

RÉPONSE OPTIQUE ULTRARAPIDE DE NANO-OBJETS MÉTALLIQUES : EFFETS DE TAILLE

Arnaud Arbouet

▶ **To cite this version:**

Arnaud Arbouet. RÉPONSE OPTIQUE ULTRARAPIDE DE NANO-OBJETS MÉTALLIQUES : EFFETS DE TAILLE. Optique [physics.optics]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004. Français. NNT : . tel-00803216

HAL Id: tel-00803216

https://theses.hal.science/tel-00803216

Submitted on 21 Mar 2013

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.

N°d'ordre : 2831

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par ARNAUD ARBOUET

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

SPÉCIALITÉ : LASER ET MATIÈRE DENSE

****

RÉPONSE OPTIQUE ULTRARAPIDE DE NANO-OBJETS MÉTALLIQUES : EFFETS DE TAILLE

****

Soutenue le 28 Juin 2004 devant la commission d'examen formée de :

M.	Michel BROYER	**Président**
M.	Bertrand GIRARD	**Rapporteur**
M.	Bernard PERRIN	**Rapporteur**
M.	Jean ETOURNEAU	**Examinateur**
M.	Fabrice VALLÉE	**Directeur de thèse**
M^{elle}	Natalia DEL FATTI	**Codirectrice de thèse**

- 2004 -

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne du Centre National de la recherche scientifique et de l'Université de Bordeaux I. Je remercie Claude Rullière, directeur du laboratoire lors du début de ma thèse de m'y avoir accueilli.

Je remercie MM Broyer, Etourneau, Perrin et Girard de s'être intéressés à mon travail en participant à mon jury de thèse.

Mon premier contact avec les lasers "femtosecondes" et le "nano"monde eut lieu en Février 2001 lors de mon stage de DEA. C'est alors que je fis connaissance avec une équipe passionnée.

Je tiens à remercier tout particulièrement Fabrice Vallée pour la confiance qu'il m'a accordée au cours de ces années. Malgré sa charge de directeur du laboratoire, il a toujours su être disponible et ouvert aux questions...mêmes les farfelues. Il a la qualité très rare d'allier d'immenses qualités de scientifique à un grand talent de pédagogue. Sa patience et sa gentillesse ont rendu ces années extrêmement agréables.

A Natalia Del Fatti fut confiée la présentation des acteurs principaux de ma thèse : les lasers femtosecondes (qu'il s'agisse du "petit laser" ou du Mira...) et les nanoparticules de métaux nobles. Elle a su patiemment me faire découvrir et apprécier les diverses facettes des expériences de spectroscopie femtoseconde. Je lui suis reconnaissant de sa disponibilité et de la confiance qu'elle m'a toujours témoignée. Le travail considérable qu'elle-même puis Christophe Voisin avaient effectué au cours de leur thèse fut pour moi une aide précieuse.

Pierre Langot, malgré le rideau qui nous séparait la plupart du temps fut toujours très présent. Avec amitié et chaleur, il m'encouragea lorsque mon pessimisme maladif refaisait surface. Son humour et ses grandes qualités humaines et scientifiques furent un soutien indéfectible. Pour tout cela merci.

Même si je n'ai pas travaillé avec Dimitri Christofilos durant toute ma thèse, la plupart des résultats obtenus le furent lors de son séjour au laboratoire. Travailler avec lui fut doublement

une chance. Il est non seulement un expérimentateur hors pair, doué, tenace (je me rappellerai longtemps une nuit passée en compagnie d'un argon démembré...) mais aussi quelqu'un d'exceptionnellement gentil, humain avec qui travailler fut un immense plaisir.

Je remercie Cyril, mon "alter ego", pour m'avoir accompagné durant ces trois années.

Un grand nombre de résultats obtenus le furent en collaboration avec Mona Treguer-Delapierre. J'ai énormément apprécié travaillé avec quelqu'un d'aussi sympa.

Yoann Lalatonne est venu quelques temps travailler avec moi. Je le remercie pour la patience et la confiance qu'il nous a témoignées.

Les moments partagés avec Nicolas, Mervyn, Otto et Julien compteront parmi les excellents souvenirs de cette thèse.

Je remercie également Dietrich Foerster pour de passionnantes discussions sur les fonctions de Green et les modes de vibrations d'une sphère. Ces échanges sont à l'origine de la méthode de calcul présentée à la fin du quatrième chapitre.

Le CPMOH m'a accueilli durant trois ans. Je n'oublierai pas de sitôt les journées sur le bassin d'Arcachon ou dans les vignes du Bordelais ni les personnes que ce séjour m'a permis de rencontrer. Je remercie les mécaniciens Eddie et Touati pour leur patience. Il ne doit pas être facile de voir débarquer à longueur de journée des thèsards complètement stressés parce qu'il leur manque une vis M6... Je remercie également les électroniciens, Philippe Joël et Max le retraité, ainsi que tout le personnel de gestion, M$^{\text{me}}$ Rabardel, Laurence, Valérie et Annie. Merci Richard pour la bonne humeur qui ne te quitte jamais.

Merci à tous ceux que je dois inévitablement oublier.

Je tiens à remercier mes amis de Bayonne, Bordeaux, Paris ou d'ailleurs pour leur présence durant toutes ces années. Les moments partagés, même les plus insignifiants, sont autant de refuges contre le stress et les inévitables contrariétés.

Enfin, mon plus grand merci va à mes parents et ma famille. Ils ont su me donner le goût d'aller de l'avant et me témoigner leur confiance. C'est grâce à leur soutien permanent que cela fut possible.

Que toutes les personnes citées veuillent croire que ces remerciements vont bien au-delà des conventions et des usages.

Toulouse, le 15 Septembre 2004

Arnaud ARBOUET

Table des matières

Introduction générale **7**

1 Propriétés des systèmes métalliques massifs et confinés **11**

1.1 Propriétés électroniques des métaux nobles massifs 12

1.2 Propriétés du réseau : les phonons 14

1.3 Notion d'écrantage 16

1.4 Propriétés optiques des métaux massifs 18

1.4.1 Absorption d'une onde lumineuse par un métal 19

1.4.2 L'absorption intrabande : le modèle de Drude 20

1.4.3 Absorption interbande : contribution des électrons d 22

1.5 Propriétés des systèmes métalliques confinés 22

1.5.1 Constante diélectrique d'une nanoparticule 23

a) Discrétisation des niveaux électroniques 23

b) Constante diélectrique d'un système confiné 23

c) Effets de la reduction de taille sur les bandes d 25

1.5.2 Confinement diélectrique 26

a) Réponse optique d'une nanoparticule dans l'approximation quasi-statique 26

b) Théorie de Mie 29

c) Milieu composite : théorie de Maxwell-Garnett 33

1.6 Etude optique de la dynamique électronique dans un milieu métallique . . . 34

1.6.1 Mise hors-équilibre 35

1.6.2 Evolution de la distribution électronique 35

1.6.3 Suivi optique de la dynamique électronique ultrarapide 36

1.6.4 Relation entre constante diélectrique et propriétés optiques dans un milieu composite 37
1.7 Conclusion 39

2 Dispositif expérimental **41**
2.1 Les expériences pompe-sonde 41
2.2 Génération d'impulsions femtosecondes 43
2.2.1 L'oscillateur Titane-Saphir 44
a) Milieu amplificateur 44
b) Blocage de modes 46
c) Automodulation de phase 47
d) Dispersion de vitesse de groupe 47
e) Recompression des impulsions lumineuses 48
f) Caractéristiques des impulsions délivrées par notre oscillateur 49
2.2.2 Production d'impulsions femtosecondes dans le bleu et l'ultraviolet par des techniques d'optique non-linéaire 49
a) Introduction 49
b) Génération de second harmonique 50
c) Génération de troisième harmonique 51
d) Limitations des processus non-linéaires 52
2.2.3 Simulation numérique de la génération d'impulsions femtosecondes dans le bleu et l'ultraviolet 54
a) Cas de la génération de second harmonique 54
b) Cas de la génération du troisième harmonique 57
2.3 Détection différentielle synchrone 61
2.4 Les échantillons 63
2.4.1 Les différents types d'échantillons utilisés : origine et technique de croissance 63
a) Principe de la synthèse de nanocristaux 63
b) Les échantillons obtenus par voie physique 64
c) Les échantillons obtenus par voie chimique 66
2.4.2 Techniques de caractérisation des agrégats métalliques 68

b) La microscopie électronique à transmission (TEM) 68
b) La spectrophotométrie UV-Visible 69

3 Interaction électrons-réseau dans les nanoparticules métalliques 71

3.1 Etude optique femtoseconde de la dynamique électrons-phonons 72
3.1.1 Changement de constante diélectrique mesuré hors résonance avec les transitions interbandes 72
3.1.2 Suivi optique de la thermalisation du gaz d'électrons avec le réseau . 75
a) Cas d'un milieu métallique massif 75
b) Cas des nanoparticules de métaux nobles 76
3.2 Transfert d'énergie électrons-réseau dans les milieux métalliques 77
3.2.1 Température équivalente d'excitation 77
3.2.2 Transfert d'énergie électrons-réseau aux temps courts 78
3.2.3 Le modèle à deux températures 80
3.2.4 Evolution de la température électronique 83
3.2.5 Transition entre régime de forte perturbation et faible perturbation . 84
3.3 Effet du confinement sur la thermalisation électrons-réseau dans les nanoparticules de métaux nobles 89
3.3.1 Etude résolue en temps de la thermalisation électrons-phonons en régime de faible perturbation 89
3.3.2 Interprétation de l'accélération de la thermalisation électrons-réseau avec la réduction de la taille des nanoparticules 93
3.4 Etude du couplage électron-réseau dans des nanoparticules d'argent modifiées en surface 97
3.4.1 Etude du transfert de charge dans un système mixte nanoparticule d'argent-chromophore 97
3.4.2 Etude du couplage électron/réseau dans des nanoparticules d'argent recouvertes de molécules électrophiles 100
3.5 Conclusion 103

4 Etude des oscillations acoustiques de nanoparticules métalliques 105

4.1 Modes de vibration d'une nanoparticule métallique 106
4.1.1 Modélisation du système 106

4.1.2 Rappels de théorie des milieux continus 106
a) Description mathématique d'un milieu continu et tenseur de déformation 106
b) Description des forces liées aux déformations d'un milieu continu : tenseur des contraintes 107
4.1.3 Résolution de l'équation de Navier 108
4.1.4 Modes radiaux de vibration d'une nanoparticule métallique 110
a) Pourquoi ne s'intéresser qu'aux modes radiaux ? 110
b) Calcul des pulsations des différents modes radiaux 111
4.1.5 Excitation des modes de vibration acoustique de nanoparticules métalliques 113
a) Mécanismes d'excitation 113
b) Excitation des différents modes radiaux 115
4.2 Etude résolue en temps du mode de vibration radial fondamental 116
4.2.1 Changement de transmission de nanoparticules d'argent au voisinage de la RPS 116
4.2.2 Période et amortissement du mode de vibration radial fondamental . 118
4.2.3 Mise en évidence par transformée de Fourier du mode radial harmonique d'ordre 1 121
4.3 Etude sélective du mode mode radial harmonique d'ordre 1 124
4.3.1 Principe de l'étude 124
4.3.2 Caractéristiques du mode de vibration radial harmonique d'ordre 1 126
4.3.3 Amplitude du mode de vibration radial harmonique d'ordre 1 129
4.4 Conclusion 131

ANNEXE : Calcul des modes radiaux de vibration d'une nanoparticule métallique 133

4.5 Modes radiaux de vibration d'une sphère élastique dans un milieu homogène 133
4.5.1 Approche utilisée 134
4.5.2 Conditions aux limites et conditions de continuité 135
4.5.3 Expression du déplacement 135

4.5.4 Expression de la pression appliquée sur l'unité de surface perpendiculaire à $\vec{e}_r$ . . . 135
4.5.5 Ecriture des conditions de continuité au moyen d'une notation matricielle 137
4.5.6 Résolution complète et modes radiaux du système . . . 138
4.6 Généralisation de cette méthode à des systèmes de type coeur-couronne . . . 139
4.6.1 Principe . . . 139
4.6.2 Applications du calcul de modes radiaux de vibrations de systèmes coeur-couronne . . . 140

5 Détection et mesure directe de l'absorption d'un agrégat métallique individuel 143

5.1 Techniques d'étude optique d'un nano-objet individuel . . . 144
5.1.1 Techniques en champ proche . . . 144
5.1.2 Techniques en champ lointain . . . 144
a) Spectroscopie d'émission de nano-objets individuels . . . 144
b) Spectroscopie de diffusion de particules métalliques individuelles . 145
c) Technique photothermique . . . 145
5.2 Détection et mesure de l'absorption d'un nano-objet individuel . . . 146
5.2.1 Principe . . . 146
5.2.2 Simulations numériques . . . 149
5.2.3 Réalisation expérimentale . . . 151
a) Les échantillons utilisés . . . 151
b) Dispositif expérimental . . . 151
5.3 Résultats expérimentaux . . . 153
5.3.1 Signaux détectés . . . 153
5.3.2 Effet de la longueur d'onde . . . 155
5.3.3 Détection de nano-objets métalliques individuels . . . 155
5.3.4 Mesure de la section efficace d'absorption de nanoparticules métalliques individuelles . . . 157
5.4 Conclusion et perspectives . . . 160

Conclusion générale 161

Bibliographie 165

Introduction générale

Les propriétés physiques d'un solide homogène sont généralement associées à des longueurs caractéristiques, de quelques angströms à quelques dizaines de nanomètres, telles que la longueur d'onde de Debye pour les modes de vibration ou de Fermi pour les états électroniques, le libre parcours moyen pour le mouvement électronique, la longueur d'écrantage ou de délocalisation des charges..., qui, toutes traduisent les contraintes intrinsèques que la structure et la composition du matériau imposent aux charges.

Lorsque la taille d'un objet devient inférieure à l'une de ces longueurs, les conditions aux limites imposées par sa surface interviennent et ses propriétés sont modifiées par rapport à celles du milieu massif. Le confinement introduit une modification des propriétés électroniques et vibrationnelles. Elles dépendent alors de sa taille, de sa forme (nouvelles conditions aux limites) et de son environnement local (matrice, autres nanoobjets à proximité, molécules greffées à sa surface...). De nouveaux effets apparaissent dans le domaine nanométrique et sont fonction des caractéristiques propres du nanoobjet ou agrégat (quantification des niveaux électroniques et vibrationnels, intéraction entre ces états confinés, résonance électromagnétique...), ainsi que de son couplage avec son environnement (transferts d'énergie et de charge à l'interface par exemple). Pour les systèmes métalliques, la propriété la plus spectaculaire est la modification de leur réponse optique qui se traduit par l'apparition de nouvelles résonances. Ainsi, dès 1857, Michaël Faraday avait remarqué la teinte des solutions colloïdales d'agrégats métalliques (métaux "finement dispersés"). De même, la coloration de vitraux ou de céramiques au moyen d'inclusions métalliques est un savoir-faire très ancien. Les agrégats métalliques uniques ou les matériaux nanostructurés formés par un ensemble de nanoobjets dispersés sur une surface ou dans une matrice possédent ainsi des propriétés optiques, magnétiques, chimiques spécifiques qui peuvent être modifiées et éventuellement contrôlées pour répondre à une fonction donnée. Ils sont trés prometteurs pour de nombreuses applications technologiques notamment dans les domaines de la photonique (nanooptique,

photodétecteurs, polariseurs, etc...), de l'électronique (nanocomposants, capteurs solaires, nano-mémoires, etc...), des télécommunications (visualisation, commutation optique, etc...), de la catalyse chimique, du marquage biologique, etc...

Les nanoparticules métalliques constituent également des systèmes extrêmement intéressants du point de vue fondamental. Un agrégat d'argent de 2 nanomètres de diamètre contient 250 atomes et constitue donc une entité intermédiaire entre une molécule et un solide. Deux attitudes sont alors possibles pour modéliser cet objet. La première consiste à utiliser des techniques de dynamique moléculaire et à les appliquer à une "extrêmement grosse molécule". La deuxième, celle que nous avons adoptée, est l'approche "petit solide" consistant à utiliser les résultats du milieu massif en introduisant les modifications dues au confinement comme de petites pertubations. Ces objets sont donc la jonction de deux approches théoriques différentes et leur étude permet de préciser les frontières de leur domaine de validité respectif.

Le développement des lasers femtosecondes permet de mener des investigations sélectives et résolues en temps des différents phénomènes intervenant dans la dynamique électronique et vibrationnelle. Nous nous sommes intéressés ici aux processus d'interactions électroniques dans les nanoparticules de métaux nobles. Une impulsion laser ultrabrève permet d'injecter sélectivement l'énergie dans le gaz d'électrons, en un temps plus court que les durées des divers processus de relaxation. Cette énergie est redistribuée au sein du gaz d'électrons par diffusion électrons-électrons sur une échelle de temps de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes. Ces collisions conduisent à l'établissement d'une température électronique. Sur une échelle de temps comparable, les diffusions électrons-phonons induisent un transfert d'énergie des électrons vers le réseau. Sur une échelle de temps plus longue (quelques dizaines de picosecondes), les excitations impulsionnelles réalisées ici conduisent à l'apparition de vibrations acoustiques des nanoparticules, cohérentes sur l'ensemble de la zone excitée, dues aux modes acoustiques confinés. L'interaction de la particule avec son environnement se traduit par une thermalisation complète en quelques centaines de picosecondes.

Le Chapitre 1 rassemble les considérations théoriques concernant les propriétés électroniques et vibrationnelles des métaux nobles et aborde leur modification par le confinement. Contrairement au cas des nanocristaux semi-conducteurs, la discrétisation des niveaux d'énergie dans les nanoparticules métalliques, conséquence du confinement quantique, n'a pas de conséquence drastiques sur les propriétés optiques et électroniques. En effet, les propriétés

des milieux métalliques sont déterminées par les niveaux électroniques proches du niveau de Fermi, c'est-à-dire dans une zone où la densité d'états est très élevée, rendant possible la définition d'un continuum d'états similaire à celui des métaux massifs. Les effets du confinement seront donc pris en compte en introduisant de faibles modifications des propriétés du matériau massif par les interfaces. En revanche, le confinement diélectrique est à l'origine d'une exaltation de la réponse optique des nanoparticules métalliques. Nous aborderons le calcul de leur spectre d'absorption au moyen de la théorie de Mie.

Dans le Chapitre 2, nous aborderons le dispositif expérimental en décrivant la source laser basée sur un oscillateur Titane : Saphir délivrant des impulsions d'environ vingt femtosecondes et le dispositif pompe-sonde associé. Les techniques d'optique non-linéaire nous permettant de générer des impulsions dans la partie bleue et ultraviolette du spectre seront décrite ainsi que le calcul des caractéristiques des impulsions obtenues. Nous évoquerons briévement les caractéristiques des échantillons sur lesquels nous avons mené nos études et leurs techniques de synthèse.

Dans le Chapitre 3, nous aborderons la dynamique du transfert d'énergie électrons-réseau. Après avoir analysé l'importance d'une étude en régime de faible perturbation, nous évaluerons l'impact du confinement sur le couplage électrons-réseaux dans des nanoparticules de métaux nobles. Nous verrons l'influence d'effets de surface sur ce transfert et tenterons de la mettre en évidence en étudiant des nanoparticules d'argent dont la surface a été modifiée.

Le Chapitre 4 est consacré à l'étude des vibrations acoustiques de nanoparticules métalliques. Après avoir mis en évidence la contribution de modes de vibration d'ordres supérieurs, nous les étudierons de façon sélective en réalisant le contrôle optique du mouvement acoustique des particules.

Le dernier chapitre décrit une méthode développée pour détecter optiquement et mesurer directement l'absorption d'une seule nanoparticule. Nous aborderons le principe de la méthode ainsi que les résultats obtenus sur des nanoparticules d'or.

Chapitre 1

Propriétés des systèmes métalliques massifs et confinés

Nous avons, au cours de ce travail de thèse, étudié la dynamique électronique et vibrationnelle dans les nanoparticules de métaux nobles au moyen de méthodes optiques résolues en temps. Les propriétés optiques ont été largement étudiées en régime permanent pour les métaux nobles massifs [2, 4] et confinés [5] et reliées aux caractéristiques électroniques. Les études en régime non-stationnaire permettent une étude sélective des interactions électroniques ce qui justifie l'intérêt qu'elles suscitent depuis quelques années. Dans le cas de nanoparticules dans des matrices, c'est l'outil qui permet d'accéder le plus directement à ce type d'informations. Nous allons dans ce premier chapitre rappeler brièvement les propriétés électroniques et vibrationnelles des milieux métalliques massifs. Nous aborderons la description de leurs propriétés optiques et leur connection avec les propriétés électroniques. Enfin, nous verrons comment la réduction de la taille du système modifie l'ensemble de ses propriétés.

Les *métaux nobles*, or et argent, auxquels nous nous somme intéressés ne sont pas les systèmes les plus simples à modéliser mais leur synthèse est aujourd'hui bien maîtrisée et ils n'exigent pas de conditions expérimentales contraignantes. Les alcalins, au contraire, constituent des systèmes idéaux pour la modélisation mais leur extrême réactivité impose des dispositifs expérimentaux lourds (ultravide) et la synthèse des agrégats in-situ ou l'utilisation de techniques de synthèse particulières (implantation ionique).

1.1 Propriétés électroniques des métaux nobles massifs

Les métaux nobles (or, argent et cuivre) sont constitués d'atomes ayant la même structure électronique : leurs orbitales d sont remplies et ils possédent chacun un électron sur une orbitale de type s. Délocalisés dans le réseau cristallin, ces électrons s constituent la bande de conduction. Le réseau cristallin est de type cubique à faces centrées (cfc). Ces caractéristiques générales sont rappelées dans le tableau 1.1.

Métal	Structure atomique	a (Å)	$q_{\Gamma X}(\times 10^8 cm^{-1})$	$n_e(\times 10^{22} cm^{-3})$	r_s (Å)
Ag	$[Kr]4d^{10}5s^1$	4,08	1,54	5,86	1,60
Au	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$	4,07	1,54	5,90	1,59
Cu	$[Ar]3d^{10}4s^1$	3,61	1,74	8,47	1,41

Tab. 1.1: *Caractéristiques générales des métaux nobles : pas réticulaire a, bord de la première zone de Brillouin dans la direction (ΓX) $q_{\Gamma X}$, densité d'électrons de conduction n_e et rayon r_s de la sphère disponible par électron.*

Ces métaux possèdent des structures de bandes similaires, comprenant un ensemble de 5 bandes de valence peu dispersées (appelées *bandes d* car elles sont essentiellement issues des orbitales atomiques d) et d'une bande s-p à moitié pleine dite *bande de conduction*. Cette bande ressemble très fortement à une bande d'électrons libres pour un réseau cfc sauf au voisinage du point Γ de la première zone de Brillouin où les bandes d sont proches (Fig. 1.1). Ces états, plusieurs électrons-volts sous le niveau de Fermi n'interviennent pas dans les propriétés électroniques (sauf pour des températures électroniques très élevées).

