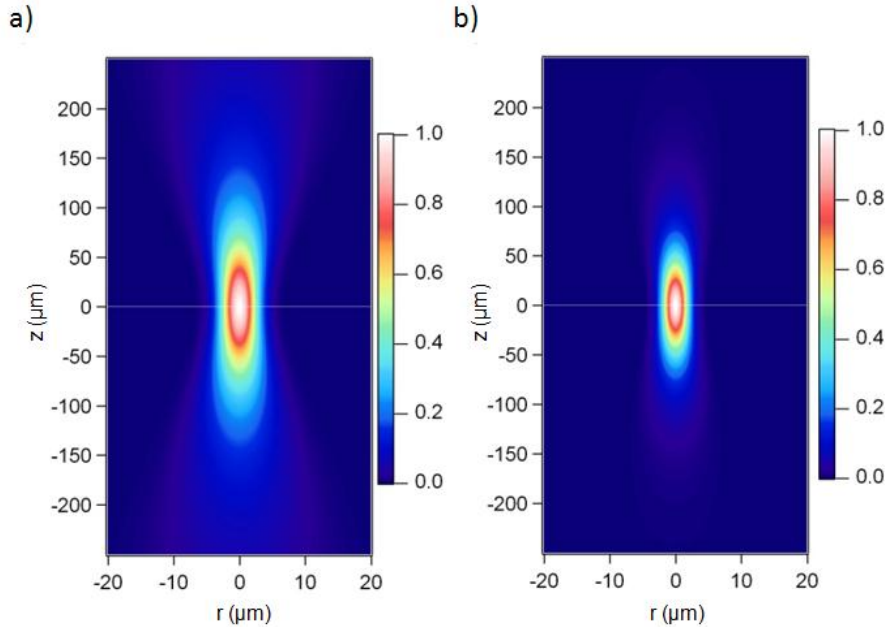


*Figure 7.5: Intensité de second harmonique résolue en polarisation pour la zone 2 (a) et la zone 1 (b) de la Figure 7.1. La différence entre les deux courbes est représentée en (c). La mesure d'ensemble réalisée en solution est représentée en (d).*

### 7.3 Cartographie à 3 dimensions de nanoparticules d'or uniques piégées dans une matrice de polymère.

Contrairement au cas des nanoparticules sur substrat, la position des nanoparticules étudiées dans ce travail n'est pas définie dans un repère à deux dimensions mais à trois car, à priori, les nanoparticules peuvent se situer à différentes profondeurs dans la matrice, le long de la direction de propagation de l'onde fondamentale. Même si la profondeur sondée reste limitée par le paramètre de Rayleigh du faisceau focalisé par l'objectif de microscope utilisé, il est possible de déterminer la position relative des nanoparticules en déplaçant l'échantillon le long de la direction de propagation du faisceau incident. En effet, l'intensité du signal de second harmonique émis par une nanoparticule dépend de l'intensité incidente l'éclairant et donc de sa position tridimensionnelle dans le faisceau laser. Plus précisément, la génération de second harmonique est un processus non linéaire du deuxième ordre et l'intensité harmonique émise est proportionnelle à l'intensité incidente élevée au carré. Les dimensions du faisceau incident étant connues, notamment son paramètre de Rayleigh et donc son col, il est possible de déterminer la répartition de l'intensité et de l'intensité élevée au carré. On peut alors constater que le volume sondé par les processus du second ordre est plus faible que celui sondé par les processus linéaires, comme la fluorescence excitée à un seul photon par exemple. Cette propriété des processus non linéaires permet par conséquent une meilleure résolution spatiale (Fig. 7.6) [19].

Dans cette étude, les nanoparticules métalliques sont dispersées dans une matrice de polymère. Celle-ci est obtenue par un mélange d'acrylamide (10%) et de bisacrylamide (ratio 98:2) dans l'eau. Après dispersion des nanoparticules d'or d'un diamètre moyen de 150 nm dans ce mélange (BBInternational), la polymérisation a lieu en 30 minutes par l'ajout de peroxydisulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) et de 1,2-Bis(diméthylamino)éthane (TEMED). L'intensité de second harmonique générée par cette matrice polymère de polyacrylamide (PAA) est plus faible que celle émise par la matrice de gélatine utilisée précédemment offrant ainsi un meilleur rapport signal sur bruit. Le signal de second harmonique est alors enregistré pour un déplacement perpendiculaire au faisceau incident suivant le même protocole expérimental qu'auparavant mais cette fois pour différentes positions de l'échantillon le long du faisceau laser.



*Figure 7.6 : répartitions spatiales normalisées de l'intensité fondamentale (a) et de l'intensité fondamentale élevée au carré (b) en fonction de la distance au col du faisceau Z et de la distance à l'axe de propagation du faisceau r dans le cas d'un faisceau ayant un col de 4  $\mu\text{m}$ .*

Le résultat de cette procédure est une succession de cartes à deux dimensions des sources de second harmonique comme montré sur la Figure 7.7. Les incréments en position sont de 1 micron pour les déplacements perpendiculaires au faisceau incident et de 8 microns le long de l'axe Z du faisceau. Un pas plus fin est donc choisi pour les déplacements latéraux car l'intensité évolue plus rapidement perpendiculairement au faisceau que le long de celui-ci. En effet, la grandeur caractéristique du confinement latéral du faisceau incident (4  $\mu\text{m}$ ), le col, est un ordre de grandeur plus petite que celle du confinement longitudinal, défini par la longueur de Rayleigh ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) (Fig. 7.6) . Sur la Figure 7.7, on peut noter que la position des pics d'intensité harmonique correspondant aux nanoparticules d'or est parfaitement corrélée d'une carte 2D à l'autre, ce qui montre qu'il s'agit bien des mêmes objets suivis longitudinalement. Cependant, l'intensité harmonique des pics évolue d'une carte à l'autre car les nanoparticules sont soit plus éloignées soit plus rapprochées de la zone où l'intensité incidente est la plus élevée durant le déplacement de l'échantillon le long du faisceau incident. A titre d'exemple, on peut noter sur la



Figure 7.7 ci-dessous la présence de 4 pics sur la droite des cartes 2D, pour une position en X de l'ordre de 30 à 40 microns.

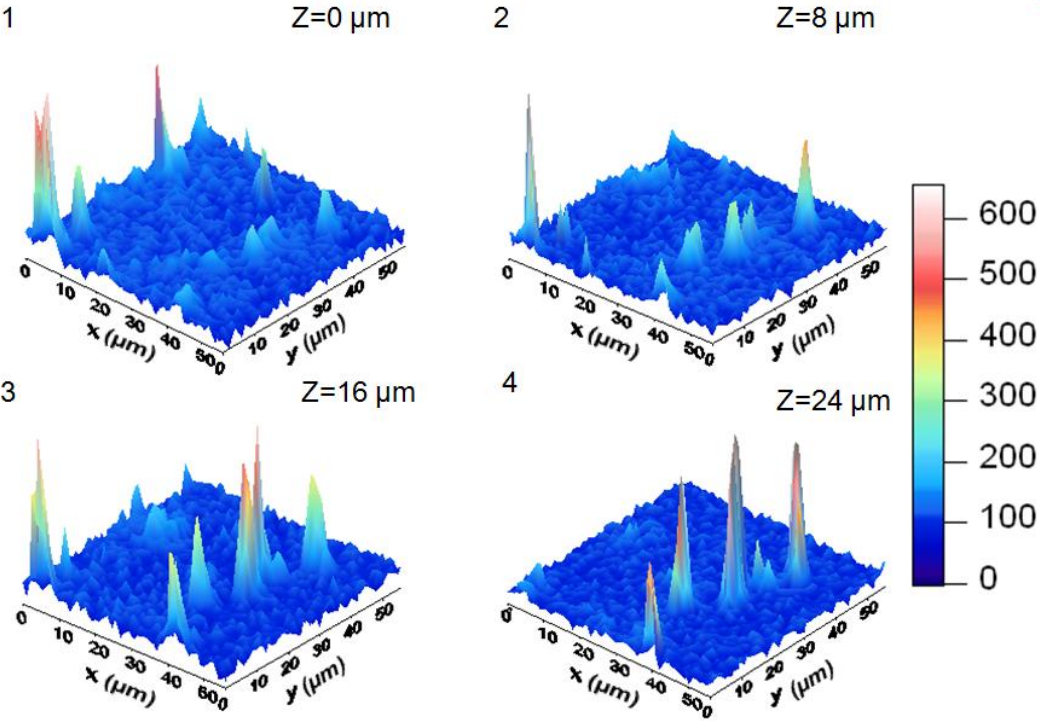


Figure 7.7 : cartes à 2 dimensions du signal de second harmonique pour différentes positions de l'échantillon le long du faisceau incident. Pas de 1 μm perpendiculairement au faisceau et de 8 μm le long de celui-ci. Le temps d'acquisition est de 14 s par pixels.