Les électrons de conduction peuvent donc être considérés comme quasi-libres, l'influence du potentiel du réseau étant pris en compte dans la *masse effective* m (Tab. 1.2). La relation de dispersion s'écrit en prenant le fond de la bande de conduction comme origine des énergies :

$$E(\vec{k}) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{1.1}$$

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

$$\rho(E) = \frac{d\,N}{d\,E} = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E} \tag{1.2}$$

L'énergie de Fermi est l'énergie maximale des états occupés à température nulle. Si n_e est le nombre d'électrons dans la bande de conduction par unité de volume, elle s'écrit [1] :

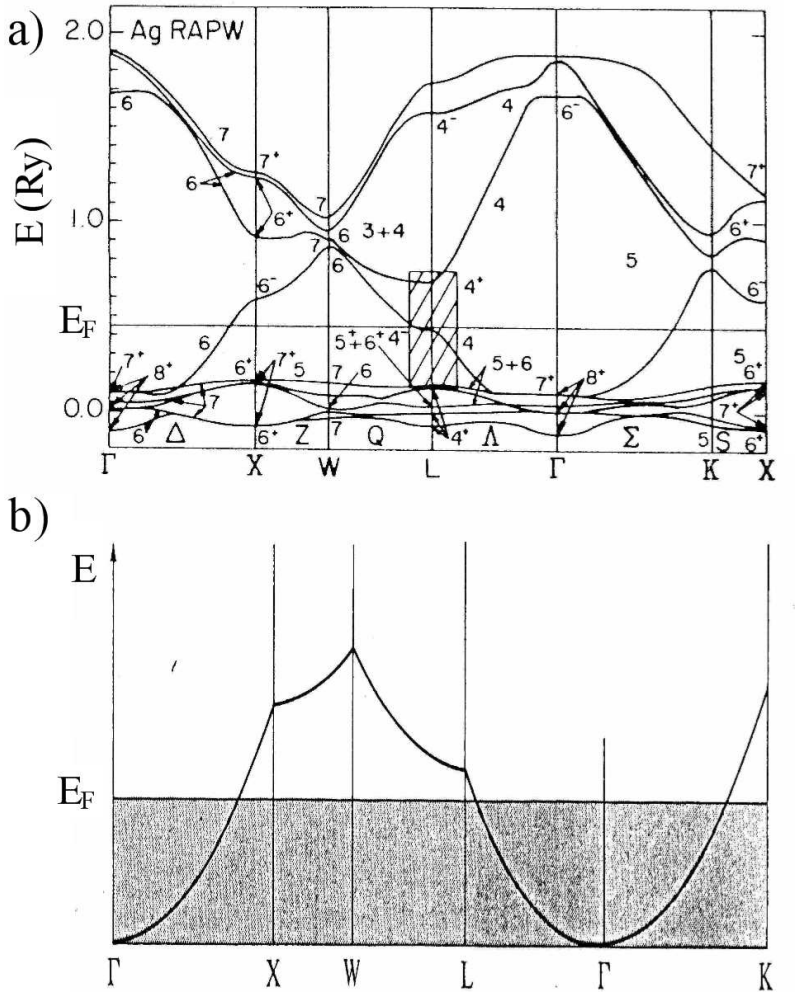


Fig. 1.1: *a) Structure de bandes calculée de l'argent [3]. b) Structure de bandes pour des électrons libres d'un réseau cfc projetée sur différentes directions*

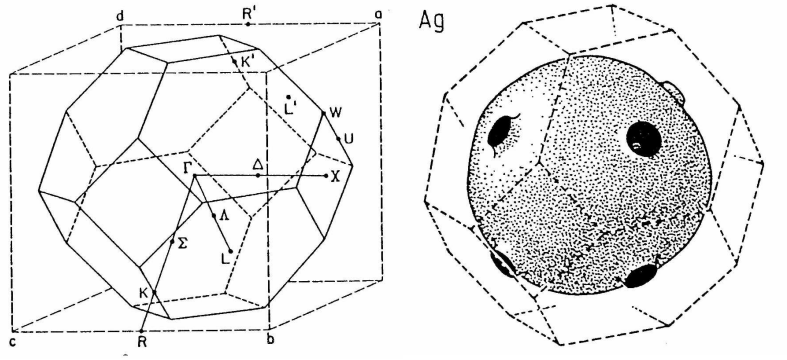


Fig. 1.2: *Première zone de Brillouin (bcc) et surface de Fermi [3].*

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n_e)^{2/3} \tag{1.3}$$

Le tableau 1.2 donne les valeurs de E_F pour les métaux nobles, ainsi que celles des vitesses de Fermi $\nu_F = \hbar k_F/m$ et de la température de Fermi $T_F = E_F/k_B$.

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

Tab. 1.2: *Masse effective pour la bande de conduction (m_o est la masse de l'électron libre), et énergie, vitesse, vecteur d'onde et température de Fermi dans les métaux nobles.*

L'approximation des électrons quasi-libres implique une surface de Fermi sphérique de rayon k_F. Comme le montre la figure 1.2, la surface réelle ne diffère d'une sphère qu'au voisinage des points L où elle coïncide avec le bord de la zone de Brillouin (ceci correspond à la déviation principale de structure de bandes entre le modèle quasi-libre et celui calculé, Fig. 1.1).

La probabilité d'occupation, à la température T_e, d'un état d'énergie E suit la statistique de Fermi-Dirac :

$$f_o(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T_e} + 1} \tag{1.4}$$

où on a assimilé le potentiel chimique à l'énergie de Fermi (car $T_e << T_F$).

La capacité calorifique par unité de volume du gaz d'électrons de conduction s'écrit, en appelant u_e l'énergie du gaz d'électrons par unité de volume :

$$C_e = \frac{\partial u_e}{\partial T} = \frac{1}{V}\int_0^{+\infty} \varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{\partial f_o(\varepsilon)}{\partial T}\, d\varepsilon \approx \frac{\pi^2\, n_e\, k_B}{2T_F} T_e \tag{1.5}$$

dans la limite $k_B T_e << E_F$.

1.2 Propriétés du réseau : les phonons

La maille élementaire des métaux nobles n'est constituée que d'un seul atome. Les seules vibrations réticulaires sont donc les *modes acoustiques*, longitudinaux (L) ou transverses (T_1

et T_2) [1, 6]. Pour chacune des trois branches, N_i modes existent dans la première zone de Brillouin (où N_i est le nombre d'ions qui forment le réseau).

La relation de dispersion des phonons $\omega = \omega(\vec{q})$ peut être obtenue expérimentalement par diffusion inélastique de neutrons (Fig. 1.3). Le long des axes cristallins de forte symétrie (ΓL, ΓX), les deux branches transverses sont dégénérées.

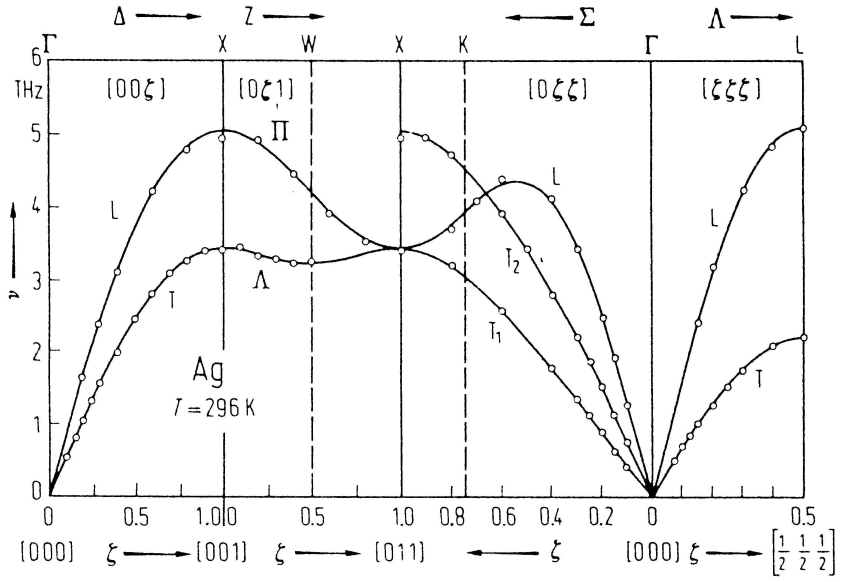


FIG. 1.3: *Courbe de dispersion des phonons dans l'argent mesurée par diffusion inélastique de neutrons [6].*

La relation de dispersion réelle est souvent approximée par une relation linéaire $\omega(q) = v_s\, q$ valable pour de faibles vecteurs d'onde (modèle de Debye). On peut alors définir une vitesse du son dans la direction de propagation pour la branche considérée. On rajoute souvent l'hypothèse d'isotropie. La première zone de Brillouin doit alors être remplacée par une sphère de rayon q_D contenant exactement N_i modes :

$$q_D = (6\pi^2 n_i)^{1/3} = (2/Z)^{1/3} k_F$$

où Z=1 est la valence du métal et $n_i = N_i/V$. Ceci impose la fréquence maximale des phonons, $\omega_D = v_s\, q_D$, et on peut définir la température de Debye Θ_D à travers la définition : $\hbar\omega_D = k_B\Theta_D$. Elle donne un ordre de grandeur de la température au-dessus de laquelle tous les modes de vibrations sont excités thermiquement. Pour l'argent et l'or, Θ_D vaut respectivement 215 K et 170 K [1]. Le tableau 1.3 donne les valeurs des vitesses du son longitudinale et transverse dans l'or et l'argent.

Métal	v_L $(m.s^{-1})$	v_T $(m.s^{-1})$
Ag	3650	1660
Au	3240	1200

Tab. 1.3: *Vitesses longitudinales et transverses du son dans l'argent et l'or à 295 K.*

1.3 Notion d'écrantage

Une perturbation électromagnétique dans un milieu métallique induit une modification de la densité électronique qui va modifier le potentiel agissant sur les charges du milieu. Si $\mathcal{V}$ désigne le potentiel extérieur lié à la perturbation, le potentiel effectif influant sur le mouvement des charges du milieu s'écrit :

$$\mathcal{U} = \frac{\mathcal{V}}{\varepsilon(\vec{q},\omega)} \tag{1.6}$$

où $\varepsilon(\vec{q},\omega)$ est la constante diélectrique relative du milieu.

Un calcul pertubatif permet d'obtenir la *formule de Lindhard* exprimant $\varepsilon(\vec{q},\omega)$ en fonction de la structure de bandes et de la distribution électronique :

$$\varepsilon(\vec{q},\omega) = 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_o q^2} \sum_{\vec{k},n,n'} |\langle \vec{k}+\vec{q},n'|e^{i\vec{q}.\vec{r}}|\vec{k},n\rangle|^2 \frac{f(\vec{k},n) - f(\vec{k}+\vec{q},n')}{E_{\vec{k},n} - E_{\vec{k}+\vec{q},n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \tag{1.7}$$

Nous pouvons distinguer dans cette constante diélectrique deux contributions : une première contribution intrabande liée à des transitions à l'intérieur de la bande de conduction du métal et une seconde, interbande, impliquant des transitions entre bandes différentes.

La contribution intrabande s'écrit :

$$\varepsilon^{intra}(\vec{q},\omega) = 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_o V q^2} \sum_{\vec{k}} \frac{f(\vec{k}) - f(\vec{k}+\vec{q})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{q}} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \tag{1.8}$$

La contribution interbande s'obtient en imposant que les bandes n et n' soient différentes et en faisant tendre α vers 0.

$$\delta\varepsilon^{ib}(\vec{q},\omega) = -\lim_{\alpha\to 0} \frac{e^2}{\varepsilon_o q^2} \sum_{\vec{k},n\neq n'} |\langle \vec{k}+\vec{q},n'|e^{i\vec{q}.\vec{r}}|\vec{k},n\rangle|^2 \frac{f(\vec{k},n) - f(\vec{k}+\vec{q},n')}{E_{\vec{k},n} - E_{\vec{k}+\vec{q},n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \tag{1.9}$$

Une conséquence particulièrement intéressante du calcul précedent s'obtient lorsqu'on s'intéresse à une perturbation statique ($\omega = 0$). La constante diélectrique de Lindhard (1.7) prend alors une expression plus simple.

Pour de faibles échanges de vecteur d'onde ($q << k_F$), la contribution intrabande à la constante diélectrique (1.8) devient :

$$\varepsilon^{intra}(\vec{q},\omega=0) = 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_o\, V\, q^2} \int \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right) \rho(E) dE \tag{1.10}$$

Ce qui donne, avec l'expression (1.2) de la densité d'états, après intégration par partie :

$$\varepsilon^{intra}(\vec{q},\omega=0) \approx 1 + \frac{1}{q^2}\, \frac{m^{3/2}\, e^2}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3\varepsilon_o} \int_0^{+\infty} \frac{f(E)}{\sqrt{E}}\, dE \tag{1.11}$$

Dans la même limite ($\omega \approx 0$ et $q \to 0$), la contribution interbande prend une valeur finie : $\varepsilon^{ib} = 1 + \delta\varepsilon^{ib}(\vec{q},\omega) \approx \varepsilon_o^{ib}$. La constante diélectrique dans la limite statique et pour de faibles valeurs du vecteur d'onde q s'écrit donc :

$$\varepsilon(\vec{q},\omega=0) \approx \varepsilon_o^{ib} \left(1 + \frac{q_{TF}^2}{q^2}\right) \tag{1.12}$$

où q_{TF} est le vecteur d'onde de *Thomas-Fermi* définit par :

$$q_{TF}^2 = \frac{m^{3/2}\, e^2}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3\varepsilon_o\varepsilon_o^{ib}} \int_0^{+\infty} \frac{f(E)}{\sqrt{E}}\, dE \tag{1.13}$$

Pour une distribution de Fermi-Dirac à T_e, on obtient ($T_e << T_F$) :

$$q_{TF} = \frac{e\sqrt{m}}{\pi\,\hbar\,\sqrt{\varepsilon_o\,\varepsilon_o^{ib}}} \left(3\,\pi^2 n_e\right)^{1/6} \tag{1.14}$$

Considérons un excédent de charge + e quelque part dans le gaz d'électrons. Il en résulte un potentiel agissant sur le gaz d'électrons $\delta V(\vec{r}) = e/4\pi\varepsilon_o r$ dont les composantes de Fourier sont $\delta V(\vec{q}) = e/\varepsilon_o\, q^2$. Celles du potentiel total sont donc :

$$\delta U(\vec{q}) = \frac{\delta V(\vec{q})}{\varepsilon(\vec{q},\omega=0)} = \frac{e^2}{\varepsilon_o(q^2+q_{TF}^2)} \tag{1.15}$$

On en déduit l'expression du potentiel total $\delta V(\vec{r})$:

$$\delta V(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_o r}\, e^{-q_{TF}r} \tag{1.16}$$

Ainsi, le potentiel agissant sur les électrons n'est pas le potentiel coulombien en $1/r$ mais un potentiel écranté de type Yukawa, décroissant très rapidement avec une longueur d'écran égale à $1/q_{TF}$. Dans les métaux nobles, $1/q_{TF}$ est de l'ordre de l'unité atomique. En présence d'une charge test, le gaz d'électrons est perturbé : sa densité est modifiée autour de la charge perturbatrice ce qui réduit le potentiel coulombien effectif de cette charge en coupant sa partie longue portée.

Dans un métal, chaque électron est "habillé" d'un nuage de charges positives correspondant en réalité à l'exclusion des autres électrons de son voisinage, du fait de l'interaction coulombienne et du principe d'exclusion de Pauli. Cette réorganisation spatiale des charges tend à effacer (écranter) partiellement le champ que deux particules exercent l'une sur l'autre et réduit donc leurs interactions sur des longues distances [1, 13, 12]. On peut alors définir une nouvelle quasi-particule formée par un nuage entouré de son nuage positif, qui interagit avec les autres quasi-particules à travers le potentiel écranté. La théorie des liquides de Fermi normaux permet de décrire les excitations du système constitué des électrons "habillés" d'un métal comme des quasi-particules interagissant faiblement via le potentiel coulombien écranté et justifie donc de négliger les corrélations électroniques.

Le phénomène d'écrantage de l'interaction Coulombienne que nous venons d'évoquer est extrêmement important pour l'étude de la dynamique électronique dans les milieux métalliques. Lors de l'étude de la thermalisation électrons-réseau (Chap. 3), nous verrons que la réduction de l'écrantage de l'interaction de Coulomb au voisinage des surfaces induit une accélération des échanges électrons-réseau dans les nanoparticules métalliques.

1.4 Propriétés optiques des métaux massifs

Un champ électromagnétique incident sur un milieu matériel induit une polarisation qui détermine sa réponse optique. Celle-ci peut être décrite dans un milieu isotrope par un scalaire complexe fonction de la pulsation du champ incident : la constante diélectrique relative $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\,\varepsilon_2(\omega)$ ou, de façon équivalente, l'indice complexe de réfraction $\tilde{n} = n + ik$ avec $\tilde{n}^2 = \varepsilon$.

La propagation d'une onde électromagnétique $\vec{E}\,e^{-i\omega t} + c.c$ dans un tel milieu est alors régie par l'équation de Helmholtz :

$$\Delta\vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2}\,\varepsilon(\omega)\,\vec{E} = \vec{0} \tag{1.17}$$

Si l'onde se propage selon la direction z, son intensité s'écrit :

$$I(z) = I_o|e^{i(\frac{\omega}{c}\tilde{n}z - \omega t)}|^2 = I_o e^{-\alpha z} \tag{1.18}$$

Le taux d'amortissement de l'intensité, α, est le *coefficient d'absorption* de l'onde lumineuse. Il est directement relié à la partie imaginaire de l'indice du milieu :

$$\alpha = 2\frac{\omega}{c}k(\omega) \tag{1.19}$$

1.4.1 Absorption d'une onde lumineuse par un métal

Les concepts de la théorie des bandes des métaux peuvent être appliqués à l'interaction entre une onde électromagnétique et les électrons du milieu métallique. $\varepsilon(\omega)$ est liée à la structure électronique du milieu et plus précisément aux transitions électroniques induites par l'absorption d'un photon entre 2 états. On distingue deux mécanismes possibles d'absorption. Le premier est une *transition intrabande* d'un porteur libre de la bande de conduction vers un niveau libre d'énergie plus élevée de cette même bande de conduction, il est décrit par *le modèle de Drude*. L'autre correspond à une *transition interbande* où un électron est excité d'un état d'une bande pleine vers la bande de conduction ou de la bande de conduction vers une bande vide d'énergie plus élevée. La constante diélectrique du métal s'écrit donc comme la somme de deux termes :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{intra}(\omega) + \delta\varepsilon^{ib}(\omega) \tag{1.20}$$

Son expression peut être obtenue à partir de la formule de Lindhard (1.7) dans la limite $q \to 0$.

Dans les métaux alcalins, la contribution interbande n'apporte qu'une faible correction à la partie réelle de ε. Dans les métaux nobles, elle est beaucoup plus importante et est essentiellement dûe aux transitions entre les bandes d et la bande de conduction s-p. Un électron ne pouvant être excité que vers un état libre de la bande de conduction (principe d'exclusion de Pauli), il existe une *fréquence seuil* Ω_{ib} pour ces transitions interbandes. Le tableau 1.4 en donne les valeurs pour les métaux nobles. C'est ce seuil des transitions interbandes dans le domaine visible du spectre qui est responsable de la couleur caractéristique des métaux nobles massifs .

Métal	$\hbar\Omega_{ib}$ (eV)	ε_o^{ib}	$\hbar\omega_p$ (eV)
Ag	3,9	3,7	8,98
Au	2,4	6,7	9,01
Cu	2,1	5,8	8,82

Tab. 1.4: *Seuil des transitions interbandes, constante diélectrique interbande à fréquence nulle et fréquence plasma dans les métaux nobles.*

Le terme interbande domine la réponse optique dans le domaine visible alors que la contribution intrabande domine dans l'infrarouge ($\omega << \Omega_{ib}$).

1.4.2 L'absorption intrabande : le modèle de Drude

Trois ans après la découverte de l'électron[1] qui suggéra un mécanisme de conduction dans les métaux, Drude appliqua la théorie cinétique des gaz aux électrons de conduction d'un métal. Ce modèle marche remarquablement bien, notamment pour les métaux simples pour lesquels les électrons de conduction sont bien décrits par un modèle d'électrons quasi-libres. Bien qu'il constitue une approximation très brutale, il est en fait justifié par le modèle de Lindhart.

Le modèle de Drude suppose que les électrons du métal subissent des collisions avec un taux moyen de collision électronique $\gamma = 1/\tau$: τ est ainsi le temps moyen entre deux collisions électroniques. Cette hypothèse est introduite via un terme d'amortissement dans l'équation d'évolution de l'impulsion électronique :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\vec{p}}{\tau} - e\vec{E} \tag{1.21}$$

où $\vec{E}$ est le champ électrique externe incident sur le métal.

En *approximation locale*[2], le rapport entre la densité de courant engendrée dans le métal, $\vec{J}(\omega) = -n_e e\,\vec{p}/m$ et le champ $\vec{E}$ qui la crée donne la conductibilité du métal $\sigma(\omega)$:

$$\sigma(\omega) = \frac{n_e e^2 \tau}{m} \frac{1}{1 - i\,\omega\,\tau} \tag{1.22}$$

où τ dépend à priori de la fréquence ω. En résolvant les équations de Maxwell en présence de cette densité de courant induit $\vec{J}$, on obtient l'équation d'onde (1.17) avec la constante diélectrique :

$$\varepsilon^{Drude}(\omega) = 1 + i\frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_o \omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \tag{1.23}$$

où on a défini la fréquence plasma $\omega_p^2 = n_e e^2/\varepsilon_o m$ (voir Tab. 1.4).

Pour des fréquences telles que $\omega >> \gamma$, la constante diélectrique peut s'écrire :

$$\varepsilon_1^{Drude} = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{1.24}$$

$$\varepsilon_2^{Drude} = \frac{\omega_p^2}{\omega^3}\gamma$$

La figure 1.4, montre les valeurs de l'indice de réfraction $\tilde{n}$ et de la constante diélectrique ε obtenues à partir de mesures de réflexion et de transmission dans des films d'argent pour

[1] J. J. Thomson en 1897

[2] Elle revient à supposer que la longueur d'onde du champ électromagnétique incident $\overrightarrow{E}$ est grande devant le libre parcours moyen des électrons. Dans le visible, les longueurs d'onde sont comprises entre 400 et 800 nm alors que le libre parcours moyen est de l'ordre de 30 nm.

différentes longueurs d'onde [2]. Dans l'infrarouge, ε^{Drude} donne la contribution dominante à ε, ce qui permet d'extraire la fréquence plasma ω_p et donc m (Tab. 1.2), ainsi que le taux moyen de collision γ supposé indépendant de la fréquence[3] [2, 11].

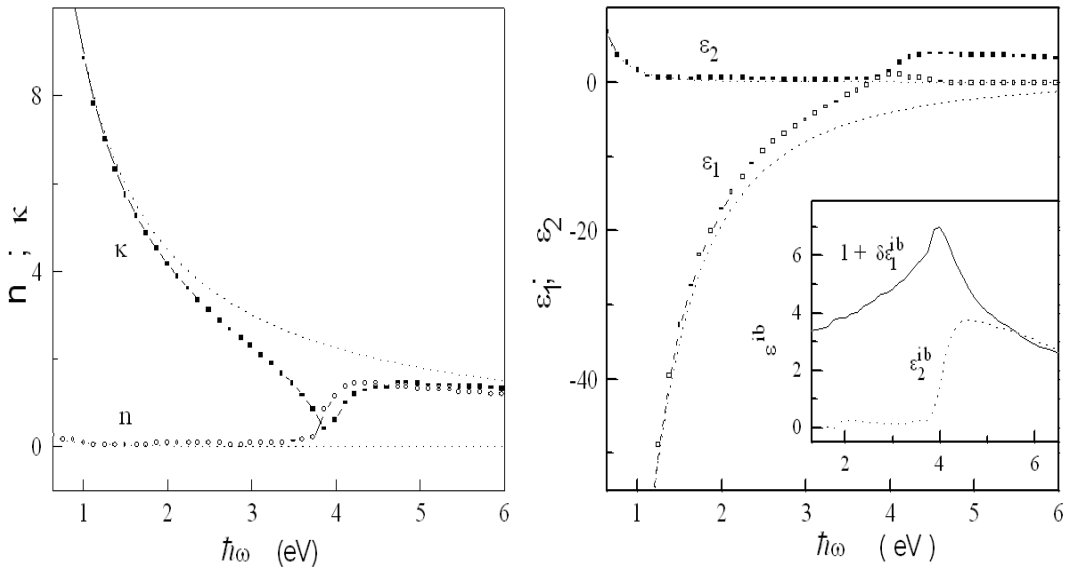


Fig. 1.4: *Parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction $\tilde{n} = n + ik$ et de la constante diélectrique $\varepsilon = \tilde{n}^2$ mesurées dans l'argent [2, 11]. Les traits pointillés représentent la contribution intrabande (Drude) et l'insert la contribution interbande.*

Dans le cas de l'argent, $\hbar\omega_p = 8{,}98$ eV et $\hbar\gamma \approx 20$ meV (Fig. 1.4). L'écart entre les valeurs expérimentales et celles calculées à plus haute fréquence permet de déterminer la contribution interbande qui sera discutée dans la suite.