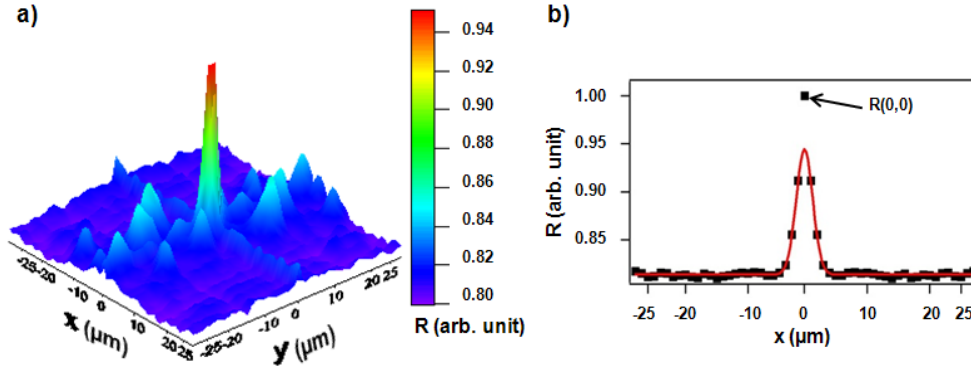


Figure 7.8 : fonction d'autocorrélation spatiale de la cartographie de la Figure 7.7 pour  $Z=24 \mu\text{m}$ . La courbe b) montre le profil de la fonction d'autocorrélation pour  $y=0$ .

Les spectres d'émission harmonique d'une zone contenant une nanoparticule et d'une zone constituée exclusivement de polymère ont été enregistrés et le résultat est représenté sur la Figure 7.9. Les spectres montrent clairement que le signal émis par les nanoparticules correspond à de la génération de second harmonique, et non à de la photoluminescence, comme observé précédemment dans une matrice de gélatine. L'hyperpolarisabilité de la nanoparticule étudiée peut alors être déterminée de la même manière que précédemment. L'intensité de second harmonique s'écrit :

$$I_{SHG} = G \int [1.2 \times C_w \langle \beta_w^2 \rangle + \beta_{part}^2 \delta(\vec{r}_{part})] I_\omega^2 dV \quad (7.3)$$

La seule différence par rapport à la formule précédente est ici le facteur pondérant la réponse non linéaire de la matrice. Il est ici de seulement 1.2 alors qu'il était de 2.5 dans le cas de la matrice de gélatine. Cette différence souligne l'utilité de la matrice de PAA dont l'efficacité pour le processus de génération de second harmonique est inférieure à celle de la matrice de gélatine, permettant du coup un meilleur contraste. L'hyperpolarisabilité mesurée de la nanoparticule étudiée est  $\beta_{part} = (1.19 \pm 0.15) \times 10^{-23}$  esu, en accord avec la mesure d'ensemble et la valeur trouvée pour la nanoparticule unique piégée dans la matrice de gélatine. Ce résultat permet d'affirmer que les objets correspondent bien à des nanoparticules d'or de 150 nm de diamètre, observées de manière unique. Pour confirmer ce résultat, nous discuterons dans la prochaine partie de la

discrimination entre des nanoparticules uniques et des agrégats de nanoparticules par des études résolues en polarisation.

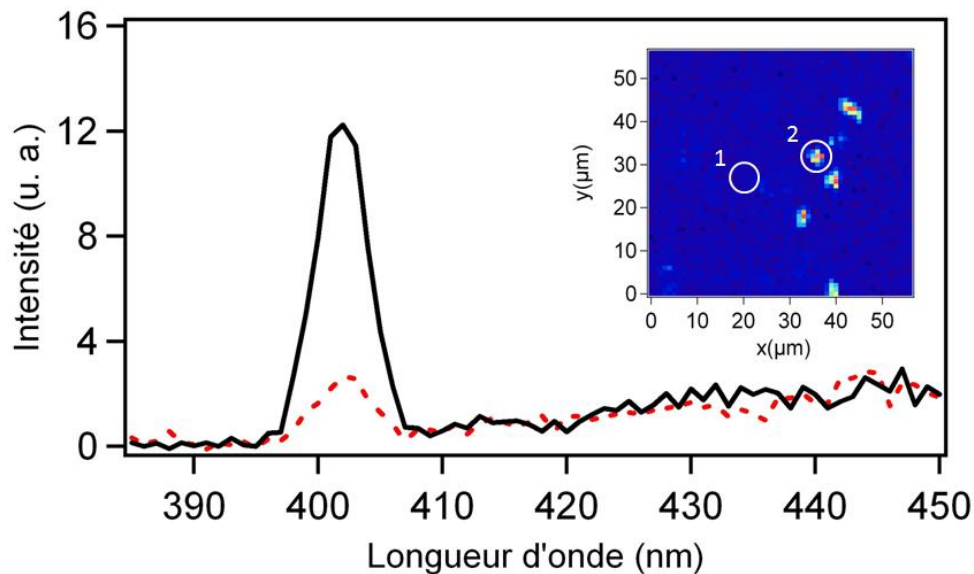


Figure 7.9. Spectre d'émission des zones 1 (pointillés rouges) et 2 (ligne continue noire) indiquées sur la carte insérée, correspondant à la carte pour  $Z = 24 \mu\text{m}$  de la Figure 7.8, pour une longueur d'onde incidente de 804 nm. Le temps d'acquisition est de 60 s par pixel.

## 7.4 Discrimination entre nanoparticules uniques et agrégats

### 7.4.1 Intensité harmonique

La discrimination entre nanoparticules uniques et agrégats a été évoquée brièvement durant l'étude concernant les nanoparticules d'or figées dans une matrice de gélatine. Ce problème est essentiel dans toute étude de nanoparticules uniques. Lors de la fabrication des échantillons, les nanoparticules d'or sont prélevées dans une solution colloïdale et ensuite dispersées dans la matrice de PAA. Ce procédé n'empêche pas l'agrégation des nanoparticules d'avoir lieu localement, dans la solution aqueuse de particules ou dans la solution de PAA avant polymérisation malgré la faible concentration en nanoparticules. La carte présentée dans sur la

figure 7.11 révèle cinq zones de fortes intensités harmoniques. Le signal collecté dans quatre de ces zones correspond à celui d'une nanoparticule unique car il ne dépasse pas 25 coups par secondes, ce qui est le taux attendu dans ce cas. Par contre, un des pics a une amplitude bien trop grande pour correspondre à la présence d'une nanoparticule unique [20, 21]. Ce fort taux de signal est la signature de la présence d'un agrégat de nanoparticules dans cette zone de l'échantillon.