Pour la contribution intrabande, le coefficient d'absorption α est directement proportionnel au taux de collision électronique :

$$\alpha \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^2\, n\, c}\,\gamma \tag{1.25}$$

On retrouve le résultat classique selon lequel l'absorption est reliée à l'amortissement du mouvement électronique dans le milieu. En effet, l'impulsion d'un photon étant négligeable par rapport à celle qui doit être échangé par un électron lors de l'absorption ou de l'émission d'une énergie $\hbar\omega$, la conservation de l'impulsion nécessite l'intervention d'une troisième quasi-particule ou d'une surface (qui rompt cette conservation).

[3] En analysant plus précisément les données, il est également possible d'extraire la dépendance en fréquence de γ mais avec une assez faible précision.

Le taux optique moyen de collision électronique $\gamma(\omega)$ dans le modèle de Drude a été introduit de façon *phénoménologique*. Il est déterminé par les collisions électrons-phonons qui constituent la contribution dominante à température ambiante, alors que les collisions électrons-électrons n'apportent qu'une correction [14, 15, 16, 17]. Le rôle des impuretés sera négligé et la contribution des surfaces décrite dans le cas des systèmes confinés (§1.5.1-b).

1.4.3 Absorption interbande : contribution des électrons d

Si le photon incident sur le milieu métallique à une énergie supérieure au seuil des transitions interbandes $\hbar\Omega_{ib}$ (Tab. 1.4), il peut exciter un électron de sa bande d'origine vers une autre bande partiellement vide. Même si l'énergie du photon n'est pas suffisante pour induire des transitions, la partie réelle de la constante diélectrique interbande est affectée par des transitions virtuelles conformément aux relations de Kramers-Krönig. Il est possible de décrire ces processus via la contribution interbande à la constante diélectrique de Lindhard (1.7) qui s'écrit pour $q \to 0$:

$$\delta\epsilon_{ib}(0,\omega) = -\lim_{q\to 0}\lim_{\alpha\to 0}\frac{e^2}{q^2\epsilon_o}\sum_{\vec{k},n,n'\neq n}|<\vec{k},n' \mid e^{i\vec{q}.\vec{r}} \mid \vec{k},n>|^2\frac{f(\vec{k},n)-f(\vec{k},n')}{E_{\vec{k},n}-E_{\vec{k},n'}+\hbar\omega-i\hbar\alpha}$$

n et n' repérent les différentes bandes d'énergie, $\vec{k}$ est le vecteur d'onde d'un électron, $f(\vec{k},n)$ est le nombre d'occupation du niveau repéré par n et $\vec{k}$.

Dans les métaux nobles, les transitions interbandes de plus basse énergie sont dominées par les transitions de la bande de valence d de plus haute énergie vers la bande de conduction. D'un point de vue expérimental, la contribution interbande peut être obtenue par soustraction de la contribution intrabande estimée à partir du modèle de Drude. Cette méthode donne de bons résultats pour les hautes fréquences car la partie intrabande reste faible ($\propto \omega^{-2}$ et $\propto \omega^{-3}$ pour la partie réelle et imaginaire respectivement). L'extrapolation de $\varepsilon_1^{ib} = 1+\delta\varepsilon_1^{ib}$ dans l'infrarouge ou au cas statique $\omega \to 0$ est réalisée en déduisant ε_2^{ib} sur la partie du spectre visible-UV puis en calculant $\varepsilon_1^{ib}(\omega)$ grâce à la relation de Kramers-Krönig. Cette méthode a permis d'obtenir les valeurs de $\varepsilon_1^{ib}(0) = \varepsilon_o^{ib}$ du tableau 1.4.

1.5 Propriétés des systèmes métalliques confinés

Les différentes propriétés d'un système métallique font intervenir des longueurs caractéristiques : longueur d'onde de Debye, libre parcours moyen, longueur d'onde optique...

Lorsque la taille du système devient comparable ou inférieure à ces longueurs caractéristiques, les propriétés concernées sont modifiées et deviennent dépendantes de la taille. Nous allons discuter l'impact de la réduction de taille sur les propriétés optiques.

1.5.1 Constante diélectrique d'une nanoparticule

a) Discrétisation des niveaux électroniques de la bande de conduction

Dans le modèle le plus simple, le gaz des électrons de conduction d'une nanoparticule métallique peut être considéré comme un système constitué de N électrons libres dans un puits de potentiel de hauteur infinie et dont la taille est donnée par le diamètre de la particule $D = 2R$ [20]. La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer les fonctions d'onde propres $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ et les énergies propres E_{nl} correspondantes des états électroniques d'un tel système :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{j_l(\alpha_{nl} r/R)}{j_{l+1}(\alpha_{nl})} . Y_l^m(\theta, \varphi) = R_{nl}(r) . Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{1.26}$$

$$E_{nl} = (\alpha_{nl})^2 E_o \quad \text{avec} \quad E_o = \frac{\hbar^2}{2mR^2} \tag{1.27}$$

La partie radiale R_{nl} fait intervenir les fonctions de Bessel sphériques d'ordre l, j_l. α_{nl} en est le n^{ime} zéro : il s'ensuit que $\psi(r = R) = 0$. La partie angulaire est donnée par les harmoniques sphériques Y_l^m avec $(-l \leq m \leq l)$. Les niveaux d'énergie ne dépendent pas du nombre quantique l ni du spin : ils sont donc 2(2l+1) fois dégénérés. La dégénérescence est levée par les irrégularités de forme des nanoparticules métalliques réelles conduisant à une densité d'états proche de celle du milieu massif [5].

b) Constante diélectrique intrabande d'un système confiné

En calculant l'évolution de la matrice densité ρ avec l'hamiltonien $\vec{A}.\hat{p}$, on obtient la polarisation du premier ordre $\alpha^{(1)}$ [24].

$$\begin{aligned} \alpha^{(1)}(\omega) = \quad & -\frac{Ne^2}{m(\omega + iT_2^{-1})^2} \\ & + \frac{1}{\hbar\omega^2} \sum_{a,b>a} (\rho_{aa}^o - \rho_{bb}^o) |\Pi_{ab}|^2 \left(\frac{1}{\omega_{ba} + \omega + iT_2^{-1}} + \frac{1}{\omega_{ba} - \omega - iT_2^{-1}} \right) \end{aligned} \tag{1.28}$$

On note par a et b les états quantifiés à un électron, $\rho^o \equiv f$ leur nombre d'occupation, $\hbar\omega_{ba} = E_b - E_a$ la différence d'énergie entre les deux états et T_2 le temps de déphasage, supposé identique pour toutes les transitions entre états électroniques quantifiés.

Le premier terme correspond à l'expression de Drude pour la constante diélectrique du milieu massif (en posant $\gamma_D = 2/T_2$) :

$$\varepsilon_D = 1 + \frac{1}{\varepsilon_o}\frac{\alpha_D^{(1)}}{V} \approx 1 - \frac{n_e\, e^2/\varepsilon_o m}{\omega(\omega + i\gamma_D)} \tag{1.29}$$

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

Le deuxième terme donne la correction ε_s dûe à la taille finie de la particule et est lié à la présence des surfaces.

La partie réelle de ε_s est faible devant celle du terme de Drude ε_D et n'introduit qu'une faible correction. Par contre, la partie imaginaire introduit un terme supplémentaire qui contribue de façon importante au taux de collision optique. La partie imaginaire de la constante diélectrique dûe aux électrons libres d'une nanoparticule de rayon R s'écrit alors sous la forme :

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_{2,D} + \varepsilon_{2,S} = \frac{\omega_P^2}{\omega^3}\left(\gamma_D(\omega) + g_s(\omega)\frac{\nu_F}{R}\right) = \frac{\omega_P^2}{\omega^3}\,\gamma(\omega) \tag{1.30}$$

Le taux de collision dans une nanoparticule $\gamma(\omega)$ est donc la somme d'un terme similaire au milieu massif dû aux collisions des électrons avec les phonons ou les autres électrons et d'un terme caractéristique de la présence d'une surface (d'un point de vue classique, $2v_F/R$ est le temps de traversée de la nanoparticule par un électron proche du niveau de Fermi). Dans le modèle précedent, le facteur g_s est donné par [20] :

$$g_s(\omega) = \frac{1}{E_F^2\,\hbar\,\omega}\int_0^{+\infty} E^{3/2}\sqrt{E+\hbar\omega}\, f(E)(1 - f(E+\hbar\omega))dE \tag{1.31}$$

Le facteur g_s est proche de l'unité. Pour $\hbar\omega = 3$ eV et en supposant une distribution électronique thermalisée à 295 K, l'expression (1.31) donne $g_s \approx 0,7$. La contribution supplémentaire au taux de collision optique ($\hbar\, g_s\, \nu_F/R$) peut donc être évaluée à 50 meV pour $R = 13$ nm et 220 meV pour $R = 3$ nm. Cette valeur dépend assez largement du modèle utilisé (g_s entre 0,5 et 1,5), mais pour ces tailles elle est comparable ou largement supérieure à la contribution intrinsèque $\hbar\gamma_D$ du métal massif (de l'ordre de la dizaine de meV).

L'interprétation quantique de ce terme est que, contrairement au système massif, des transitions optiques entre les états électroniques du système confiné sont possibles sans collision ($\vec{k}$ n'est plus le nombre quantique adapté pour décrire les états stationnaires du système). D'un point de vue classique, ceci correspond au fait que, comme les autres interactions électroniques, les collisions avec la surface permettent de conserver l'impulsion.

Dans un système métallique confiné, la contribution intrabande à la constante diélectrique s'écrit donc sous la forme d'un terme de Drude où le taux de collision optique inclut l'effet des surfaces :

$$\gamma(\omega) = \gamma_D(\omega) + g_s(\omega)\frac{\nu_F}{R} \tag{1.32}$$

c) Effets de la reduction de taille sur les bandes d

Comme pour le milieu massif, on peut extraire la partie interbande de la constante diélectrique de particules d'or en soustrayant à la constante diélectrique expérimentale (obtenue par analyse Kramers-Kronig des spectres d'absorption) la valeur théorique de la contribution intrabande. On constate alors avec la réduction de taille, une *modification de l'absorption au seuil des transitions interbandes* et une *légère diminution de l'énergie de ce seuil* (Fig. 1.5).

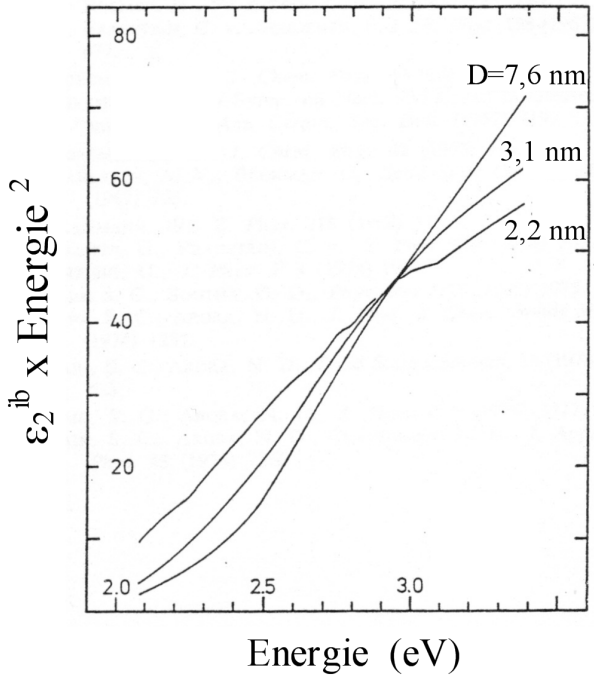


Fig. 1.5: *Contribution interbande à la partie imaginaire de la constante diélectrique d'agrégats d'or de petite taille [18].*

Ces effets ont été attribués à des modifications de la structure de bande par des effets de surface tels que la modification de la coordination des atomes de surface, l'interaction avec les ions hôtes ou une modification du paramètre du réseau (contraction due à la tension de surface) [18]. Ils deviennent significatifs pour des tailles inférieures à environ 2 nanomètres (environ 250 atomes) et ont donc peu d'influence pour les systèmes que nous avons étudiés ($D > 2$ nm).

Par la suite, nous utiliserons donc la constante diélectrique interbande du métal massif. La constante diélectrique de nanoparticules métalliques s'écrira alors :

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{Drude}^{nano} + \delta\varepsilon^{ib} \tag{1.33}$$

où $\varepsilon_{Drude}^{nano}$ prend en compte le terme de surface dans l'expression du taux de collision optique (Eq. 1.32).

1.5.2 Confinement diélectrique

Les propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont fortement modifiées par rapport à celles du milieu massif à cause du confinement diélectrique ($D < \lambda$). Cet effet peut être décrit dans le cadre général de la théorie de Mie pour des particules sphériques de taille quelconque, et dans le modèle quasi-statique pour les faibles tailles ($D << \lambda$).

On considère l'interaction d'une onde électromagnétique décrite par un champ $\overrightarrow{E}$, polarisée linéairement, monochromatique à la pulsation ω avec une nanoparticule métallique de constante diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\,\varepsilon_2$ entourée par une matrice de constante diélectrique ε_m.

L'absorption et la diffusion par la particule métallique vont induire une atténuation du faisceau incident, caractérisé par le vecteur de Poynting $\overrightarrow{S_i}$.

La section efficace d'extinction σ_{ext} est définie comme le rapport entre la puissance prélevée au faisceau incident (absorbée W_a ou diffusée W_{diff}) et la moyenne temporelle du vecteur de Poynting :

$$\sigma_{ext} = \frac{W_a + W_{diff}}{< |\overrightarrow{S_i}| >} \tag{1.34}$$

On définit de même les sections efficaces d'absorption σ_{abs} et de diffusion σ_{diff} :

$$\sigma_{abs} = \frac{W_a}{< |\overrightarrow{S_i}| >} \qquad \text{et} \qquad \sigma_{diff} = \frac{W_{diff}}{< |\overrightarrow{S_i}| >} \tag{1.35}$$

a) Réponse optique d'une nanoparticule dans l'approximation quasi-statique

L'échelle de variation spatiale du champ électromagnétique est caractérisée par sa longueur d'onde λ. Son interaction avec une nanosphère de diamètre D très petit, c'est-à-dire tel que $|n|D << \lambda$ se ramène au problème de type électrostatique, de la polarisation d'une sphère dans un champ uniforme qui se résout en écrivant les conditions de continuité à l'interface sphère-matrice et les conditions aux limites (Fig. 1.6) [8].

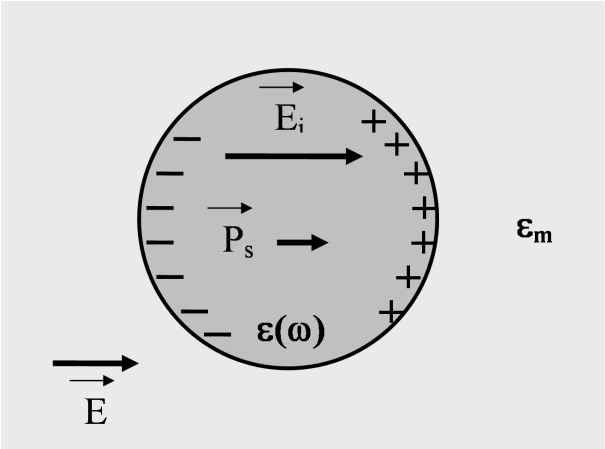


Fig. 1.6: *Schéma de principe de l'interaction d'une particule sphérique de diamètre D avec une onde électromagnétique dans l'approximation quasi-statique.*

Le champ à l'intérieur de la sphère $\overrightarrow{E_i}$, somme du champ local et d'un champ de dépolarisation dû à l'accumulation de charges à l'interface sphère-matrice, est proportionnel au champ appliqué [26] :

$$\overrightarrow{E_i} = \frac{3\,\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\,\varepsilon_m}\,\overrightarrow{E} = f(\omega)\overrightarrow{E} \tag{1.36}$$

Le champ à l'extérieur de la sphère est la superposition du champ appliqué $\overrightarrow{E}$ et du champ $\overrightarrow{E_{diff}}$ créé par les charges accumulées à l'interface. Ce dernier est équivalent au champ créé par un dipôle placé au centre de la sphère de moment :

$$\overrightarrow{p_s} = 3\,V\varepsilon_o\,\varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\,\varepsilon_m}\overrightarrow{E} \tag{1.37}$$

Son calcul donne la section efficace de diffusion de la particule [8] :

$$\sigma_{diff} = \frac{24\pi^3 V^2 \varepsilon_m^2}{\lambda^4}\left|\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\,\varepsilon_m}\right|^2 \tag{1.38}$$

Elle est proportionnelle au carré du volume de la nanoparticule et varie en $1/\lambda^4$ (en négligeant la dispersion des constantes diélectriques), c'est-à-dire correspond à une diffusion de type Rayleigh. La section efficace d'extinction s'écrit :

$$\sigma_{ext} = \frac{18\,\pi\,V\varepsilon_m^{3/2}}{\lambda}\frac{\varepsilon_2}{|\varepsilon + 2\,\varepsilon_m|^2} = \frac{18\,\pi\,V\varepsilon_m^{3/2}}{\lambda}\frac{\varepsilon_2}{((\varepsilon_1 + 2\,\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2)^2} \tag{1.39}$$

et est proportionnelle au volume de la particule.

Pour un même environnement, le rapport des sections efficaces de diffusion et d'extinction varie donc comme le volume des nanoparticules :

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \frac{V}{\lambda^3} \tag{1.40}$$

Dans l'approximation quasi-statique, le terme de diffusion est donc nécessairement faible $\sigma_{diff}/\sigma_{ext} \propto (D/\lambda)^3 << 1$. L'extinction de petites nanoparticules est due à leur absorption. La section efficace d'extinction (1.39) peut être résonnante si ε_1 est négatif. Cette condition est réalisée dans les milieux métalliques lorsque la contribution des électrons de conduction domine la réponse : il y a exaltation de l'absorption au voisinage de la fréquence Ω_{RPS} pour laquelle le dénominateur est minimum, c'est la *résonance plasmon de surface.*

La résonance plasmon de surface est un effet d'origine exclusivement diélectrique. Elle résulte de l'exaltation de l'amplitude du champ électrique interne $\overrightarrow{E_i}$ par le confinement dans la nanoparticule, par rapport au champ incident $\overrightarrow{E}$, les propriétés intrinsèques du métal étant peu modifiées (Eq. 1.36). Cet effet est analogue à un *effet de champ local* et est souvent dénommé effet de confinement diélectrique. D'un point de vue classique, il est relié à l'oscillation des électrons de conduction de la particule par rapport aux ions du réseau ($M_{ions} >> m_{electron}$). Il apparaît ainsi une densité surfacique de charge oscillant à la fréquence optique à la surface de la particule. Celle-ci va créer un champ dipolaire électrique qui rétroagira sur les électrons. L'amplitude du champ électrique est très fortement renforcée à la résonance exaltant alors la réponse optique.

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

$$\varepsilon_1(\Omega_{RPS}) + 2\,\varepsilon_m = 0 \tag{1.41}$$

En utilisant l'approximation de Drude (1.24) pour la partie intrabande de la constante diélectrique ($\varepsilon_1 \approx \varepsilon_1^{ib} - \omega_p^2/\omega^2$), on déduit de (1.41) une formule implicite de la position de la résonance plasmon de surface :

$$\Omega_R = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^{ib}(\Omega_R) + 2\,\varepsilon_m}} \tag{1.42}$$

Bien que les propriétés des électrons de conduction de l'or et l'argent soient similaires, la RPS est située autour de 2 eV pour le premier et 3 eV pour le second du fait de la contribution des électrons liés. Dans le cas de l'argent, cette résonance est très nettement

séparée de l'absorption interbande (seuil autour de 4 eV) et apparaît comme une exaltation de l'absorption intrabande, très faible à ces énergies dans le matériau massif (Fig. 1.4).

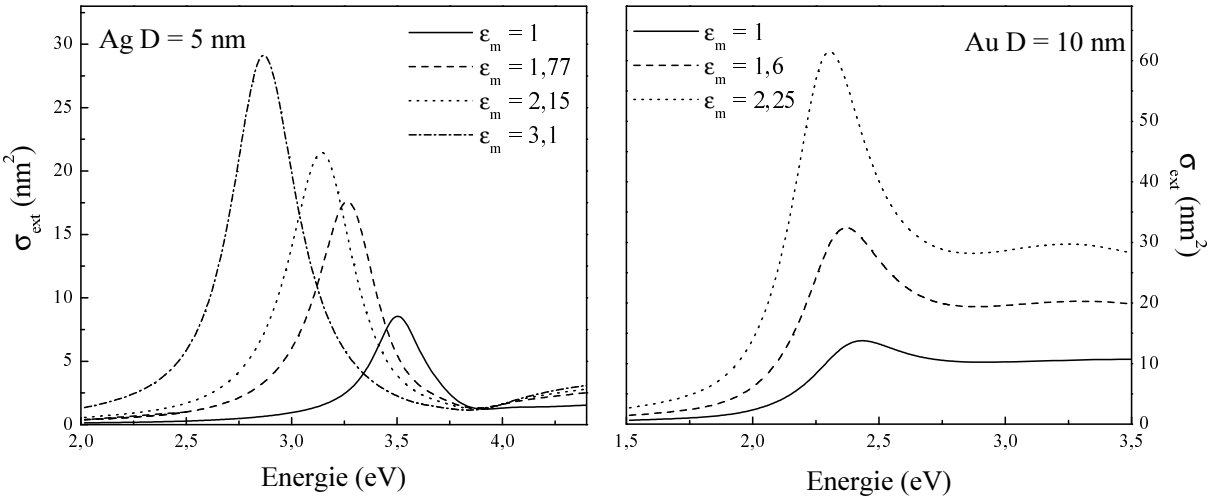


Fig. 1.7: *Section efficace d'extinction d'une nanoparticule d'argent ($D = 5$ nm) et d'or ($D = 10$ nm) calculées dans l'approximation quasi-statique dans différents environnements : vide ($\varepsilon_m = 1$), eau ($\varepsilon_m = 1,77$), silice ($\varepsilon_m = 2,15$), verre ($\varepsilon_m = 2,25$), alumine ($\varepsilon_m = 3,1$). Le coefficient g_s du terme de surface (Eq. 1.32) est pris égal à 1.*

La condition (1.42) n'implique à priori pas de dépendance en taille de la position de la RPS pour peu que la constante diélectrique du métal n'en dépende pas non plus. C'est ce qui est vérifié expérimentalement pour des rayons intermédiaires (entre 2 et 20 nm). Pour un métal donné, la fréquence de la résonance plasmon de surface des nanoparticules est modifiée par leur environnement par l'intermédiaire de sa constante diélectrique ε_m (Eq. 1.42). Elle se déplace vers le rouge pour des matrices de ε_m croissants (Fig. 1.7).

A titre d'exemple, la section efficace d'extinction d'une nanoparticule d'argent ou d'or dans différents environnements a été calculée (Fig. 1.7). La constante diélectrique utilisée pour la nanoparticule métallique a été déduite de celle du métal massif en ajoutant une contribution de surface avec $g_s = 1$ (Eq. 1.32).

b) Théorie de Mie

Lorsque la taille de la nanoparticule devient supérieure à quelques dizaines de nanomètres, l'approximation quasi-statique n'est plus valable et les effets de retard du champ incident doivent être pris en compte dans la modélisation de l'interaction entre une onde électromagnétique et une nanoparticule (Fig. 1.8).

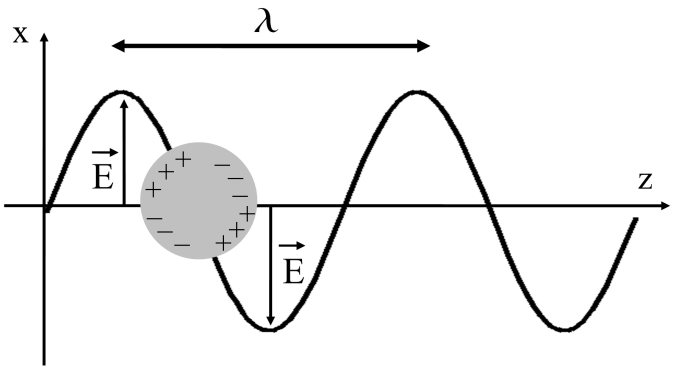


FIG. 1.8: *Inhomogénéité de la polarisation dans une particule de "grande taille" et apparition d'une contribution quadrupolaire.*

Le problème est proche du précédent mais beaucoup plus complexe du fait de la variation spatiale du champ dans la particule (Fig. 1.8). En 1908, Gustav Mie a développé une théorie de l'interaction d'une onde électromagnétique avec une nanoparticule métallique basée sur un développement multipolaire du champ électromagnétique. Ce modèle lui a permis d'expliquer le spectre d'absorption de suspensions colloïdales de particules d'or dans de l'eau [26].

On considère à nouveau ici une particule métallique de constante diélectrique ε dans un milieu de constante diélectrique ε_m soumise à une onde plane monochromatique polarisée linéairement selon la direction(Ox) (Fig. 1.8). La théorie de Mie décrit l'onde diffusée par la particule métallique comme une superposition linéaire d'ondes sphériques divergentes, chacune étant rayonnée par un multipole électrique d'amplitude a_l ou magnétique d'amplitude b_l données par :

$$\begin{aligned} a_l &= \frac{n\psi_l(nx)\psi_l'(n_m x) - n_m\psi_l'(nx)\psi_l(n_m x)}{n\psi_l(nx)\eta_l'(n_m x) - n_m\psi_l'(nx)\eta_l(n_m x)} \\ b_l &= \frac{n_m\psi_l(nx)\psi_l'(n_m x) - n\psi_l'(nx)\psi_l(n_m x)}{n_m\psi_l(nx)\eta_l'(n_m x) - n\psi_l'(nx)\eta_l(n_m x)} \end{aligned} \tag{1.43}$$

avec $n = \sqrt{\varepsilon}$ et $n_m = \sqrt{\varepsilon_m}$. $\psi_l(z) = \sqrt{\pi z/2}J_{l+1/2}(z)$ est une fonction de Bessel-Riccati ($J_{l+1/2}$ est une fonction de Bessel demi-entière), de même que $\eta_l(z) = \sqrt{\pi z/2}H^{(1)}_{l+1/2}(z)$ ($H^{(1)}_{l+1/2}$ est une fonction de Hankel demi-entière de première espèce). Ces expressions font intervenir le paramètre $x = \frac{1}{2}k_o D$ où k_o est le vecteur d'onde de l'onde incidente dans le vide.

La section efficace de diffusion de la particule, indépendante de l'état de polarisation de l'onde incidente, est la somme des contributions de chaque multipôle, le terme $l = 1$ étant le terme dipolaire, $l = 2$ quadrupolaire, etc...

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{n_m^2 k_o^2}\sum_{l=1}^{\infty}(2l+1)\left\{|a_l|^2 + |b_l|^2\right\} \tag{1.44}$$

La section efficace d'extinction de la particule s'écrit :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{n_m^2 k_o^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) Re\left\{a_l + b_l\right\} \tag{1.45}$$

Lorsqu'on effectue un développement des expressions précedentes en fonction de x, le terme le plus bas dans le développement de σ_{ext} est le terme dipolaire proportionnel à x^3 : on retrouve l'expression (1.39) calculée dans l'approximation quasi-statique.

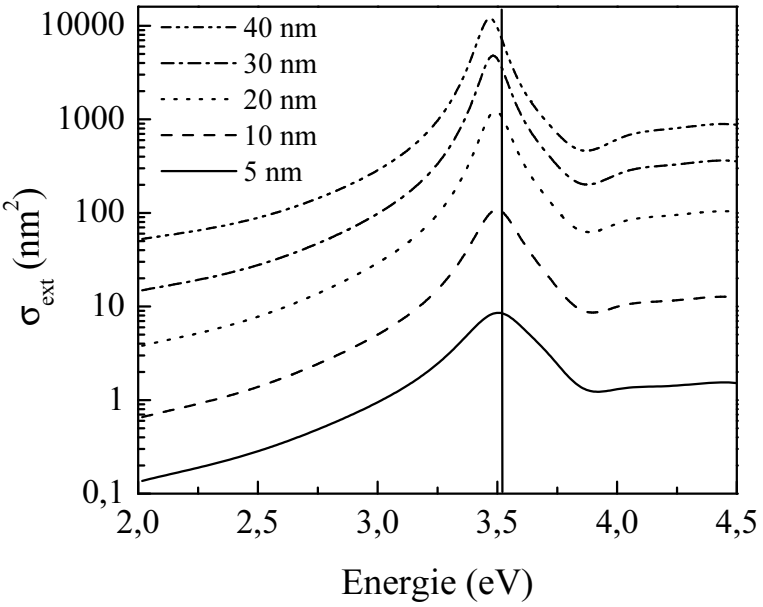


Fig. 1.9: *Section efficace d'extinction calculée d'une nanoparticule d'argent dans le vide pour différents diamètres. Le coefficient g_s du terme de surface (Eq. 1.32) est pris égal à 1.*

Nous avons calculé les différentes sections efficaces de particules d'or et d'argent de diamètre allant jusqu'à 40 nm (Fig. 1.9 - 1.10 - 1.11) au moyen d'un programme réalisé sous Mathematica en développant les expressions (1.44) et (1.45) en fonction du paramètre x. La figure 1.9 présente la section efficace d'extinction d'une nanoparticule d'argent dans le vide pour des diamètres compris entre 5 et 40 nm. La constante diélectrique ε du métal de la nanoparticule a été calculée à partir de celle du milieu massif en ajoutant la contribution de surface avec $g_s = 1$ (Eq. 1.32). La position de la résonance plasmon de surface se déplace vers le rouge pour les plus grandes tailles du fait de l'influence grandissante des termes multipolaires.

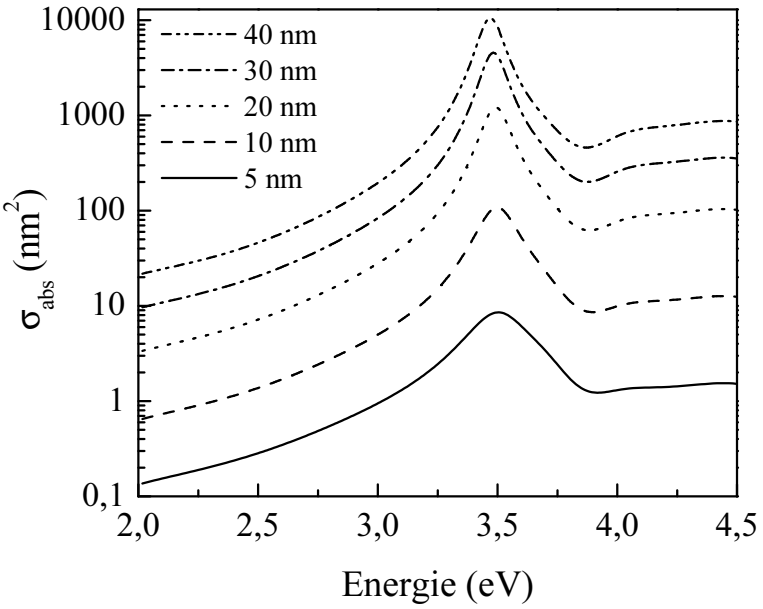


Fig. 1.10: *Section efficace d'absorption calculée d'une nanoparticule d'argent dans le vide pour différents diamètres. Le coefficient g_s du terme de surface (Eq. 1.32) est pris égal à 1.*

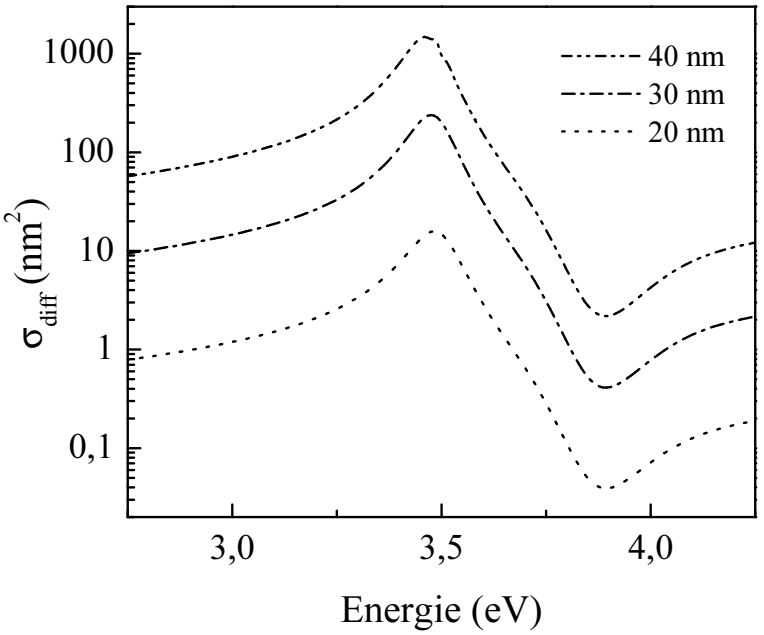


Fig. 1.11: *Section efficace de diffusion calculée d'une nanoparticule d'argent dans le vide pour différents diamètres. Le coefficient g_s du terme de surface (Eq. 1.32) est pris égal à 1.*

Lorsque la taille augmente, la diffusion devient plus importante (Fig. 1.11) et domine l'extinction pour des diamètres supérieurs à une centaine de nanomètres.

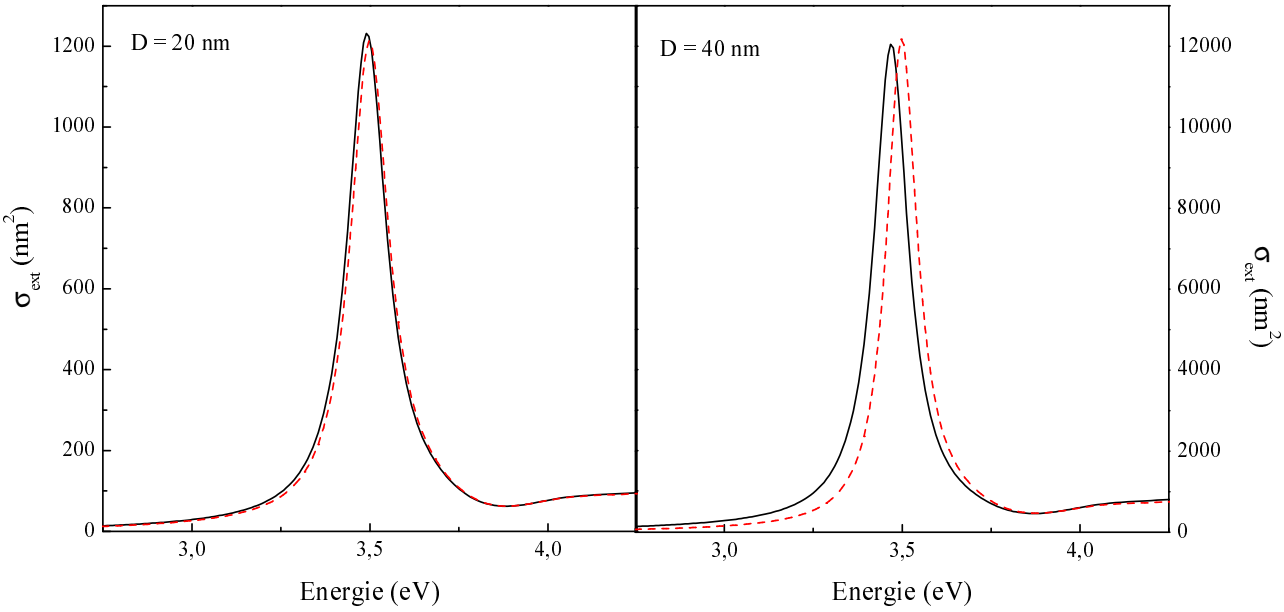


Fig. 1.12: *Section efficace d'extinction d'une nanoparticule d'argent de 20 et 40 nm de diamètre dans le vide calculée dans l'approximation quasi-statique (tirets) et avec la théorie de Mie (trait continu). Le coefficient g_s du terme de surface (Eq. 1.32) est pris égal à 1.*

L'approximation quasi-statique est adaptée pour décrire les nanoparticules que nous avons étudiées ($D < 30$ nm), au-delà, les termes multipolaires du développement (1.45) ne sont plus négligeables (Fig. 1.12). L'extinction de ces nanoparticules sera donc dominée par l'absorption.

c) Milieu composite : théorie de Maxwell-Garnett

Dans la plupart des expériences, nous avons accès simultanément à un ensemble de nanoparticules dispersées dans une matrice (matériau composite), en interaction avec une onde électromagnétique. Leur dilution, caractérisée par la fraction volumique de métal $p = N_{np}\,V/V_m$ (typiquement comprise entre 10^{-2} et 10^{-4}), est suffisante pour que les particules puissent être considérées comme indépendantes du point de vue des interactions électromagnétiques (N_{np} est le nombre de nanoparticules, de volume V, dispersées dans le volume V_m du matériau).

L'interaction de l'onde électromagnétique avec le milieu composite est décrite par la polarisation totale, somme de la polarisation due aux particules métalliques sphériques et de

celle due à la matrice diélectrique. Dans l'approximation quasi-statique, on a donc :

$$\overrightarrow{P} = \overrightarrow{P_m} + \overrightarrow{P_{sph}} = \varepsilon_o(\varepsilon_m - 1)\overrightarrow{E} + \frac{p}{V}\overrightarrow{p_s} \tag{1.46}$$

La relation $\tilde{\varepsilon}\,\varepsilon_o\overrightarrow{E} = \varepsilon_o\overrightarrow{E} + \overrightarrow{P}$, permet de définir la constante diélectrique effective du milieu (relation de Maxwell-Garnett) :

$$\frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m}{\tilde{\varepsilon} + 2\varepsilon_m} = p\,\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \tag{1.47}$$

Pour de faibles fractions volumiques, $p << 1$, la relation (1.47) devient :

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m + 3\,p\,\varepsilon_m\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \tag{1.48}$$

A l'ordre le plus bas en p, les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique effective sont déterminées respectivement par la matrice et les nanosphères (ε_m réelle) :

$$\tilde{\varepsilon}_1 \approx \varepsilon_m \tag{1.49}$$

$$\tilde{\varepsilon}_2 \approx 9\,p\,\varepsilon_m^2\frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\,\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \tag{1.50}$$

Le coefficient d'absorption global du milieu est alors donné par :

$$\alpha = \frac{9\,p\,\varepsilon_m^{3/2}}{c}\,\frac{\omega\,\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\,\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} = \frac{\omega}{c\,\varepsilon_m^{1/2}}\,p\,|f(\omega)|^2\varepsilon_2(\omega) \tag{1.51}$$

Il est égal au produit de la section efficace d'extinction d'une nanoparticule σ_{ext} donnée dans l'approximation dipolaire (Eq. 1.39) par le nombre de nanoparticules N_{np}/V_m par unité de volume :

$$\alpha = \frac{N_{np}}{V_m}\,\sigma_{ext} = \frac{p}{V}\,\sigma_{ext} \tag{1.52}$$

1.6 Etude optique de la dynamique électronique dans un milieu métallique

La connection entre les propriétés optiques et les propriétés électroniques permet d'étudier la dynamique électronique ultrarapide dans des expériences de spectroscopie femtoseconde. Au cours de ces expériences, l'absorption intrabande d'une première impulsion laser de pompe porte le système hors-équilibre. Une deuxième impulsion ou impulsion sonde, permet de suivre le retour à l'équilibre du système à travers l'évolution de ses propriétés optiques. Nous allons détailler ici les différentes échelles de temps impliquées dans le retour à l'équilibre d'une nanoparticule métallique et montrer comment son suivi optique est possible.

1.6.1 Mise hors-équilibre

La première étape de l'interaction du gaz d'électrons de conduction d'une nanoparticule métallique avec une impulsion lumineuse de pulsation ω_p est le couplage cohérent des électrons avec le champ électromagnétique appliqué. Le champ électromagnétique appliqué induit une oscillation de la densité de charge et donc une polarisation à la pulsation ω_p. L'absorption lumineuse a lieu par amortissement de cette oscillation collective électronique par un mécanisme de type Landau : le mouvement collectif s'amortit par excitation de paires électrons-trous d'énergie $\hbar\omega_p$ avec un temps caractéristique inférieur à la dizaine de femtosecondes.

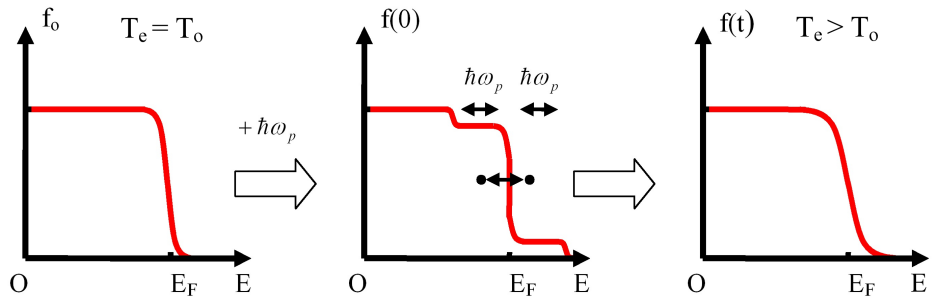


Fig. 1.13: *Absorption intrabande d'un photon de pompe par les électrons de conduction : création d'une population athermale et thermalisation interne.*

L'absorption de l'impulsion laser crée donc une distribution électronique fortement athermale en un temps comparable à la durée de l'impulsion (Fig. 1.13). La *thermalisation interne* du gaz d'électrons par collisions électrons-électrons à une température électronique T_e supérieure à la température du réseau T_L se fait sur une durée de 350 fs pour l'argent massif et 500 fs dans le cas de l'or [27]. Les collisions électrons-phonons permettent au gaz d'électrons et au réseau d'acquérir une température commune. Cette thermalisation a lieu sur une échelle de temps légérement plus longue mais comparable : 850 fs pour l'argent et 1,15 ps pour l'or (Chap. 3).

1.6.2 Evolution de la distribution électronique

Les collisions électrons-électrons et électrons-phonons rythment l'évolution de la distribution électronique du système. En utilisant le modèle de Landau du liquide de Fermi, nous pouvons utiliser une approche à une particule et l'évolution du nombre d'occupation est régie

par l'*équation de Boltzmann* :

$$\frac{df(\vec{k},t)}{dt} = \left.\frac{df(\vec{k},t)}{dt}\right|_{e-e} + \left.\frac{df(\vec{k},t)}{dt}\right|_{e-ph} + L(\vec{k},t) \tag{1.53}$$

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

Un modèle plus simple décrivant la thermalisation électrons-réseau pour des systèmes thermalisés (modèle à deux températures) sera présenté au chapitre 3.

1.6.3 Suivi optique de la dynamique électronique ultrarapide

Lorsqu'une impulsion laser modifie la distribution électronique, et que l'on observe les changements induits de sa réponse optique, on parle de *réponse non-linéaire du matériau*. Pour interpréter sa dynamique, il est nécéssaire de disposer d'un modèle de structure de bandes qui permet d'établir une relation entre la modification Δf de la distribution électronique induite par l'excitation du milieu et la modification des propriétés optiques (absorption, transmission, réflexion du milieu) mesurée expérimentalement.

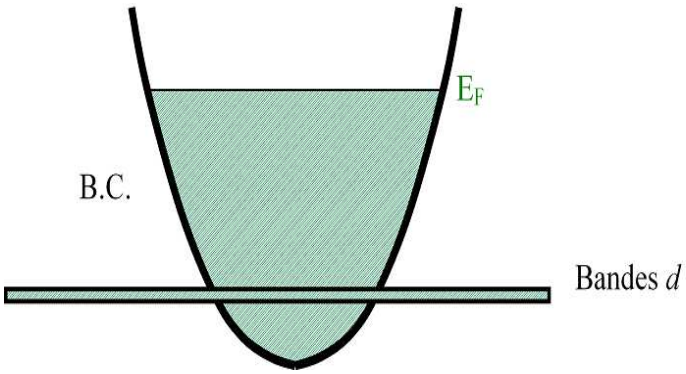


Fig. 1.14: *Modèle parabolique de la bande de conduction. Les bandes d sont supposées non dispersées.*

Les études que nous avons menées sur la dynamique du transfert d'énergie des électrons vers le réseau (voir Chap. 3) ont été réalisées en sondant hors résonance avec les transitions interbandes. Dans ce cas, le modèle parabolique qui suppose une bande de conduction parabolique et néglige la dispersion des bandes d est adapté (Fig. 1.14). Le signal optique mesuré reflète les modifications de la constante diélectrique interbande (Chap. 3). La densité d'états

de la bande de conduction parabolique étant en $\sqrt{E}$, le changement de la partie imaginaire de la constante diélectrique s'écrit :

$$\Delta\varepsilon_2^{ib} \propto -\frac{\sqrt{\hbar\omega + E_F - \hbar\Omega_{ib}}}{\omega^2}\,\Delta f\left(\hbar\omega + E_F - \hbar\Omega_{ib}\right) \tag{1.54}$$

La formule (1.54) permet de calculer le changement de la partie imaginaire de la constante diélectrique interbande quelle que soit la forme de cette distribution. En particulier, la résolution numérique de l'équation de Boltzmann permet d'estimer à chaque instant la distribution électronique et, par suite, d'obtenir une simulation de l'évolution temporelle de $\Delta\varepsilon_2^{ib}$. Le changement de la partie réelle de la constante diélectrique dont la connaissance est nécessaire pour calculer le changement de transmission ou de réflexion de l'échantillon est déduit de la partie imaginaire par la formule de Kramers-Krönig :

$$\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega) = \frac{2}{\pi}\mathcal{P}.\mathcal{P}.\int_0^{+\infty}\frac{\omega'\Delta\varepsilon_2^{ib}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}\,d\omega \tag{1.55}$$

où $\mathcal{P}.\mathcal{P}.$ désigne la partie principale au sens de Cauchy. L'intégration est en fait limitée à la zone perturbée et permet donc d'obtenir une relation exacte entre $\Delta\varepsilon_1^{ib}$ et $\Delta\varepsilon_2^{ib}$.