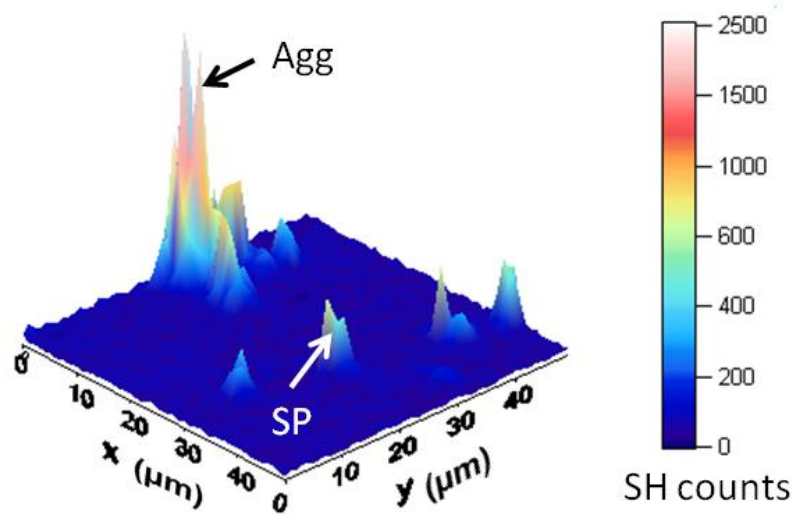
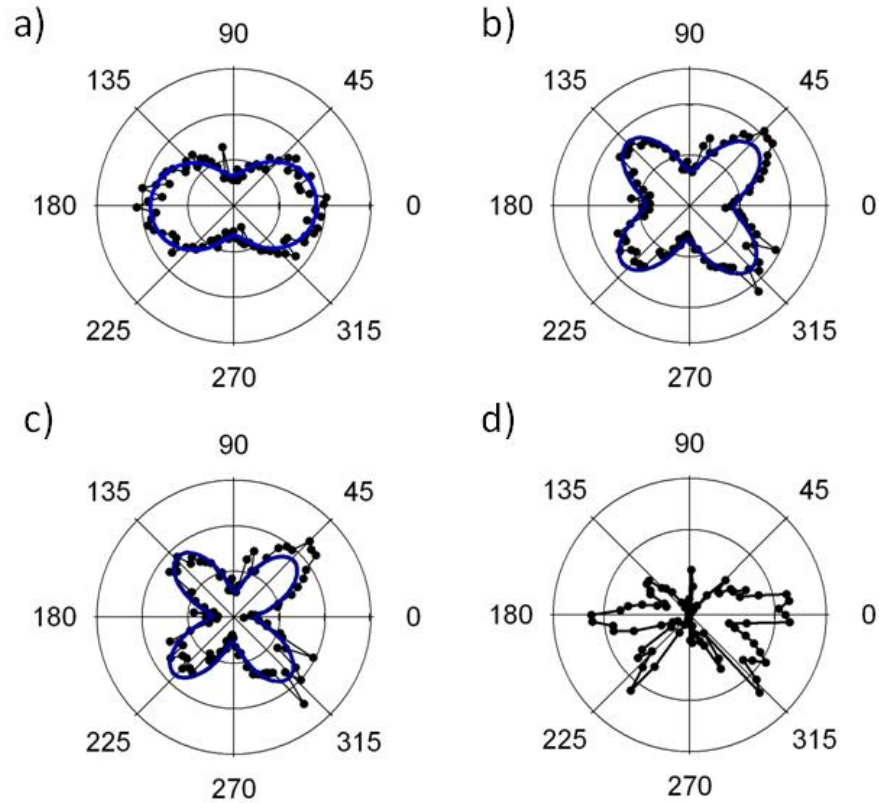


Figure 7.10 : carte à 2 dimensions de l'intensité de second harmonique réalisée dans une matrice de PAA contenant des nanoparticules d'or de 150 nm de diamètre. Le temps d'acquisition est de 14 s par pixels et le pas est de 1 micron. Les flèches montrent l'agrégat (Agg) et la nanoparticule unique (SP) discutés dans le texte.

#### 7.4.2 Expériences résolues en polarisation

L'intensité de second harmonique a été mesurée en fonction de l'angle de polarisation incidente pour une onde harmonique polarisée perpendiculairement au plan de diffusion dans trois zones de l'échantillon. La première est une zone ne contenant aucune nanoparticule comme le montre le taux de signal enregistré. La dépendance du signal avec la polarisation incidente est



*Figure 7.11 : Intensité de l'onde harmonique polarisée perpendiculairement au plan de diffusion en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidente de la matrice seule (a) et de la matrice en présence d'une nanoparticule unique (temps d'acquisition de 90 s par point). La soustraction est représentée sur le panel (c). Intensité de l'onde harmonique polarisée perpendiculairement au plan de diffusion pour l'agrégat présent sur la carte précédente après soustraction de la matrice (d).*

identique à celle mesurée dans le cas d'une matrice de PAA pure, sans nanoparticule, confirmant qu'aucune nanoparticule ne se trouve dans cette zone. La seconde zone étudiée est marquée SP sur la carte présentée sur la Figure 7.10. Cette zone contient une nanoparticule unique comme le montre le taux de signal mesuré. L'intensité de second harmonique mesurée dans cette zone en fonction de l'angle de la polarisation incidente est montrée sur la Figure 7.11. Comme dans le cas de nanoparticules uniques piégées en matrice de gélatine, le signal collecté est la somme incohérente du signal émis par la nanoparticule et celui émis par la matrice de polymère. La contribution due à la nanoparticule est alors obtenue par simple soustraction de la contribution de