1.6.4 Relation entre constante diélectrique et propriétés optiques dans un milieu composite

Au cours des expériences pompe-sonde femtosecondes, la grandeur mesurée est le changement relatif de transmission $\Delta T/T$ ou de réflexion $\Delta R/R$ de l'échantillon. Celui-ci est directement relié aux changements de la constante diélectrique du milieu. Les systèmes que nous avons étudiés sont composés de nanoparticules métalliques dispersées dans une matrice. Ils peuvent être considérés comme une lame à faces parallèles d'épaisseur L et d'indice $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}}$ plongée dans l'air d'indice n_o (Fig. 1.15).

Pour une incidence normale, le facteur de transmission de la lame s'écrit :

$$T \approx (1 - R_{12})\,e^{-\alpha L}(1 - R_{21}) \tag{1.56}$$

R_{12} étant le coefficient de réflexion à l'interface et α le coefficient d'absorption du milieu composite. Pour une faible fraction volumique de métal, la partie réelle de $\tilde{\varepsilon}$ peut être identifiée à ε_m (Eq. 1.49) et on a donc :

$$R_{12} = R_{21} = \left|\frac{n_o - \tilde{n}}{n_o + \tilde{n}}\right|^2 \approx \left(\frac{1 - n_m}{1 + n_m}\right)^2 \tag{1.57}$$

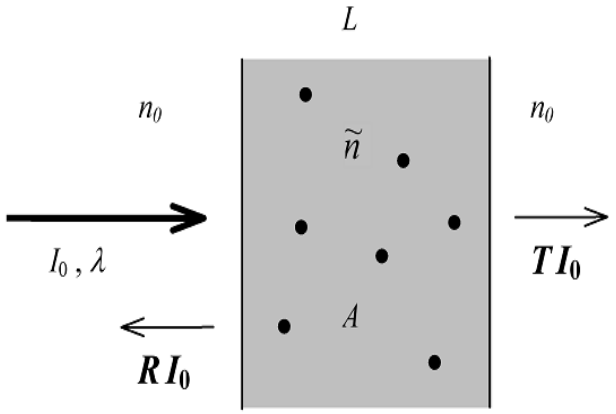


Fig. 1.15: *Transmission et réflexion d'un milieu métallique (matrice de verre dopée par des nanoparticules métalliques).*

Les coefficients de réflexion aux interfaces dépendent très peu des constantes diélectriques du métal et ne seront pas affectées par la mise hors équilibre du système.

Lors de l'excitation du système, la transmission de l'échantillon change et, d'après (1.56), est liée au changement d'absorption par :

$$\Delta T/T = -L\,\Delta\alpha \tag{1.58}$$

Les changements de transmission sont alors reliés aux changement des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du métal par :

$$\Delta T/T = -L\left[\frac{\partial\alpha}{\partial\varepsilon_1}\Delta\varepsilon_1 + \frac{\partial\alpha}{\partial\varepsilon_2}\Delta\varepsilon_2\right] \tag{1.59}$$

Les coefficients reliant $\Delta T/T$ à $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$ peuvent être calculés à partir de l'expression générale de l'absorption du milieu composite :

$$\alpha = \frac{9\,p\,\varepsilon_m^{3/2}}{c}\,\frac{\omega\,\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\,\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \tag{1.60}$$

Dans cette expression, la constante diélectrique du métal des nanoparticules $\varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ est déterminée à partir de la reproduction des spectres d'absorption linéaire du milieu (c'est-à-dire en reconduisant les contributions interbandes du métal massif et en utilisant g_s comme paramètre dans la contribution intrabande).

La mesure du changement relatif de transmission des milieux composites induit par une excitation optique permet donc d'accéder au changement de la constante diélectrique des nanoparticules métalliques et donc à l'évolution de leur distribution électronique.

1.7 Conclusion

La connection entre la constante diélectrique des métaux nobles et leur distribution électronique est l'outil qui permet l'étude optique résolue en temps de la dynamique électronique. Deux termes interviennent : le terme intrabande, convenablement décrit par le modèle de Drude, et le terme interbande décrit par la théorie de Lindhard. Cette description peut être utilisée dans le cas de nanoparticules métalliques en introduisant un terme de collisions électrons-surface dans l'expression de Drude et en négligeant la modification de la réponse interbande pour des diamètres supérieurs à 2 nm. L'absorption d'une impulsion femtoseconde permet de créer une distribution électronique hors-équilibre dont les différentes étapes de relaxation peuvent être suivies dans une expérience de type pompe-sonde (Chap. 2) nous donnant accès aux transfert d'énergie électrons-phonons (Chap. 3). La détection d'une nanoparticule métallique individuelle en exploitant l'exaltation de son absorption au voisinage de la résonance plasmon de surface sera abordée au Chapitre 4.

Chapitre 2

Dispositif expérimental

Nous abordons dans ce chapitre la description des conditions expérimentales de ce travail de thèse. Les études réalisées visaient principalement à étudier la dynamique électronique et vibrationnelle de nanoparticules métalliques de façon résolue en temps. Nous avons, à cette fin, réalisé des expériences de type pompe-sonde utilisant des lasers femtosecondes de longueur d'onde choisie de façon adéquate entre le proche infrarouge et le proche ultraviolet. Nous décrirons d'abord le principe des techniques pompe-sonde puis les caractéristiques de notre oscillateur femtoseconde. Nous évoquerons ensuite les techniques d'optique non-linéaire utilisées pour produire des impulsions de longueur d'onde appropriée à nos expériences puis les techniques de détection utilisées. En dernier lieu, nous présenterons les différents échantillons étudiés, leur technique de synthèse, leurs propriétés optiques et les méthodes utilisées pour les caractériser.

2.1 Les expériences pompe-sonde

La description précise d'une dynamique nécessite tout d'abord de l'*initier* en portant le système étudié hors-équilibre. Elle exige ensuite de prendre à des instants précis des mesures de façon à pouvoir reconstituer le chronogramme de l'évolution du système. Par exemple, on démarre le mouvement d'un pendule pesant en l'abandonnant hors de sa position d'équilibre. L'étude de sa dynamique peut se faire en photographiant le pendule à intervalles réguliers à partir de la mise en mouvement. Cette démarche impose deux préalables illustrés sur la figure 2.1 à travers l'exemple de l'étude d'un saut.

Premièrement, il est nécessaire de disposer d'un instrument dont le "temps de pose",

(i.e. le temps pendant lequel le détecteur "voit" le système), est suffisamment court par rapport aux temps caractéristiques des phénomènes étudiés. Cela réduit les effets de "bougé" ou moyennage de l'observable sur la durée de la mesure. Deuxièmement, il faut pouvoir synchroniser précisément la mise hors-équilibre du système (départ du sauteur) et la mesure d'une observable de ce système (prise d'une photographie).

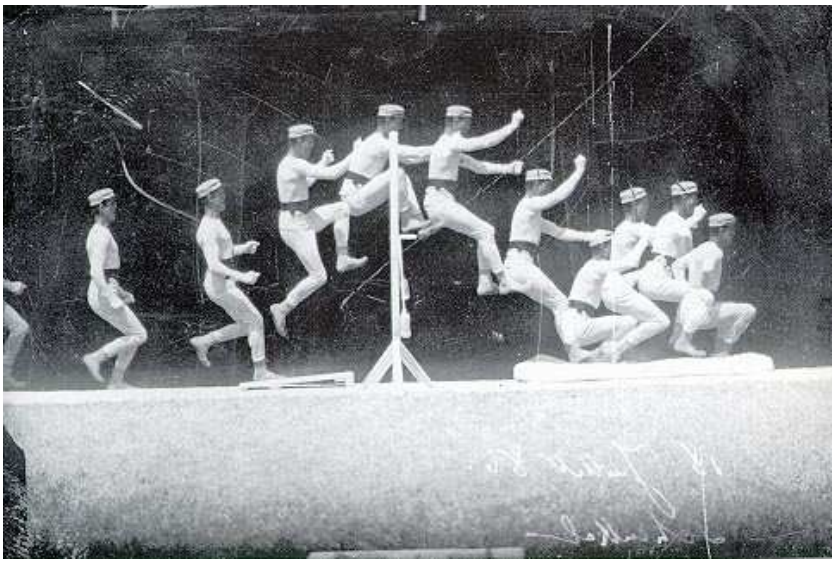


FIG. 2.1: *Principe d'une expérience "pompe-sonde". Chronophotographie avec une résolution milliseconde (fin du* XIX$^{\text{ieme}}$ *siècle).*

Les durées caractéristiques des phénomènes impliqués dans la dynamique électronique et vibrationnelle dans les milieux métalliques vont (Chap. 1) de quelques femtosecondes (temps de cohérence du plasmon, temps de relaxation des niveaux électroniques...) à quelques picosecondes (période des oscillations acoustiques de nanoparticules métalliques) voire à quelques dizaines-centaines de picosecondes (thermalisation particule-matrice non étudiée ici). Les composants électroniques ne permettent pas aujourd'hui d'atteindre des durées aussi faibles. En revanche, les sources lasers impulsionnelles délivrent dans le visible des impulsions dont la durée peut atteindre la dizaine de femtosecondes et sont donc des outils appropriés pour ces études. La méthode la plus simple consiste à utiliser deux impulsions, pompe (excitation) et sonde, dont le délai temporel est fixé en utilisant une *conversion temps-espace* : afin d'obtenir un retard $\tau = 1$ femtoseconde, on rallonge le chemin optique d'une impulsion lumineuse d'une longueur $l = c \times \tau = 0,3\,\mu m$. Ainsi, en maîtrisant une longueur de l'ordre du dixième de micromètre, on peut contrôler un retard de l'ordre de la femtoseconde. Cette conversion est utilisée par toutes les techniques femtosecondes.

Le principe de la technique pompe-sonde est illustré figure 2.2. Dans un premier temps, le système est porté hors-équilibre par l'absorption d'une première impulsion laser intense ou *impulsion pompe*, ce qui initie la dynamique. L'évolution des *propriétés optiques* (transmission ou réflexion) lors du retour à l'équilibre du système est ensuite sondée au moyen d'une deuxième impulsion de moindre intensité ou *impulsion sonde* dont le retard τ est contrôlé précisément par l'allongement du chemin optique.

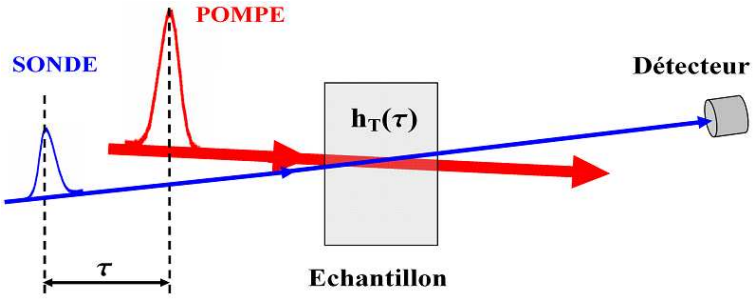


Fig. 2.2: *Principe d'une expérience pompe-sonde.*

Si $h_T(t)$ est la réponse impulsionnelle du système (variation de la transmission ou de la réflexion de l'échantillon), la réponse $y(t)$ à une excitation de pompe réelle de forme temporelle $I_p(t)$ est la convolution $y(t) = h_T(t) * I_p(t)$ [28]. Le signal $\mathcal{S}(\tau)$ mesuré par la sonde $I_s(t)$ pour un retard τ entre pompe et sonde est donc,

$$\mathcal{S}(\tau) = \int y(t).I_s(t-\tau)\,dt = h_T(t) * R_{ps}(\tau) \tag{2.1}$$

où $R_{ps}(\tau) = \int I_p(t).I_s(t-\tau)\,dt$ est la corrélation croisée entre l'impulsion de pompe et celle de sonde. Le signal observé est donc la convolution de la réponse impulsionnelle du système avec la corrélation croisée pompe-sonde. La résolution temporelle est donc limitée par la durée de la corrélation en intensité des deux impulsions utilisées. Cette dernière est l'équivalent du "temps de pose" de l'instrument. Il est donc essentiel, pour accéder à la dynamique ultrarapide des électrons d'un métal, de disposer d'impulsions ultracourtes et de pouvoir détecter de faibles signaux (changement de transmission ou de réflexion induit) en fonction du retard τ. Ce sont ces deux aspects que nous décrirons dans la suite.

2.2 Génération d'impulsions femtosecondes

Nous avons utilisé des impulsions lumineuses d'une durée de l'ordre de vingt femtosecondes délivrées par un oscillateur à saphir dopé au titane réalisé au laboratoire.

2.2.1 L'oscillateur Titane-Saphir

Notre oscillateur est composé d'une cavité en Z comprenant le coupleur de sortie M_1 (T= 35 %), un miroir de fin de cavité de réflectivité maximale M_2, deux miroirs concaves entre lesquels se trouve le milieu amplificateur, une paire de prismes et une fente (Fig. 2.3).

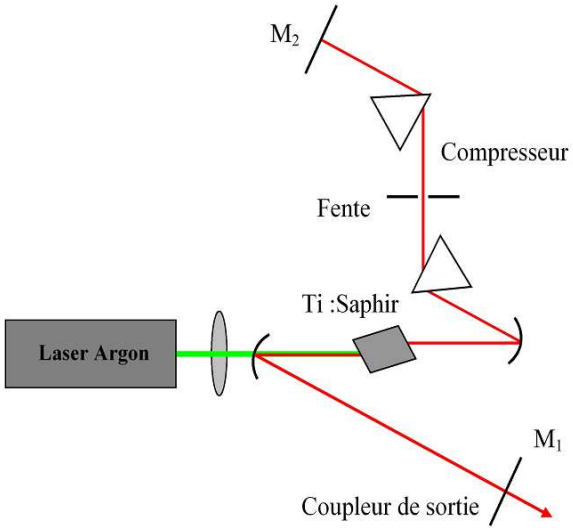


FIG. 2.3: *Schéma de principe de l'oscillateur.*

a) Milieu amplificateur

Le milieu actif est constitué par un cristal de saphir dopé au titane Ti^{3+} : Al_2O_3. Ses propriétés très intéressantes pour les applications laser, et en particulier une très large bande d'émission et une densité d'énergie de saturation élevée, lui valurent d'être développé à partir de 1982 par l'équipe de P. F. Moulton [29].

Le cristal de saphir dopé au titane est composé d'une matrice de saphir Al_2O_3 dans laquelle des ions Ti^{3+} remplacent les ions Al^{3+} de certains sites à symétrie trigonale. C'est un matériau réfractaire, très dur (sur l'échelle de Mohs où le diamant a une dureté de 10, le saphir est au niveau 9), il est non hygroscopique, et a une très bonne conductivité thermique ($1/10^{ieme}$ de celle du cuivre). Sa structure cristallographique est hexagonale rhomboédrique. Elle est identique à celle du cristal de rubis utilisé dans les lasers mais ce sont des ions Ti^{3+} qui remplacent les ions Al^{3+} et non des ions Cr^{3+}. Il est biréfringent uniaxe, le rayon ordinaire est polarisé perpendiculairement à l'axe c de symétrie d'ordre 3 (σ) et le rayon extraordinaire dans le plan contenant le vecteur d'onde et l'axe c (π). La configuration électronique de l'ion titane est très proche de celle de l'atome d'argon auquel on ajoute un électron 3d : ce sont ses

niveaux énergétiques, soumis au champ cristallin du saphir, qui interviennent dans l'émission laser. Ce milieu se comporte comme un système à 4 niveaux dont les spectres d'absorption et de fluorescence sont donné figure 2.4. La largeur des bandes d'absorption et de fluorescence est liée à la nature vibronique des transitions mises en jeu.

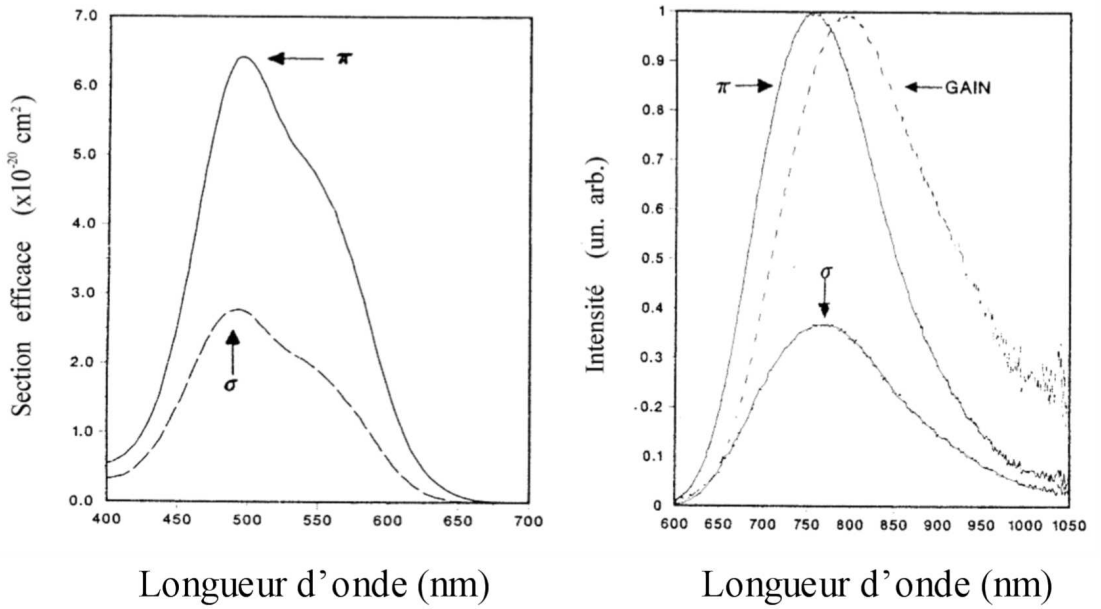


FIG. 2.4: *Spectres d'absorption et d'émission de* Ti^{3+} : Al_2O_3 *[29]. Le dopage est de 0,1 % en masse de* Ti_2O_3 *dans* Al_2O_3.

Le cristal utilisé a une concentration en masse de titane de $0,1\%$, sa longueur est de 5 mm et son indice de réfraction effectif est de 1,76. Il est coupé à l'angle de Brewster parallèlement à l'axe optique ce qui détermine un fonctionnement avec une polarisation π et donc un gain maximum.

Pour éviter de créer une population thermique sur le niveau inférieur (et donc minimiser les pertes par réabsorption) ainsi que pour stabiliser le fonctionnement, le cristal est thermalisé à 16°C .

Comme le montre la figure 2.4, l'excitation de l'ion Ti^{3+} peut être réalisée avec un laser à argon ionisé dont les raies d'émission entre 488 nm et 514 nm sont proches du maximum de la bande d'absorption. L'inversion de population dans notre cristal est réalisée par pompage optique au moyen d'un laser continu à argon dont la puissance typique est de 10 W.

b) Blocage de modes

Une impulsion brève est une superposition *cohérente* de nombreuses fréquences. Plus les modes concernés sont nombreux, plus l'impulsion est courte. Si la courbe de gain très large du $Ti^{3+} : Al_2O_3$ permet de faire osciller un grand nombre de modes longitudinaux dans la cavité, il faut "bloquer en phase" les différents modes afin d'obtenir des impulsions courtes. Le laser fonctionne alors en *blocage de mode*. L'intensité en sortie résulte de l'interférence entre tous ces modes de fréquences séparées de la fréquence caractéristique de la cavité $c/2L$. C'est une succession d'impulsions séparées de la période de la cavité (temps nécessaire à la lumière pour faire un aller-retour dans la cavité). La longueur de notre cavité a été fixée pour que le taux de répétition du laser soit de 76 MHz environ ($L \approx 1,95$ m).

En 1991, Spence, Kean et Sibbett de l'Université de Saint-Andrews rapportèrent au congrès CLEO' 90 (Anaheim) un "auto-blocage de modes" d'un laser à saphir dopé au titane [30]. Aujourd'hui, on ne parle plus de "magic mode-locking" mais de verrouillage de mode par effet Kerr (KLM pour Kerr Lens Modelocking) : le blocage de mode dans notre laser est dû à des non-linéarités de type Kerr présentes dans le cristal qui permettent de faire interagir les différents modes [31]. En effet, lorsque la densité de puissance augmente dans la cavité et donc dans le cristal, il apparaît une variation non-linéaire de son indice de réfraction,

$$n = n_o + n_2.I \tag{2.2}$$

où n_o est l'indice linéaire du cristal, n_2 son indice non-linéaire et I l'intensité de l'impulsion lumineuse. Le mode de fonctionnement est plus facile à décrire dans le domaine spatial. Dans le cas où n_2 est positif, l'indice est plus élevé dans les zones de forte intensité : l'effet Kerr provoque une déformation du front d'onde et "autofocalise" les rayons lumineux comme le ferait une lentille convergente. Cet effet est plus marqué en fonctionnement impulsionnel où les intensités crêtes sont beaucoup plus élevées. Il modifie par conséquent les paramètres de stabilité de la cavité et le profil spatial du faisceau. Ainsi, en régime impulsionnel, le diamètre du mode est par endroits plus petit qu'en régime continu. Si l'extension de la zone pompée participant à l'effet laser (la zone du cristal de Ti : Saphir illuminée par le faisceau pompe) est correctemment choisie, elle favorise le fonctionnement pulsé pour lequel le faisceau dans le barreau a une plus faible taille.

En général, ce fonctionnement n'apparaît pas spontanément. Nous l'initions au moyen

d'une paire de miroirs en regard insérés dans la cavité. En vibrant, ils modulent la longueur de la cavité créant des fluctuations d'intensité dans le domaine favorable. Le régime impulsionnel démarre sur une fluctuation assez intense pour que l'effet Kerr soit suffisant. L'impulsion est favorisée et "nettoyée" temporellement : les ailes temporelles correspondent à des intensités moins élevées pour lesquelles l'effet Kerr est moins important et sont donc moins amplifiées. Dans le domaine spectral, le "démarrage" correspond au fait qu'un mode donné voit une partie de son énergie injectée dans le mode longitudinal voisin et l'effet Kerr à un couplage entre modes par mélange de fréquences : de proche en proche, les différents modes se couplent et une relation de phase se crée entre eux.

Deux effets vont contribuer à un allongement de l'impulsion et stabiliser sa durée : *l'automodulation de phase et la dispersion de vitesse de groupe.*

c) Automodulation de phase

Au niveau du cristal de Ti : Saphir, la dépendance en intensité de l'indice du milieu (Eq. 2.2) va induire un changement de la phase de l'impulsion lumineuse. Dans un milieu où n_2 est positif, le front avant de l'impulsion va se décaler spectralement vers le rouge alors que l'arrière de l'impulsion va se décaler vers le bleu. Il en résulte un élargissement du spectre de l'impulsion et une modulation de fréquence.

d) Dispersion de vitesse de groupe

Pour des impulsions courtes, le spectre possède une telle largeur qu'on ne peut plus négliger les variations de l'indice de réfraction entre les fréquences extrêmes. Les différentes fréquences n'ayant pas le même indice de réfraction dans un milieu, elles ne voyagent pas à la même vitesse dans la cavité.

Dans un milieu matériel, la relation entre la pulsation d'une onde électromagnétique et son vecteur d'onde k n'est pas linéaire. Pour une onde dont le spectre est centré autour de ω_o, on peut effectuer le développement limité suivant :

$$k = k_o + (\omega - \omega_o) \left.\frac{dk}{d\omega}\right|_{\omega_o} + \frac{1}{2}(\omega - \omega_o)^2 \left.\frac{d^2k}{d\omega^2}\right|_{\omega_o} + ... \tag{2.3}$$

Le terme du premier ordre contient la vitesse de groupe, $v_g = (d\omega/dk)|_{\omega_o}$, qui est la vitesse moyenne de déplacement de l'enveloppe du paquet d'onde (et, le plus souvent, de l'énergie). De la même façon que la vitesse de phase est reliée à l'indice de réfraction n d'un milieu par la relation $v_\varphi = c/n$, on définit l'indice de groupe m par la relation : $v_g = c/m$.

Le terme du second ordre est lié à la *dispersion de vitesse de groupe* (dépendance de m avec ω_o), responsable de la déformation de l'enveloppe de l'impulsion au cours de sa propagation dans le milieu matériel : pour une dispersion normale (positive), la partie rouge du spectre se propage plus vite que la bleue. Ce terme d'ordre 2 et les termes d'ordres supérieurs du développement (2.3) provoquent une augmentation de la durée de l'impulsion [38].

e) Recompression des impulsions lumineuses

Pour compenser la dispersion liée à la propagation linéaire et non-linéaire (automodulation de phase) à l'intérieur du cristal de Ti : Saphir et permettre la génération d'impulsions courtes, on insère à l'intérieur de la cavité une ligne de prismes. De même, pour compenser la dispersion de vitesse de groupe introduite par la traversée des différents élements optiques (lentilles, séparatrices,...), on introduira à l'extérieur de la cavité une autre ligne de prismes. Les compresseurs à prismes et à réseaux fonctionnent sur le même principe : en faisant parcourir à la partie rouge du spectre de l'impulsion un chemin optique plus long qu'à la partie bleue, ils introduisent un retard de groupe plus grand pour la partie rouge, c'est-à-dire une *dispersion négative* [32, 33, 34].

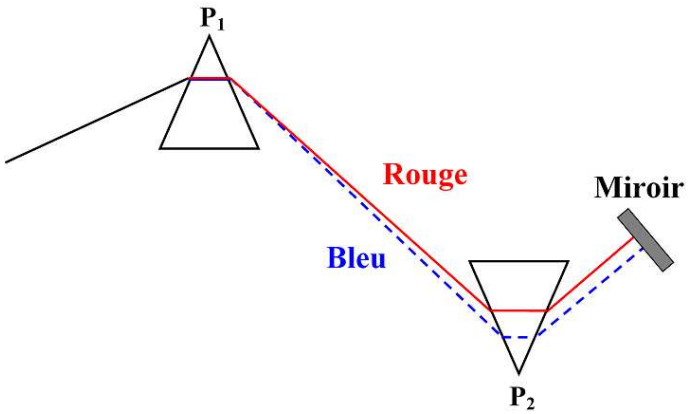


Fig. 2.5: *Dispersion négative introduite par une ligne de prismes : l'épaisseur de verre traversée par la partie rouge du spectre est supérieure à celle traversée par la partie bleue. Le chemin optique est donc plus important pour le rouge que pour le bleu et peut être assimilé à une dispersion négative du système optique.*

Dans le système à paire de prismes, la dispersion négative est contrôlée par la distance entre les prismes (P_1P_2) et la dispersion positive par l'épaisseur moyenne de verre traversée dans les deux prismes. Le double passage permet de s'affranchir du chromatisme latéral qui

apparaît à la sortie du second prisme (Fig. 2.5). Les lignes de prismes sont préférables aux paires de réseaux car elles introduisent moins de pertes. Les prismes sont taillés pour que l'angle du minimum de déviation corresponde à l'angle de Brewster : la réflexion à l'interface air/verre des faisceaux incidents (toujours polarisés horizontalement) est ainsi minimale. De tels systèmes permettent de compenser la dispersion de vitesse de groupe des milieux traversés mais l'unique degré de liberté disponible les rend inefficaces faces aux effets d'ordre trois et supérieurs (Eq. 2.3) qui limitent donc la compression des impulsions.

Le fort dopage des cristaux de Ti : Saphir permet d'utiliser des milieux amplificateurs courts et donc d'utiliser des prismes en silice fondue ($n = 1,45$) qui possèdent une faible dispersion du troisième ordre [35].

f) Caractéristiques des impulsions délivrées par notre oscillateur

Caractéristiques spectrales et temporelles

- durée minimale des impulsions : $\Delta t_I \approx 20$ fs aprés recompression externe. Le profil temporel d'intensité est bien reproduit par une sécante hyperbolique : $I(t) = \mathrm{sech}^2\{1,76\ t/\Delta t_I\}$
- taux de répétition : 76 MHz soit 13 ns entre deux impulsions successives
- accordabilité en fréquence entre 750 nm et 1050 nm (en changeant le jeu de miroirs Coherent)

Caractéristiques énergétiques

- puissance moyenne du train d'impulsions : 1 W
- puissance crête d'une impulsion : 670 kW (1,9 MW intracavité)
- énergie d'une impulsion : 13 nJ (40 nJ intracavité)
- stabilité : fluctuations < 1 % rms

2.2.2 Production d'impulsions femtosecondes dans le bleu et l'ultraviolet par des techniques d'optique non-linéaire

a) Introduction

Dans les métaux nobles, nous exciterons le milieu par l'absorption d'impulsions de l'infrarouge proche. Celle-ci est due aux électrons libres et dépend peu de la longueur d'onde. A l'inverse, l'absorption au seuil des transitions interbandes (autour de 4 eV pour l'argent et 2,5 eV pour l'or) et au voisinage de la résonance plasmon de surface pour les systèmes confinés

(3 eV pour l'argent et 2 eV dans l'or) est très dispersée. Sa modification après excitation des électrons contient de nombreuses informations sur la dynamique électronique. Pour accéder à ces informations, il nous faut donc disposer d'impulsions de sonde dans la partie bleue et ultraviolette du spectre. La nécessaire synchronisation avec celles de pompe impose de les produire par conversion de fréquence à partir du même train d'impulsions. Ces deux gammes de fréquences sont accessibles grâce aux processus non-linéaires de doublement et triplement de fréquence de l'impulsion infrarouge de pompe. Lorsque les besoins de l'expérience nécessitent un balayage de la longueur d'onde de sonde, le changement correspondant de la longueur d'onde des impulsions infrarouges fondamentales affecte peu la façon dont l'énergie est injectée dans la bande de conduction : les processus de pompe et de sonde peuvent être considérés comme découplés.

C'est au moyen d'un cristal de BBO (métaborate de baryum ou β BaB_2O_4) qu'est réalisée la génération de second harmonique ($\hbar\omega_{Bleu} = 2\hbar\omega_{IR}$) et la somme de fréquences ($\hbar\omega_{ultraviolet} = \hbar\omega_{Bleu} + \hbar\omega_{IR}$). Ce matériau présente une trés forte non-linéarité et est transparent de 2 μm à 220 nm. Il résiste très bien aux contraintes thermiques. C'est un cristal uniaxe négatif avec une forte biréfringence permettant de réaliser les conditions de l'accord de phase sur une large plage de longueurs d'onde [37, 38].

b) Génération de second harmonique

La génération du second harmonique est réalisée dans un configuration de type I : l'onde fondamentale est ordinaire (o) et l'onde harmonique est générée en polarisation extraordinaire (e). L'accord de phase s'écrit alors [36] :

$$2\,\vec{k_o}(\omega) = \vec{k_e}(2\omega) \Leftrightarrow n_o(\omega) = n_e(2\omega) \tag{2.4}$$

Si θ est l'angle de la direction de propagation du faisceau fondamental avec l'axe optique du cristal, on déduit de (2.4) :

$$\frac{1}{n_o^2(\omega)} = \frac{\cos^2\theta}{n_o^2(2\omega)} + \frac{\sin^2\theta}{n_e^2(2\omega)} \tag{2.5}$$

Le cristal est coupé avec un angle $\theta = 27,5°$ de sorte que l'accord de phase est réalisé pour une incidence normale autour de $\lambda = 850$ nm. En modifiant l'angle entre le cristal et le faisceau, on peut réaliser l'accord de phase pour les longueurs d'onde voisines.

En sortie d'oscillateur, le faisceau fondamental est polarisé horizontalement. Sa polarisation est rendue verticale après passage dans un téléscope pour éviter tout effet chromatique.

Il est ensuite focalisé dans le cristal de BBO avec une lentille en silice de 5 cm de distance focale. Le faisceau harmonique polarisé horizontalement et le fondamental non-converti sont collectés par une lentille achromatique de 5 cm de focale (Fig. 2.6).

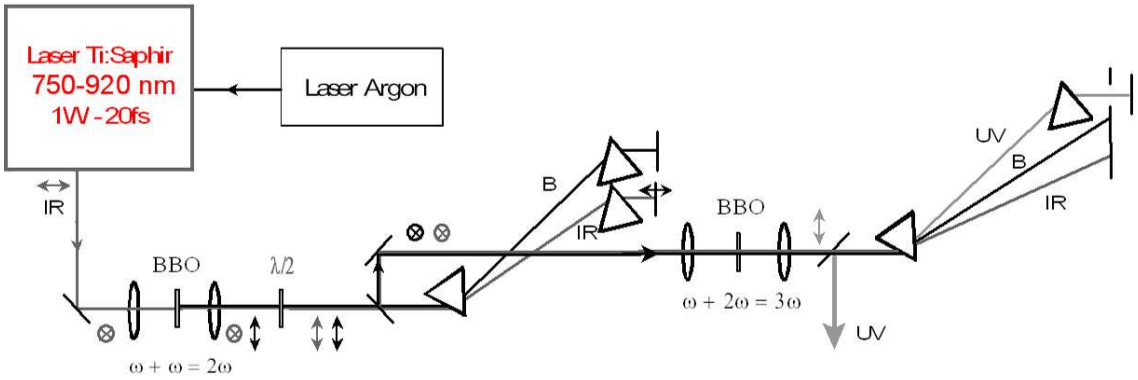


Fig. 2.6: *Dispositif expérimental pour la génération d'impulsions femtosecondes synchronisées dans l'ultraviolet. Les trois premiers prismes servent à recomprimer les impulsions bleues et IR aprés la génération de second harmonique, la dernière paire sert à isoler et recomprimer l'impulsion UV.*

c) Génération de troisième harmonique

La génération de troisième harmonique est réalisée par sommation de fréquence $\omega + 2\,\omega = 3\,\omega$ en utilisant à nouveau une configuration d'accord de phase de type I [36] :

$$n_o(\omega) + 2\,n_o(2\omega) = 3\,n_e(3\omega) \tag{2.6}$$

qui correspond à un angle de coupe de $\theta = 40,8°$ pour une incidence normale et une onde fondamentale à 850 nm. Les faisceaux infrarouge et bleu sont ceux obtenus après la première étape de doublement de fréquence.

Après avoir tourné la polarisation du faisceau infrarouge avec une lame en quartz demi-onde d'ordre 0 à 850 nm, les deux trains d'impulsions sont recomprimés et remélangés dans un second cristal de BBO. A cause de la dispersion de vitesse de groupe, les impulsions infrarouge et bleue sont désynchronisées. Elles sont resuperposées temporellement dans le second cristal de BBO en déplaçant le miroir mobile situé après le second prisme de recompression de l'infrarouge. Ceci permet de générer des impulsions à $3\,\omega$ qui sont séparées des impulsions sources IR et bleue et recomprimées dans une dernière paire de prismes (Fig. 2.6).

d) Limitations des processus non-linéaires

La figure 2.7 montre la dispersion des indices de réfraction et de groupe ordinaires et extraordinaires principaux dans le BBO [38].

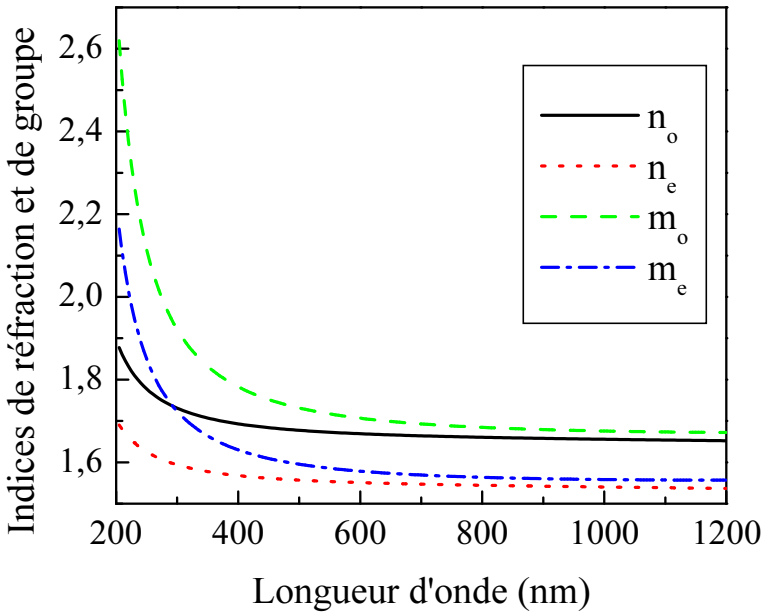


Fig. 2.7: *Dispersion des indices de réfraction (n_o et n_e) et indices de groupe (m_o et m_e) ordinaires et extraordinaires principaux dans un cristal de BBO en fonction de la longueur d'onde [38].*

Celle-ci peut être décrite par la *relation de Sellmeier*,

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B}{C + \lambda^2} + D\lambda^2 \tag{2.7}$$

Les valeurs des différents coefficients pour les ondes ordinaire et extraordinaire principale sont données dans le tableau 2.1 [37].

	A	B (μm^2)	C (μm^2)	D (μm^{-2})
n_o	2,7405	0,0184	-0,0179	-0,0155
n_e	2,3730	0,0128	-0,0156	-0,0044

Tab. 2.1: *Coefficients de la loi de dispersion (2.7) des indices ordinaire et extraordinaire principal dans le BBO [37].*

La relation de Sellmeier (2.7) permet de calculer le vecteur d'onde de l'onde ordinaire (o)

ou extraordinaire (e) :

$$k_{o,e}(\omega_o) = \frac{n_{o,e}(\omega_o)\omega_o}{c} \tag{2.8}$$

et d'en déduire l'indice de groupe pour chacune des ondes :

$$m_{o,e}(\omega_o) = c\,\frac{dk_{o,e}(\omega)}{d\omega}\bigg|_{\omega_o} \tag{2.9}$$

La dispersion de vitesse de groupe limite l'efficacité des processus de conversion de fréquence et la durée des impulsions générées dans un milieu non-linéaire [38]. La condition d'accord de phase correspond à une *égalisation des vitesses de phase des ondes dans le matériau* mais *leurs vitesses de groupe restent différentes*. Cela se traduit dans le cas d'impulsions lumineuses par le décalage dans le temps des impulsions de couleurs diffèrentes.

Ainsi, dans le cas de la génération d'harmonique deux dans une configuration de type I, en plus des effets liés à sa propagation propre, l'impulsion à 2ω est, lors de sa création, élargie par rapport à l'impulsion fondamentale. Cette dernière, à l'origine de la polarisation non-linéaire source, se propage en effet plus vite que l'impulsion à 2ω ($v_g(\omega) > v_g(2\omega)$). Cet effet de *walk-off* longitudinal conduit à une durée de l'impulsion à 2ω déterminée par la dispersion de vitesse de groupe et la longueur du cristal non-linéaire (pour un cristal suffisamment long). Il est donc nécéssaire de limiter la longueur du cristal pour créer des impulsions suffisamment courtes mais de conserver une longueur suffisante pour que le rendement de conversion ne soit pas trop faible. Pour la somme de fréquences $\omega + 2\omega$, cet effet est plus complexe car il conduit non seulement à une désynchronisation des impulsions créées et incidentes, mais aussi à la désynchronisation des deux impulsions sources IR et bleue lors de la propagation. Cet effet augmente avec la longueur du cristal traversée.

La déformation et l'allongement des différentes impulsions impliquées dans un processus non-linéaire de conversion de fréquence peuvent être évalués grâce à des équations de propagation non-linéaires couplées prenant en compte la dispersion de vitesse de groupe [38]. Afin de mettre en évidence simplement son effet, nous avons calculé les caractéristiques (intensité maximale, durée, profil) des harmoniques d'ordre 2 et 3 générées dans nos conditions expérimentales en prenant en compte le walk-off longitudinal entre impulsions de couleurs différentes.

2.2.3 Simulation numérique de la génération d'impulsions femtosecondes dans le bleu et l'ultraviolet

Nous avons simulé numériquement, en tenant compte des caractéristiques des impulsions délivrées par notre oscillateur et des caractéristiques des différents cristaux que nous avons utilisés, les propriétés des impulsions délivrées après conversion de fréquence.

a) Cas de la génération de second harmonique

Conformément au schéma expérimental, nous considérons une configuration où toutes les ondes se propagent selon la direction z (Fig. 2.8). Les champs électriques de l'onde incidente infrarouge de pulsation $\omega_1 = \omega$ et de l'harmonique 2 de pulsation $\omega_2 = 2\,\omega$ s'écrivent sous la forme :

$$\overrightarrow{E}_i(z,t) = \overrightarrow{A}_i(z,t)\, e^{i(k_i z - \omega_i t)} + c.c. \tag{2.10}$$

avec $\overrightarrow{A}_i(z,t)$ une fonction lentement variable de z décrivant l'enveloppe de l'impulsion.

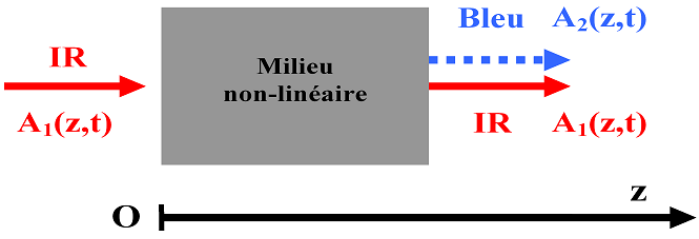


Fig. 2.8: *Schéma de principe de la génération de second harmonique.*

L'harmonique deux sera polarisé extraordinairement. On suppose l'accord de phase de type I réalisé ($2k_{o,1}(\omega) = k_{e,2}(2\omega)$). En projection sur la direction extraordinaire, l'équation régissant la propagation non-linéaire de l'impulsion générée à la fréquence double dans le cristal de BBO est [36] :

$$\frac{\partial \tilde{A}_2(z,t)}{\partial z} + \frac{1}{v_{g,2}} \frac{\partial \tilde{A}_2(z,t)}{\partial t} = i\, A_{GSH} \left(\tilde{A}_1(z,t)\right)^2 \tag{2.11}$$

où A_{GSH} est une constante et $v_{g,2}$ la vitesse de groupe à 2ω.

Nous nous plaçons dans l'*approximation paramétrique* qui suppose une propagation du fondamental $\tilde{A}_1(z,t)$ sans atténuation, ni déformation. L'enveloppe de l'onde fondamentale, uniquement soumise à des effets de propagation s'écrit, pour un profil de type sécante hy-

perbolique de largeur totale à mi-hauteur (FWHM) Δt_I :

$$\tilde{A}_1(z,t) = \tilde{A}_1(z=0, t-\frac{z}{v_{g,1}}) = \cosh^{-1}\left(\frac{1,76\ (t-z/v_{g,1})}{\Delta t_I}\right) \tag{2.12}$$

C'est-à-dire :

$$\bar{A}_1(u,v) = \bar{A}_1(u) = \frac{1}{\cosh\left(\frac{1,76\ u}{\Delta t_I}\right)} \tag{2.13}$$

en utilisant les variables retardées :

$$\begin{aligned} u &= t - \frac{z}{v_{g,1}} \\ v &= t - \frac{z}{v_{g,2}} \end{aligned} \tag{2.14}$$

Puisque $\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_{g,2}}\frac{\partial}{\partial t} = \beta\frac{\partial}{\partial u}$ avec $\beta = 1/v_{g,2} - 1/v_{g,1}$, l'équation (2.11) devient :

$$\beta\,\frac{\partial \bar{A}_2(u,v)}{\partial u} = i\,A_{GSH}\left(\bar{A}_1(u)\right)^2 \tag{2.15}$$

Cette dernière équation se résout analytiquement en imposant que l'amplitude du second harmonique soit nulle à l'entrée du cristal en $z = 0$, c'est-à-dire :

$$\forall\ t, \bar{A}_2(t,t) = 0 \tag{2.16}$$

et on aboutit à :

$$\bar{A}_2(u,v) = i\,\frac{A_{GSH}}{\beta}\int_v^u \left(\bar{A}_1(x)\right)^2 dx \tag{2.17}$$

A la sortie du cristal doubleur de longueur l_1, l'amplitude du second harmonique s'écrit, en prenant pour nouvelle origine des temps l'instant où le pic d'intensité de l'impulsion fondamentale sort du cristal :

$$\bar{A}_2(t, t-\beta l_1) \tag{2.18}$$

L'amplitude de la seconde harmonique est maximale à la sortie du cristal à l'instant t_{max} tel que :

$$\left.\frac{\partial \bar{A}_2(t,t-\beta l_1)}{\partial t}\right|_{t=t_{max}} = i\,\frac{A_{GSH}}{\beta}\left\{\left(\bar{A}_1(t_{max})\right)^2 - \left(\bar{A}_1(t_{max}-\beta l_1)\right)^2\right\} = 0 \tag{2.19}$$

Elle vaut alors :

$$\bar{A}_2^{Max}(l_1) = \bar{A}_2(t_{max}, t_{max}-\beta l_1) \tag{2.20}$$

L'intensité maximale de l'onde générée à la fréquence double par un cristal de BBO de longueur l_1 est donnée par le carré de $\bar{A}_2^{Max}(l_1)$, i.e :

$$I_2^{Max}(l_1) = \left(\bar{A}_2^{Max}(l_1)\right)^2 \tag{2.21}$$

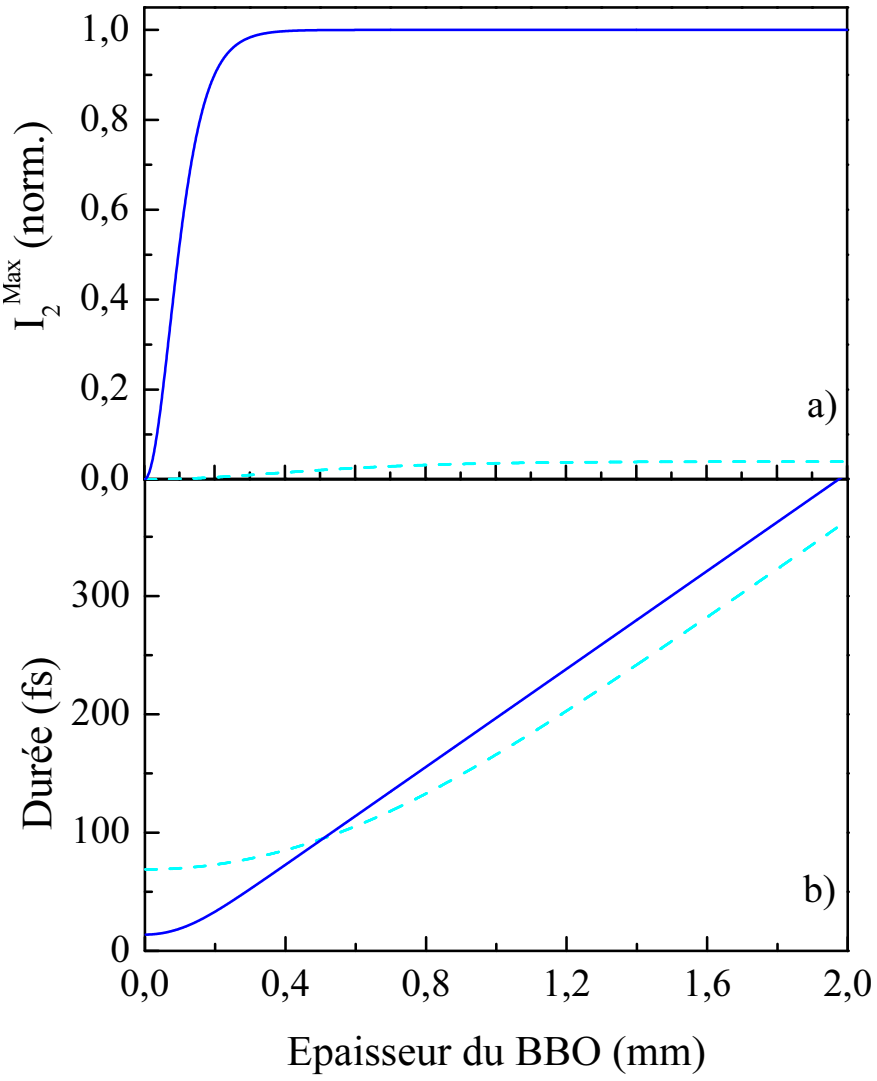


FIG. 2.9: *a) Intensité maximale I_2^{Max} et b) Largeur totale à mi-hauteur du second harmonique généré à partir d'impulsions IR de 20 fs (trait continu) ou 100 fs (tirets) de même énergie.*

Nous avons réalisé un programme sous Mathematica qui évalue les expressions précédentes et permet de calculer l'intensité maximale, la largeur totale à mi-hauteur, et le profil temporel du second harmonique produit en fonction des caractéristiques du cristal doubleur et de l'impulsion fondamentale. La figure 2.9 présente les caractéristiques des impulsions obtenues à 2ω à partir d'impulsions infrarouges de largeur totale à mi-hauteur Δt_I de 20 fs et de 100 fs centrées à 800 nm (afin de décrire respectivement notre oscillateur "maison" et un Mira de chez Coherent) en fonction de l'épaisseur du cristal de BBO utilisé. Nous avons normalisé les résultats à une même puissance moyenne du train d'impulsions infrarouges (c'est en effet le paramètre que l'on contrôle expérimentalement).