la matrice. Le résultat est représenté sur la Figure 7.11. Elle correspond à une figure à quatre lobes caractéristique d'une émission harmonique de type quadripolaire. Néanmoins, l'intensité de second harmonique mesurée pour une polarisation incidente verticale ou horizontale est non nulle, contrairement au cas de la nanoparticule unique discutée dans la partie 7.2. Ceci s'explique par un écart à la forme sphérique de la nanoparticule brisant légèrement la centrosymétrie et autorisant l'émission d'un champ harmonique dans une configuration normalement interdite dans le cas d'une sphère parfaite. La déformation est supposée légère car la réponse est toujours dominée par le mode quadripolaire et non par un mode dipolaire comme cela aurait été le cas pour une nanoparticule avec une forme fortement non centrosymétrique. L'intensité de second harmonique en fonction de l'angle de polarisation incidente a également été mesurée pour l'agrégat identifié précédemment. Le résultat obtenu est représenté sur la Figure 7.11. La courbe obtenue est très différente de celles correspondants à des nanoparticules uniques. En effet, le signal collecté est maximum pour une polarisation incidente verticale ( $\gamma=0$  et  $180^\circ$ ) et il varie rapidement avec la polarisation incidente. Cette variation rapide est liée à la forme irrégulière de l'agrégat qui mène à une structure complexe du champ proche brisant les règles de symétrie. Ce résultat montre que les nanoparticules uniques et les agrégats de nanoparticules peuvent être clairement distingués par leur signal de second harmonique.

## 7.5 Conclusions

Au cours de ce chapitre, l'étude de la génération de second harmonique par des nanoparticules métalliques a été décrite à l'échelle de la nanoparticule unique. Ces expériences ont non seulement été rendues possibles par la grande sensibilité du montage expérimental mais également par une excellente caractérisation de celui-ci. La caractérisation des dimensions du faisceau laser a été importante car elle permet de déterminer les conditions expérimentales optimales, comme par exemple la concentration en nanoparticules permettant d'en obtenir plusieurs sur une carte 2D mais avec un espacement assez grand pour les étudier à l'échelle de l'objet unique. Elle permet également l'identification des nanoparticules uniques par l'intensité harmonique qu'elles émettent, par comparaison avec celle émise par la matrice.

Comme au cours des chapitres précédents, les études résolues en polarisation ont été une source d'information importante. On a ainsi montré qu'elles permettaient de déterminer finement la morphologie des nanoparticules et en particulier celles qui avaient une forme proche de la sphère parfaite. Peut-être plus important encore, nanoparticules uniques et agrégats peuvent être facilement discriminés par de telles mesures, démontrant que les objets étudiés sont bien des nanoparticules uniques.

L'originalité de ce travail réside en particulier dans le piégeage des nanoparticules à l'intérieur d'une matrice homogène permettant la conservation de la symétrie. Cette particularité rend la comparaison entre expérience et simulation numérique plus directe et il est fort probable qu'elle permette une compréhension plus fine de l'effet de la forme de la nanoparticule sur le processus de génération de second harmonique en s'affranchissant de la moyenne sur l'orientation des nanoparticules intrinsèques aux mesures d'ensemble réalisées en diffusion hyper Rayleigh. De plus, l'utilisation de nanoparticules ayant une forme non centrosymétrique, comme des nano-prismes, générerait probablement une plus grande intensité de second harmonique et permettrait d'obtenir un meilleur contraste. Une autre stratégie serait de combiner une structure plasmonique et un milieu non centrosymétrique. On profiterait ainsi de la forte localisation du champ électromagnétique induite par plasmon et d'une réponse provenant d'un milieu non-centrosymétrique, ce qui augmenterait considérablement la section efficace de la génération de

second harmonique, en comparaison avec une nanoparticule d'or [22]. Cette augmentation du signal émis serait bénéfique pour des applications pratiques, en biologie par exemple.