L'intensité maximale de la seconde harmonique (Fig. 2.9-a) produite à partir d'une impulsion fondamentale de 20 fs atteint une valeur stationnaire à partir d'une épaisseur d'environ 300 μm. Cette valeur est 25 fois plus élévée que celle obtenue avec une impulsion 5 fois plus brève. Pour des cristaux plus longs, la puissance crête reste constante, l'énergie de l'impulsion produite augmentant en même temps que sa durée.

La figure 2.9 b) montre que pour des cristaux de faible épaisseur, l'impulsion harmonique est plus courte que l'impulsion fondamentale. En effet, en régime de faible conversion, on a $E_{2\omega}(t) \propto E_{\omega}^{2}(t)$: pour une impulsion gaussienne, par exemple, la durée sera réduite d'un facteur $\sqrt{2}$. Pour des cristaux suffisamment longs en revanche, l'allongement de l'harmonique deux est essentiellement dû au walk-off avec l'impulsion fondamentale, ce qui explique la pente commune aux deux courbes. La durée n'est bien sûr plus du tout limitée par la transformée de Fourier.

Dans le cas d'impulsions IR courtes (20 fs), un bon compromis entre puissance et durée des impulsions générées à la fréquence double est réalisée avec un cristal de BBO d'épaisseur de l'ordre de 300 μm.

b) Cas de la génération du troisième harmonique

Nous avons utilisé les impulsions produites dans le bleu et l'infrarouge pour générer une impulsion femtoseconde dans l'ultraviolet par sommation de fréquence $\omega + 2\omega = 3\omega$ dans un second cristal de BBO avec un accord de phase de type I ($o(\omega) + o(2\omega) = e(3\omega)$) (Fig. 2.10). L'impulsion générée à la fréquence double aura une vitesse de groupe $v'_{g,2}$ différente dans le second cristal de BBO car elle y est polarisée ordinairement.

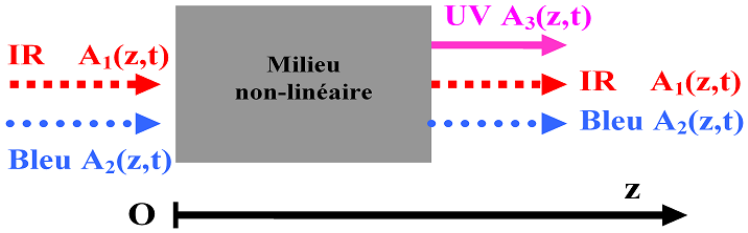


Fig. 2.10: *Schéma de principe de la génération de troisième harmonique.*

Nous nous sommes intéressés à l'influence du walk-off longitudinal entre les différentes impulsions impliquées dans le processus de génération du troisième harmonique. L'équation

de propagation non-linéaire de l'impulsion ultraviolette s'écrit [36] :

$$\frac{\partial \tilde{A}_3(z,t)}{\partial z} + \frac{1}{v'_{g,3}} \frac{\partial \tilde{A}_3(z,t)}{\partial t} = i\, A_{GFS}\, \tilde{A}_1(z,t) \tilde{A}_2(z,t) \tag{2.22}$$

en supposant l'accord de phase réalisé. $v'_{g,3}$ est la vitesse de groupe de l'impulsion générée à la fréquence somme et A_{GFS} une constante.

Nous prenons comme nouvelle origine des temps l'instant où le maximum de l'impulsion infrarouge atteind le second cristal de BBO et comme origine sur l'axe des z l'entrée de ce cristal. Nous nous plaçons de nouveau dans l'approximation paramétrique qui suppose une propagation sans déformation ni atténuation des impulsions infrarouge et bleue dans le deuxième milieu non-linéaire[1]. L'impulsion infrarouge n'est alors soumise qu'à des effets de propagation. Son enveloppe s'écrit :

$$\tilde{A}_1(z,t) = \cosh^{-1}\left(\frac{1,76\ (t - z/v_{g,1})}{\Delta t_I}\right) \tag{2.23}$$

ou, de manière équivalente en fonction des variables retardées $u = t - z/v_{g,1}$ et $w = t - z/v'_{g,3}$:

$$\bar{A}_1(u,w) = \bar{A}_1(u) = \frac{1}{\cosh\left(\frac{1,76\ u}{\Delta t_i}\right)} \tag{2.24}$$

L'enveloppe de l'impulsion bleue se propageant à la vitesse $v'_{g,2}$ dans le second BBO s'écrit, d'après l'équation (2.18) :

$$\tilde{A}_2(z,t) = \bar{A}_2(t - z/v'_{g,2} + \tau, t - z/v'_{g,2} + \tau - \beta l_1) \tag{2.25}$$

τ représente la compensation du retard de groupe de l'impulsion bleue par rapport à l'impulsion rouge dû à la propagation dans le premier cristal non-linéaire. Expérimentalement, elle est obtenue en faisant parcourir un chemin plus court à l'impulsion bleue entre les deux milieux non-linéaires.

En fonction des variables u et w et de $\gamma' = 1/v'_{g,3} - 1/v_{g,1}$, l'équation (2.22) devient,

$$\gamma' \frac{\partial \bar{A}_3(u,w)}{\partial u} = i\, A_{GFS}\, \bar{A}_1(u) \bar{A}_2(u,w) \tag{2.26}$$

[1]Nous n'avons pas tenu compte dans nos simulations de l'allongement dû à la propagation des impulsions bleue et rouge dans le premier cristal de BBO. On peut partiellement compenser cet effet en recompressant les impulsions infrarouge et bleue au moyen de lignes de prismes intercalées entre la génération de la seconde harmonique et celle de la troisième (Fig. 2.6). En revanche, l'allongement dû au walk-off lors de la génération de l'impulsion bleue ne peut pas être compensé. Nous limitons l'influence de la dispersion de vitesse de groupe au walk-off longitudinal entre les différentes impulsions impliquées dans la génération de la fréquence somme.

$\bar{A}_2(u,w)$ s'obtenant en remplaçant dans (2.25), $t - z/v'_{g,2}$ par son expression en fonction de u et w.

L'enveloppe de l'impulsion ultraviolette, supposée nulle à l'entrée du second cristal non-linéaire, est donnée par :

$$\bar{A}_3(u,w) = i\,\frac{A_{GFS}}{\gamma'}\int_w^u \bar{A}_1(x)\bar{A}_2(x,w)dx \tag{2.27}$$

En prenant pour nouvelle origine des temps, l'instant où l'impulsion infrarouge sort du second BBO de longueur l_2, l'expression en fonction du temps de l'enveloppe de l'onde ultraviolette générée à la sortie du cristal est :

$$\bar{A}_3(t, t-\gamma' l_2) \tag{2.28}$$

Comme précédemment, nous avons évalué numériquement l'expression (2.28) au moyen d'un programme réalisé grâce à Mathematica en utilisant nos conditions expérimentales.

Lors des expériences nécessitant des impulsions suffisamment énergétiques dans l'ultraviolet, nous avons réalisé le doublage de fréquence dans un premier cristal de BBO de 500 μm de longueur. Les impulsions produites à partir d'impulsions infrarouge de 20 fs centrées à 800 nm ont une largeur à mi-hauteur calculée de 93 fs (Fig. 2.9-b). Du fait de la propagation dans le premier cristal, l'impulsion bleue acquiert un retard de groupe de 52 fs par rapport à l'impulsion fondamentale qu'il faut compenser pour resuperposer temporellement les impulsions à ω et $2\,\omega$. La sommation de fréquence a été réalisée dans un second cristal de BBO de 200 μm de longueur.

La figure 2.11 montre les formes temporelles des impulsions produites dans ce cristal pour différentes compensations de la désynchronisation des impulsions rouge et bleue. La surcompensation correspond au cas où l'impulsion bleue arrive avant l'impulsion rouge sur le second BBO. Les intensités sont normalisées au maximum d'une impulsion UV produite avec une exacte compensation (i.e, $\tau = 52$ fs). L'influence de cette compensation est très nette [38]. On voit tout d'abord qu'il est possible d'obtenir des impulsions à la fréquence somme plus courtes que les impulsions bleues qui les ont produites. Selon la compensation réalisée, la durée d'impulsion ultraviolette peut aller jusqu'à 125 fs. La surcompensation apparaît préférable lorsque l'énergie prévaut sur la résolution temporelle car elle produit des impulsions plus longues et donc plus énergétiques (l'impulsion rouge rattrape l'impulsion bleue lors de la propagation dans le cristal de BBO maximisant la longueur d'interaction). Pour une

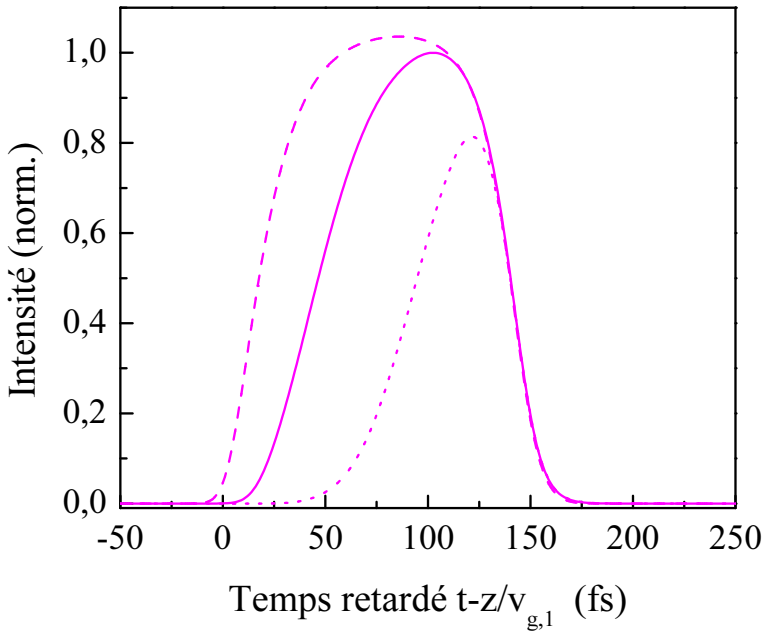


Fig. 2.11: *Profil temporel des impulsions UV. Trait continu : compensation exacte. Tirets : surcompensation. Pointillés : souscompensation.*

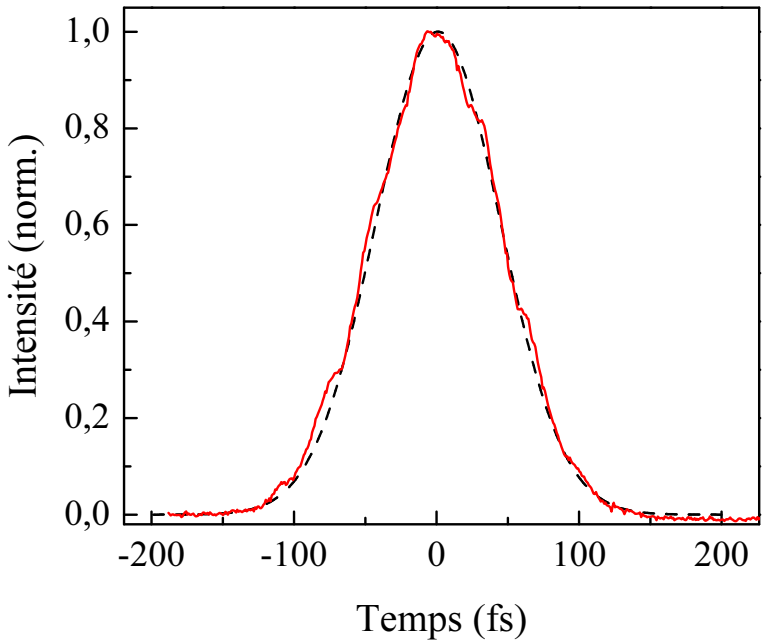


Fig. 2.12: *Corrélation croisée UV-IR réalisée dans un cristal de BBO. L'UV est généré à partir d'impulsions IR d'environ 20 fs. Tirets : corrélation croisée calculée entre deux impulsions de largeurs totale à mi-hauteur respectives 20 et 100 fs.*

souscompensation, les impulsions se séparent très rapidement réduisant leur interaction et l'effet d'élargissement lors de la génération.

D'un point de vue expérimental, le réglage de la compensation se fait de manière à maximiser la puissance moyenne du train d'impulsion UV. La figure 2.12 montre un signal mesuré de corrélation croisée des impulsions ultraviolette et infrarouge réalisée par différence de fréquence dans un cristal de BBO (il n'est pas possible de réaliser le doublement de fréquence $3\,\omega \rightarrow 6\,\omega$ hors de la zone de transparence et d'accord de phase des cristaux non-linéaires). La courbe en trait continu est une trace de corrélation croisée calculée entre une impulsion infrarouge de largeur totale à mi-hauteur 20 fs et une impulsion ultraviolette de largeur totale à mi-hauteur 100 fs. De façon générale, la durée des impulsions UV produites dans nos conditions expérimentales est de l'ordre de cent femtosecondes. En utilisant des cristaux non-linéaires de 100 μm d'épaisseur chacun, on peut obtenir une durée minimale de 55 fs à 290 nm [27, 65].

2.3 Détection différentielle synchrone

Nous avons utilisé des impulsions femtosecondes générées dans différentes parties du spectre (infrarouge, visible, ultraviolet) pour réaliser des expériences pompe-sonde dont le principe est décrit au §2.1. Expérimentalement, le retard τ entre les impulsions pompe et sonde est réglé par un coin de cube monté sur une platine de translation mécanique sur lequel se réfléchit un des faisceaux pompe ou sonde (Fig. 2.13). Le moteur pas à pas qui l'actionne permet une translation minimale de 0,125 μm correspondant à un retard entre pompe et sonde de 0,83 fs (la lumière faisant un aller-retour sur la platine). Le faisceau sonde est partiellement réfléchi, absorbé et transmis par l'échantillon. Il est séparé spatialement de la pompe en introduisant un léger angle entre les deux faisceaux. Une sélection spectrale au moyen de filtres colorés est réalisée lorsque pompe et sonde ont des couleurs différentes. Un détecteur (photodiode) mesure la transmission de la sonde et permet de suivre les modifications des propriétés optiques de l'échantillon induites par la pompe.

Lorsqu'avec une impulsion pompe très intense on excite très fortement un système métallique, la dynamique du retour à l'équilibre est fortement non-linéaire. Il faut donc pour accéder simplement aux propriétés intrinsèques du système le porter faiblement hors-équilibre : c'est le *régime de faible perturbation*. Cependant, une faible excitation du système entraîne un

niveau de signaux proportionnellement faible. Les niveaux de changement relatif de transmission et de réflexion attendus dans ce régime sont de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6}. Les fluctuations relatives de l'intensité des lasers utilisés étant bien plus importantes, il nous faut utiliser un système performant de rejection du bruit (Fig. 2.13).

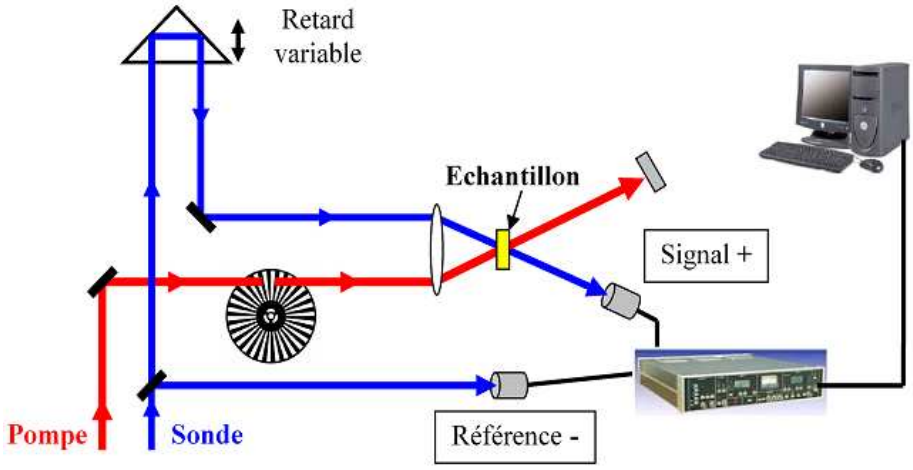


Fig. 2.13: *Dispositif pompe-sonde.*

Le premier niveau de ce système consiste en une *détection différentielle* : une partie du faisceau sonde est prélevée avant l'échantillon et constitue le faisceau de référence dont la puissance est mesurée et soustraite au signal. Le bruit du laser affectant de la même façon les deux faisceaux (référence et signal), on en élimine une grande partie en adaptant l'amplitude de la référence à celle du signal grâce à un potentiomètre. On arrive ainsi à diminuer le bruit d'environ un facteur 10.

Le deuxième niveau est constitué par une *détection synchrone*. Un modulateur mécanique module l'intensité du faisceau de pompe à une fréquence donnée ; le signal cherché est donc modulé à cette même fréquence et peut être démodulé en utilisant un amplificateur à détection synchrone. Le bruit du laser étant réparti sur de nombreuses fréquences, ce fort filtrage du signal autour d'une fréquence choisie permet d'éliminer le bruit situé dans d'autres domaines du spectre. La rejection du bruit basse fréquence est limitée par le temps d'intégration. De façon générale en physique, le densité spectrale de bruit suit une loi en $1/f$ [39]. Même si cette loi n'est pas fidèlement suivie pour un laser Ti : Saphir, nous avons intérêt à augmenter la fréquence de modulation afin de se placer dans une région du spectre où la densité spectrale de bruit est plus faible. Des fréquences de modulation de l'ordre du MHz nécessitent l'emploi de modulateurs acousto-optiques qui, du fait de l'épaisseur de matériau

traversée, rallongeraient les impulsions. Nous avons donc utilisé un modulateur mécanique haute-fréquence à 100 kHz constitué d'une roue percée de fentes de quelques centaines de micromètres de largeur et tournant à grande vitesse. En utilisant ce modulateur mécanique et une détection différentielle, le niveau du bruit atteint pour les mesures de changement relatif de transmission $\Delta T/T$ est de l'ordre de quelques 10^{-7}.

2.4 Les échantillons

Les études ont été réalisées sur des films polycristallins et des nanoparticules de métaux nobles (or et argent). Ces échantillons nous sont fournis par des équipes spécialistes des techniques de synthèse avec lesquelles nous avons développé des collaborations. Nous allons décrire dans un premier temps les différents types d'échantillons utilisés ainsi que les techniques de croissance. Nous évoquerons ensuite quelques techniques de caractérisation.

2.4.1 Les différents types d'échantillons utilisés : origine et technique de croissance

a) Principe de la synthèse de nanocristaux

Pour parvenir à former un ensemble de nanocristaux métalliques, il convient de se placer dans des conditions conduisant à la formation rapide de nanoparticules et à la limitation de leur interaction.

Une fois la synthèse réalisée, il faut empêcher l'agrégation des nanocristaux qui, en minimisant l'énergie de surface, aurait tendance à conduire à de plus grosses tailles thermodynamiquement plus stables. On y arrive par exemple en dispersant les nanoparticules au sein d'une matrice solide (verre, polymère,...) ou en les déposant sur un substrat. Il existe deux façons de stabiliser des nanoparticules en solution : la stabilisation par effet stérique ou électrostatique. La première s'obtient en greffant des molécules comportant une longue chaîne alkyle sur la surface des particules. Ces chaînes maintiennent, du fait de leur volume, les nanoparticules à une distance trop grande pour qu'elles puissent s'agréger. La deuxième méthode est de greffer des molécules polarisées qui, du fait de l'excés de charges qu'elles portent à leur extrémité libre, se repoussent par effet électrostatique.

On distingue généralement les techniques de synthèse de nanocristaux par voie physique de celles par voie chimique.

b) Les échantillons obtenus par voie physique

Les échantillons HOYA

Les échantillons fournis par *Hoya Corporation* (S. Omi et ses collaborateurs) et l'université de Nagoya (A. Nakamura et ses collaborateurs) au Japon comportent des particules d'Argent en faible concentration (10^{-4} en volume) dans une matrice de verre de composition (50 % BaO- 50 % P_2O_5). La technique utilisée pour leur croissance est la technique classique de fusion et traitement thermique [40]. L'argent est initialement ajouté aux constituants du verre sous forme d'oxyde Ag_2O avec un agent réducteur (SnO). Une fusion rapide (15 mn) à haute température (1200 °C) du mélange permet d'obtenir un verre homogène où l'argent se trouve sous forme ionique. Au cours d'un traitement thermique à plus faible température, s'effectue la réduction $2Ag^+ + Sn^{2+} \rightarrow 2Ag + Sn^{4+}$ et la nucléation. La température et la durée de cette deuxième opération permettent de contrôler la valeur moyenne et la dispersion de la taille des particules.

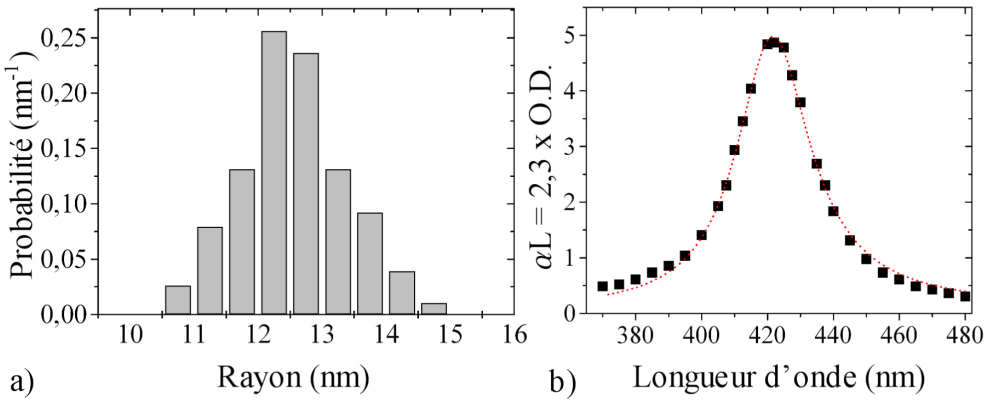


Fig. 2.14: *(a) Distribution en taille d'un échantillon de nanoparticules d'argent en matrice de verre obtenu par voie thermique. Le rayon moyen est 12,1 nm, l'écart type 6 % [40]. (b) Spectre d'absorption linéaire du même l'échantillon : les pointillés représentent un ajustement.*

Par cette méthode, on obtient des échantillons dopés par des particules dont le diamètre moyen est compris entre 2,2 et 30 nm. La dispersion en taille est très bonne, avec un écart quadratique moyen compris entre 5 et 10 % du rayon moyen. L'épaisseur de ces échantillons est de 10 à 15 μm et la fraction volumique de métal p de l'ordre de 10^{-4}. La figure 2.14 présente la distribution en taille et le spectre d'absorption d'un de ces échantillons. La figure 2.15 est un exemple de micrographie TEM d'un échantillon de nanoparticules d'argent obtenues par cette méthode.