## 7.6 Bibliographie

- [1] Xia, Y.; Xiong, Y. J.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 60.
- [2] Henzie, J.; Lee, J.; Lee, M. H.; Hasan, W.; Odom, T. W. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2009**, 60, 147.
- [3] Kreibig U. and Vollmer M. *Optical properties of metal cluster*, Springer, Berlin, **1995**.
- [4] Muskens, O. L.; Bachelier, G.; Fatti, N. D.; Vallée, F.; Brioude, A.; Jiang, X.; Pileni, M.P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 8917.
- [5] Sherry, L. J. ; Chang, S. H. ; Schatz, G. C. ; Van Duyne, R. P. ; Wiley, B. J. ; Xia, Y. N. *Nano Lett.* **2005**, **5**, 2034.
- [6] Mock, J. J.; Smith, D. R.; Schultz, S. *Nano Lett.* **2003**, 3, 485.
- [7] Boyer, D.; Tamarat, P.; Maali, A.; Lounis, B. ; Orrit, M. *Science* **2002**, 297, 1160.
- [8] Arbouet, A.; Christofilos, D.; Del Fatti, N.; Vallee, F.; Huntzinger, J. R.; Arnaud, L.; Billaud, P.; Broyer, M. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 127401.
- [9] Marhaba, S.; Bachelier, G.; Bonnet, C. ; Broyer, M.; Cottancin, E.; Grillet, N.; Lermé, J.; Vialle J.-L.; Pellarin, M.; *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 8917.
- [10] Zijlstra, P. and Orrit, M. *Rep. Prog. Phys.* **2011**, 74, 106401.
- [11] Perassi, E. M.; Hernandez-Garido, J. C.; Sergio Moreno, M.; Encina, E. R.; Coronado, E. A.; Midgley, P. A. *Nano Lett.* **2010**, 10, 2097.
- [12] Canfield, B. K.; Husu, H.; Kontio, J.; Viheriala, J.; Rytönen, T.; Niemi, T.; Chandler, E.; Hrin, A.; Squier, J. A.; Kauranen, M. *New J. Phys.* **2008**, 10, 013001.
- [13] Jin, R.; Jureller, J. E.; Kim, H. Y.; Scherer N. F. *J. Am. Chem. Soc* **2005**, 127, 12482.
- [14] Duboisset, J.; Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Bachelier, G.; Jonin, C.; Brevet, P. F. *J. Phys. Chem C* **2009**, 113, 13477.

- [15] Butet, J., Diffusion hyper-Rayleigh de nanoparticules métalliques : de la mesure d'ensemble à la particule unique, rapport de stage master 2<sup>ème</sup> année, Villeurbanne, **2009**.
- [16] Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Bachelier, G.; Jonin, C.; Brevet, P. F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 9044-9048.
- [17] Nappa, J.; Revillod, G.; Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Jonin, C.; Brevet, P. F. *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 165407.
- [18] Dadap, J. I.; Shan, J.; Eisinger, K. B.; Heinz, T. F. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4045.
- [19] Novotny L. and Hecht B. *Principles of nano-optics*, Cambridge University Press, New York, **2006**
- [20] Galletto, P.; Brevet, P. F.; Girault, H. H.; Antoine R.; Broyer M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8706.
- [21] Dadap, J. I.; de Aguiar, H. B.; Roke, S. *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 214710.
- [22] Pu, Y.; Grange, R.; Hsieh, C. L.; Psaltis, D. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104, 207402.



## CONCLUSIONS

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de la génération de second harmonique par les nanoparticules métalliques, principalement de forme sphérique. Tout le long de ce travail, la comparaison entre travaux théoriques et expérimentaux s'est montrée très fructueuse permettant ainsi de répondre à des problèmes fondamentaux, comme par exemple la détermination de l'origine de la réponse non linéaire, mais aussi de mettre en évidence de nouvelles applications.

Pour la première fois, la contribution du mode octupolaire au signal émis a été mise en évidence par son interférence avec le mode dipolaire, franchissant un nouveau palier dans la compréhension du rôle joué par les divers multipôles dans le processus de génération de second harmonique dans les nano-objets métalliques. Cette interférence a été ensuite mise à profit pour discriminer les réponses de surface et de volume, question importante d'un point de vue fondamental mais également pour de futures applications. Le résultat montre que l'une ou l'autre de ces contributions peut dominer la réponse non linéaire, en fonction de la configuration expérimentale choisie.

La particularité de la réponse optique des nanoparticules métalliques provient de la présence de résonances de plasmon de surface localisées. Ces résonances, ou plus précisément celles correspondant aux modes dipolaire et octupolaire, ont été utilisées pour contrôler la réponse non linéaire des nanoparticules métalliques. Pour la première fois, la présence de profils de Fano non linéaires a été révélée menant, dans des cas particuliers, à l'observation de la suppression de la génération de second harmonique exaltée par plasmon.

La détection de variations dans l'environnement des nanostructures métalliques par observation de leurs résonances de plasmon est l'une des applications les plus prometteuses de la plasmonique. Il a été montré dans un cas simple, celui des nanoparticules sphériques, que les propriétés intrinsèques de la génération de second harmonique pouvaient être utilisées avantageusement pour augmenter la capacité des capteurs plasmoniques. Les concepts développés sont généraux et peuvent être appliqués à des capteurs plasmoniques plus performants, comme ceux basés sur l'observation de résonances de Fano.

D'un point de vue expérimental, la génération de second harmonique provenant d'une nanoparticule unique dans une matrice homogène a été observée sans ambiguïté pour la première fois, grâce à une comparaison avec les mesures d'ensemble et la théorie. Cette prouesse

technique ouvre la voie pour une étude plus fine des propriétés non linéaires des nanoparticules métalliques, en s'affranchissant des effets du substrat et de moyenne, intrinsèques aux mesures d'ensembles.

La théorie de Mie a également été étendue au cas de la génération de second harmonique par les nano-coquilles métalliques. En comparaison à celle d'une sphère pleine, la réponse optique d'une nano-coquille métallique est plus flexible et peut être contrôlée grâce à l'épaisseur de la coquille. Ce travail ouvre la voie à une étude approfondie du rôle de chacune des interfaces dans la réponse totale.

Néanmoins, plusieurs prédictions théoriques n'ont pas encore été exploitées expérimentalement. Par exemple, le couplage entre optique non linéaire et capteurs plasmoniques nécessite maintenant d'être confronté à l'expérience. Il en est de même pour la théorie de Mie étendue à la génération de second harmonique par les nano-coques métalliques. Ces travaux expérimentaux représentent les perspectives naturelles de ce travail de thèse et sont planifiés dans le futur.



## **Diffusion de second harmonique par les nanoparticules métalliques à symétrie sphérique**

---

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de la génération de second harmonique par les nanoparticules métalliques. La présence de résonances de plasmon de surface localisées dans les nanoparticules métalliques accroît la section efficace non linéaire et le but de ce travail a été de comprendre comment ce couplage peut être mis à profit. D'un point de vue fondamental, la comparaison entre expérience et théorie a permis de mettre en évidence le mode d'émission octupolaire ainsi que de pondérer les contributions de surface et de volume au signal total émis. Il a également été démontré que des profils de Fano non linéaire pouvaient être observés dans le cas de nano-objets très simples. Des applications pratiques, telle que les capteurs plasmoniques, ont été abordées montrant que les propriétés intrinsèques de la génération de second harmonique offrent plusieurs avantages et augmentent la sensibilité de tels capteurs. Des mesures expérimentales ont également été effectuées sur des nanoparticules d'or uniques enfermées dans une matrice homogène, ouvrant la voie pour une compréhension plus fine de l'impact de la morphologie des nanoparticules sur leur réponse non linéaire.

---

### **Second harmonic scattering from spherical metallic nanoparticles**

---

This work is devoted to the study of the second harmonic scattering from spherical metallic nanoparticles. The optical properties of noble metal nanoparticles are known to be dominated by the localized surface plasmon resonances which increase the second harmonic intensity. From a fundamental point of view, the octupolar emission mode is revealed for the first time by comparison between experiments and theory. The origin of the second harmonic generation (SHG) in metallic nanoparticles is discussed showing that bulk contributions are needed. It was shown that Fano profiles can be observed in a very simple configuration. Practical applications are also addressed demonstrating that the properties of SHG increase the plasmonic sensor performances. The second harmonic generation from single gold nanoparticles embedded in a homogeneous medium is also reported for the first time paving the way toward a better understanding of the morphology impact on the nonlinear response of metallic nanoparticles.

---

### **Mots-Clefs**

---

Génération de second harmonique, Nanoparticule, Plasmonique, Multipôle, Or, Argent, Diffusion hyper-Rayleigh.

---

### **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