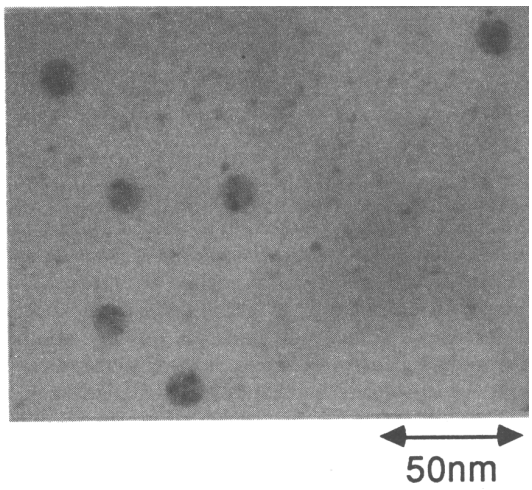


FIG. 2.15: *Micrographie TEM d'un échantillon de nanoparticules d'argent fourni par Hoya [40].*

Les échantillons du LASIM

Les échantillons fabriqués par le *Laboratoire de Spectroscopie Ionique et Moléculaire* (M. Broyer, M. Gaudry, E. Cottancin et M. Pellarin) et le *Département de Physique des Matériaux* (B. Prével), de l'Université de Lyon I, sont obtenus par co-déposition des agrégats et de la matrice sur un substrat de Suprasil (Silice polie) [41, 42, 43]. Le métal est évaporé par focalisation d'un faisceau laser sur un barreau d'or ou d'argent et la condensation s'effectue dans une atmosphère de gaz rare dont la température et la pression déterminent la taille moyenne des particules et leur distribution. A la sortie de l'enceinte, ce gaz joue le rôle de gaz porteur et permet d'obtenir un jet directionnel d'agrégats. Si l'énergie par agrégat est suffisamment faible, le dépôt sur le substrat se fait sans destruction et les agrégats obtenus dans la phase de condensation seront récupérés tels quels sur le substrat (méthode LECBD, *Low Energy Cluster Beam Deposition*). La matrice (Al_2O_3 ou MgF_2) pour les échantillons utilisés est évaporée par bombardement d'une cible à l'aide d'un faisceau d'électrons et est déposée simultanément aux agrégats. Cette méthode fournit des échantillons dont la matrice est le plus souvent poreuse, ce qui introduit une dispersion inhomogène des caractéristiques optiques. Cette méthode d'évaporation et de condensation ne permet pas de produire des agrégats de grande taille : les diamètres moyens sont compris entre 2 et 6 nm avec une dispersion en taille de l'ordre de 30 %. Un montage permettant le tri en masse des agrégats produits et donc une dispersion en taille nettement réduite est en cours de réalisation.

Les échantillons de l'ICMCB

Ces échantillons, qui nous sont fournis par Mona Treguer-Delapierre (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux), sont obtenus pour les plus petits d'entre eux par radiolyse [49]. Le principe consiste en l'irradiation d'une solution d'ions métalliques dans un solvant polaire en présence d'agents tensioactifs permettant de limiter l'agrégation. Dans le cas d'une solution aqueuse, l'irradiation par un rayonnement très énergétique provoque l'excitation et l'ionisation des molécules du solvant. Les molécules ionisées ou excitées formées subissent diverses réactions de dissociation qui conduisent à la formation de radicaux libres. A l'échelle de quelques nanosecondes, des électrons solvatés, des radicaux $H^\bullet$ et $OH^\bullet$ et des molécules H_2 et H_2O_2 sont formées. Les électrons et les radicaux $H^\bullet$ sont des espèces réductrices. Ils réagissent avec les ions métalliques pour former des atomes de métal. Ceux-ci coalescent pour former des agrégats métalliques. La synthèse par radiolyse permet de contrôler la vitesse de production des espèces réductrices grâce au choix du débit de dose et ainsi la taille finale des agrégats métalliques formées. Les agrégats formées sont plus petits avec des sources de rayonnement délivrant des débits de dose extrêmement élevées. Deux sources d'irradiation distinctes ont été utilisées pour élaborer des nanoparticules d'argent dans ce travail : les nanoparticules de diamètre compris entre 3 et 5 nanomètres ont été synthétisées en utilisant une source au Cs^{137} de 3000 Ci de l'Université Bordeaux II (débit de dose 1,8 kGy/h). Les nanoparticules les plus petites ($D < 3$ nm) ont nécéssité l'utilisation d'un faisceau d'électrons accélérés disponible auprés de l'Aérospatiale (St Médard en Jalles). L'accélérateur délivre des électrons très énergétiques (10 MeV) dans un train d'impulsions avec un débit de dose de 7 MGy/h.

c) Les échantillons obtenus par voie chimique

Les échantillons du LM2N

Nous avons également réalisé des études sur des échantillons fournis par le *Laboratoire des Matériaux Mésoscopiques et Nanométriques, LM2N* (M. P. Pileni et Y. Lalatonne) de l'Université Paris VI. Les nanoparticules sont obtenues par voie chimique et sont disponibles en *solution aqueuse* accompagnées d'un tensio-actif pour les stabiliser et empêcher leur agrégation, en *solution organique* (isooctane ou hexane), en matrice de polymère PMMA (polyméthylméthacrylate), ou déposées sur un substrat de verre ou de saphir. La surface des particules est recouverte de molécules organiques (thiols), le plus souvent des dodecanethiols

(une chaîne alkyle de douze carbones et un atome de soufre) qui assurent leur solubilité et leur protection contre l'oxydation. Cette voie de synthèse chimique est réalisée dans des suspensions de micelles d'Ag AOT (Argent bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate) qui servent de microréacteurs [44]. Les nanoparticules métalliques obtenues ont une forte dispersion en taille de l'ordre de 45 % avec des tailles moyennes de 8 à 10 nm de diamètre. Après addition des thiols, on extrait les particules. Il est alors possible d'effectuer une précipitation sélective des plus grosses d'entre elles dans un solvant de type pyridine. Ce précipité est aisément redispersé dans l'hexane. En répetant l'opération, on obtient finalement des diamètres compris entre 4 et 12 nm avec une dispersion de 10 %. Ces techniques, très souples, sont très intéressantes car elles laissent entrevoir des synthèses à caractère industriel. De plus, lors de l'évaporation des solutions colloidales sur un substrat, il est possible de réaliser la croissance de super réseaux de nanoparticules, c'est-à-dire d'ensembles de particules organisées spontanément dans des structures régulières bi ou tri-dimensionnelles [44, 45].

La position et la largeur de la RPS sont dans ce cas très fortement influencées par la présence des thiols à la surface des particules. La largeur (Fig. 2.18), beaucoup plus importante que celle estimée à partir d'un modèle théorique tenant compte des interactions électrons/surface (Chap. 1), a été attribuée à un effet d'amortissement " chimique " [47, 48]. Ce modèle fait intervenir l'environnement dans les interactions électrons/surfaces en introduisant une interpénétration des fonctions d'onde électroniques du métal et des orbitales des molécules proches de la surface. L'amortissement supplémentaire est alors expliqué par un piégeage transitoire des électrons par les molécules du milieu environnant.

Les échantillons de l'ICMCB

Des échantillons constitués de nanoparticules d'or et d'argent de diamètres supérieurs à 5 nm ont été synthétisés à l'ICMCB par Mona Treguer-Delapierre par les méthodes de Turkevich et Creigthon respectivement [51, 50]. Le principe consiste en la réduction des ions métalliques par un sel dissout (citrate, borohydrure de sodium) en présence d'un agent stabilisant. Celle-ci suit en général le protocole suivant : un électrolyte contenant des ions métalliques est obtenu après dissolution d'un sel en solution aqueuse (comme $HAuCl_4$ pour l'or, $AgNO_3$ pour l'argent), jusqu'à une concentration de saturation bien définie. Ces ions sont ensuite réduits par un agent chimique réducteur (par exemple du citrate de sodium pour l'or), avant de coalescer au cours de leur diffusion dans le liquide. La croissance des nanoparticules et la forme finale d'équilibre sont très sensibles à la "force" de l'agent réducteur ou la vitesse

de diffusion (et donc la température). L'agent réducteur peut dans certains cas contribuer à la stabilisation des agrégats.

Les échantillons commerciaux Sigma

Ces échantillons d'or ont été synthétisés par une méthode Turkevitch modifiée où l'agent stabilisant est l'acide tannique [46]. Le diamètre de ces particules est de 5, 10 ou 20 nm et leur dispersion en taille est de 10 %.

2.4.2 Techniques de caractérisation des agrégats métalliques

a) La microscopie électronique à transmission (TEM)

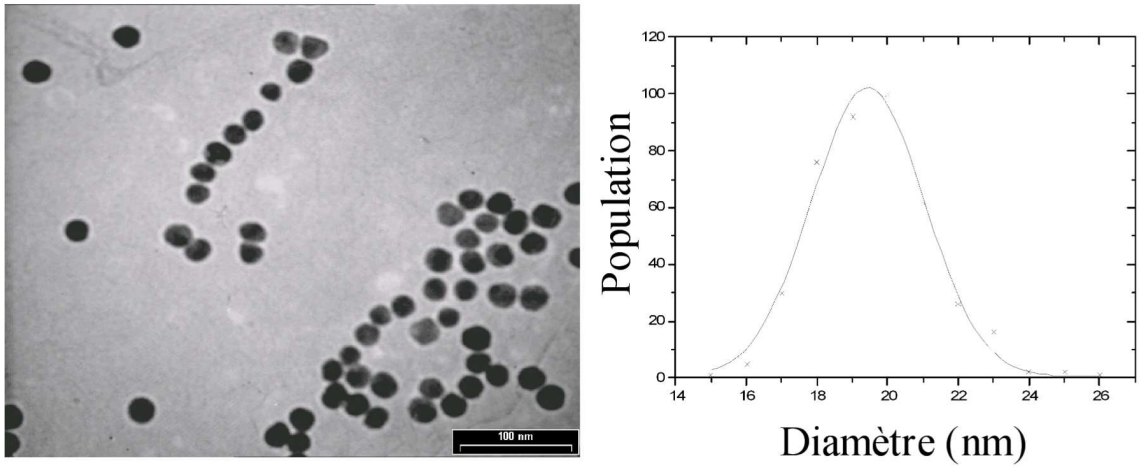


Fig. 2.16: *Micrographie TEM d'un échantillon de nanoparticules d'argent et distribution en taille de l'échantillon.*

La microscopie électronique à transmission est un des outils de caractérisation les plus utilisés. La solution colloïdale étudiée est préalablement diluée avec de l'eau ultrapure. Une goutte est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe (diamètre de 3 mm, épaisseur de 10 à 30 nanomètres). Un faisceau d'électrons accélérés est envoyé sur ce dépôt. Deux modes de fonctionnement sont possibles. En mode image (champ clair), les points d'un cliché sont d'autant plus clairs que la zone correspondante diffuse moins les électrons. On obtient donc une image des agrégats. Après décompte des particules et de leur taille, on peut évaluer la taille moyenne des agrégats et la dispersion autour de cette valeur moyenne (Fig. 2.16).

En mode diffraction, on observe une image agrandie du réseau réciproque ce qui permet de remonter à la structure cristallographique de l'agrégat et de vérifier que l'on obtient de l'or ou de l'argent cristallin cfc.

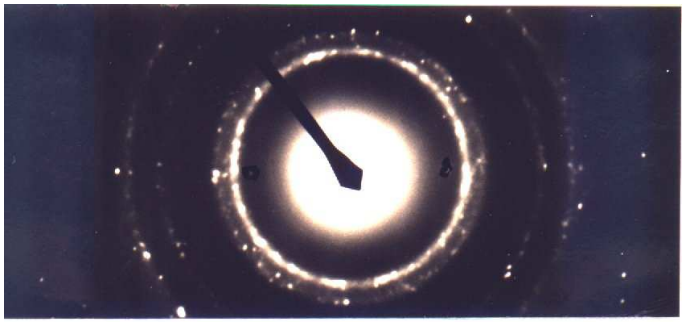


Fig. 2.17: *Cliché de diffraction électronique de nanoparticules d'argent.*

Certains de nos échantillons ont été caractérisés grâce au TEM du Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse de l'Université de Bordeaux I dont la résolution est de 2 nanomètres.

b) La spectrophotométrie UV-Visible

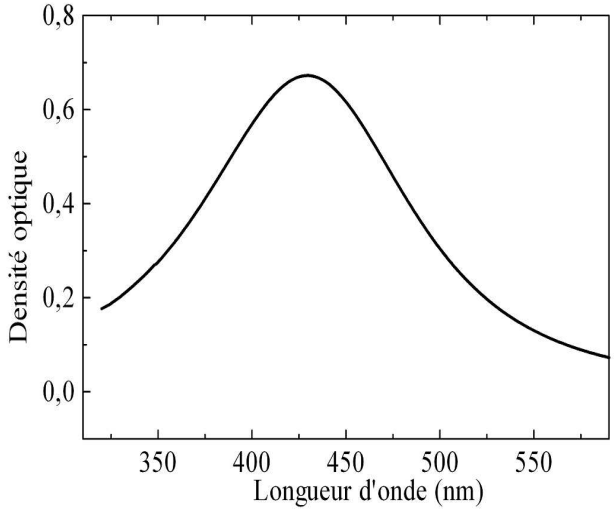


Fig. 2.18: *Spectre d'absorption d'une suspension organique colloïdale de nanoparticules d'argent protégées par des thiols ($D = 4,8$ nm) (§2.4.1).*

Nous avons également caractérisé nos échantillons au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible Varian permettant d'obtenir le spectre d'absorption et ainsi avoir accès aux propriétés optiques à l'équilibre des échantillons que nous allons porter hors équilibre.

Les spectres obtenus nous permettent d'accédér à la position de la résonance plasmon de surface, d'évaluer la taille des nanoparticules, de détecter une éventuelle oxydation,... La figure 2.18 présente le spectre d'absorption d'une solution colloïdale de nanoparticules d'argent protégées par des thiols.

Chapitre 3

Interaction électrons-réseau dans les nanoparticules métalliques

L'étude de la dynamique hors-équilibre des électrons d'un milieu dense (métal, semiconducteur, supraconducteur, etc...) est un domaine de recherche extrêmement actif car elle permet d'accéder à leurs paramètres d'interaction. Dans un métal, l'absorption sélective d'une impulsion laser par les électrons de conduction permet d'initier cette dynamique. Du fait de la valeur modeste de la capacité calorifique électronique par rapport à celle du réseau, une forte augmentation de la température des électrons est induite par rapport à celle du système électrons-réseau lorsqu'un quasi-équilibre sera rétabli. Plusieurs processus élementaires vont participer au retour à l'équilibre thermique du système et sont impliqués dans de nombreux phénomènes en physique de la matière condensée. Les collisions électrons-électrons permettent la thermalisation interne du gaz d'électrons sur une échelle de temps de l'ordre de la centaine de femtosecondes[1] [27, 56, 57, 58]. Toutefois, ces collisions étant élastiques, leur résultat net n'est qu'une redistribution de l'énergie électronique. Ce sont les collisions entre les électrons et les modes de vibration du réseau qui vont entraîner une diminution de l'énergie moyenne du gaz d'électrons et la thermalisation électrons-réseau.

L'étude de la thermalisation électronique interne dans les nanoparticules métalliques a permis de mettre en évidence une accélération du temps de thermalisation avec la réduction de taille [62]. L'effet de cette réduction de taille sur les échanges d'énergie électrons-réseaux a fait l'objet de nombreuses études expérimentales sur les métaux nobles [63, 78, 79, 80, 81], l'étain [84], le gallium [85]. Cependant, les résultats ne permettent pas de conclure clairement :

[1] 350 fs pour l'argent et 500 fs pour l'or [58, 27].

certaines publications concluent à une accélération de ces échanges lorsque la taille diminue [80, 81, 84, 85], alors que d'autres concluent à une absence de variation jusqu'à des rayons de 1 nm [59, 63, 83], ou même à un ralentissement [78]. Des dynamiques différentes ont été mises en évidence par plusieurs auteurs en fonction de la matrice environnante [60, 61, 80]. La quasi-totalité de ces expériences ont été réalisées en régime de forte perturbation avec des systèmes femtosecondes amplifiés, les dépendances en fonction de l'intensité de pompe ayant été utilisées pour extrapoler le couplage effectif [59, 63]. Nous avons réalisé une étude systématique du couplage électrons-réseau dans des nanoparticules d'argent et d'or dispersées dans différents environnements en régime de faible perturbation, dans lequel une détermination directe du temps caractéristique du transfert d'énergie est possible.

3.1 Etude optique femtoseconde de la dynamique électrons-phonons

Dans un premier temps, nous allons discuter la configuration expérimentale qui nous permet d'accéder à la dynamique des échanges d'énergie électrons-réseau avec un dispositif pompe-sonde femtoseconde.

3.1.1 Changement de constante diélectrique mesuré hors résonance avec les transitions interbandes

Les changements des propriétés optiques d'un film ou d'un matériau composite métallique mesurés aux temps courts (quelques ps) par une technique pompe-sonde femtoseconde, sont essentiellement reliées à la réponse électronique et donc décroissent avec l'excès d'énergie (ou de façon équivalente avec la température lorsqu'elle est définie) du gaz d'électrons. La décroissance des signaux mesurés (changement de transmission $\Delta T/T$ ou de réflexion $\Delta R/R$) contient donc des informations sur le transfert d'énergie des électrons vers le réseaux. Lorsque la sonde est en résonance avec les transitions interbandes (dans l'ultraviolet), le temps de montée du signal reflète la thermalisation interne du gaz d'électrons [58]. Il est de plusieurs centaines de femtosecondes et masque ou influence la décroissance du signal due aux pertes d'énergie vers le réseau jusqu'à des retards de l'ordre de la picoseconde (Fig. 3.1). Seul le signal aux temps longs, avec un rapport signal sur bruit à priori plus faible, est alors

utile pour étudier la dynamique électrons-réseau, limitant la précision des mesures. De plus, les informations concernant cette dynamique pour une distribution électronique athermale sont perdues. Les transferts d'énergie électrons-réseau peuvent être étudiés sélectivement en utilisant une sonde hors résonance avec les transitions interbandes.

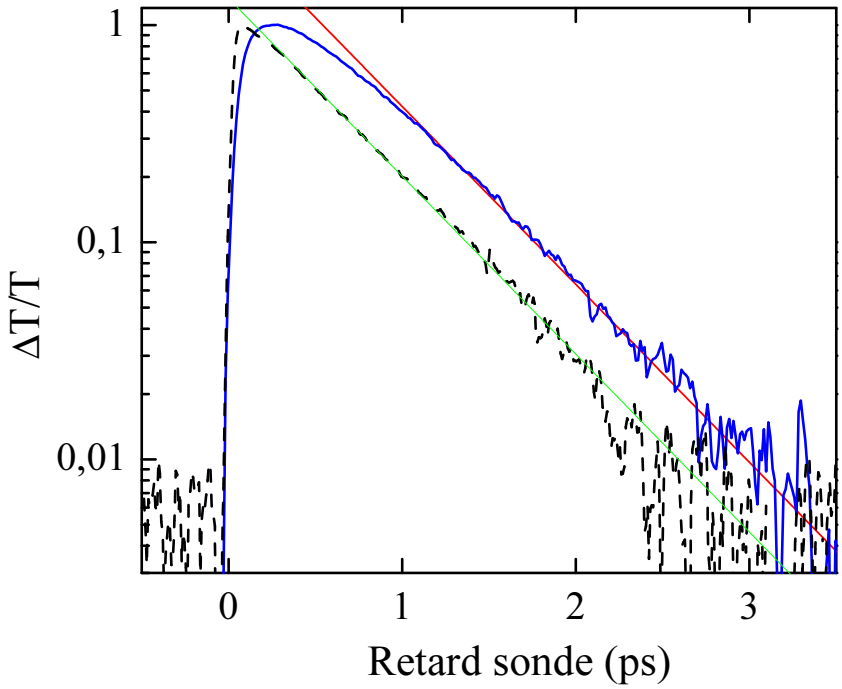


Fig. 3.1: *Changement de transmission (échelle logarithmique) dans des nanoparticules d'argent de 3,2 nm de diamètre dispersées dans une matrice d'alumine poreuse pour une impulsion de pompe dans l'infrarouge et une impulsion de sonde en résonance avec les transitions interbandes (trait plein) ou hors résonance (pointillés).*

Dans nos expériences pompe-sonde, le signal détecté est relié aux changements de la constante diélectrique du milieu étudié (Chap. 1, Eq. 1.59). La constante diélectrique complexe d'un métal se compose d'une partie due aux transitions interbandes et d'une partie intrabande décrite par le modèle de Drude (Chap. 1, §1.4.2). Elle s'écrit :

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1^{ib}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2+\gamma^2}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2^{ib}(\omega) + \frac{\gamma\,\omega_p^2}{\omega(\omega^2+\gamma^2)} \qquad (3.1)$$

Lorsque le gaz d'électrons est excité par l'impulsion laser de pompe, ces deux contributions sont modifiées. Examinons tout d'abord les changements des termes interbandes pour une

fréquence sonde hors résonance avec les transitions interbandes ($\omega_s << \Omega_{ib}$). Dans cette configuration, la structure de bande peut être bien décrite par le modèle parabolique (§1.6.3).

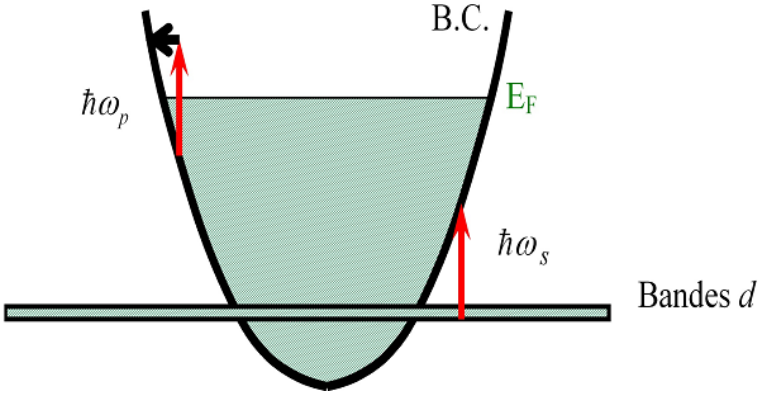


FIG. 3.2: *Structure de bandes schématique des métaux nobles avec un modèle parabolique pour la bande de conduction et des bandes d non-dispersées. $\hbar\omega_p$ et $\hbar\omega_s$ sont les énergies des photons de pompe et de sonde pour une excitation et un sondage hors résonance.*

Le changement de la partie imaginaire de la contribution interbande à la constante diélectrique est alors donné par (Eq. 1.54) :

$$\Delta\varepsilon_2^{ib}(\omega_s) \propto -\frac{\sqrt{\hbar\omega_s + E_F - \hbar\Omega_{ib}}}{\omega_s^2}\,\Delta f(\hbar\omega_s + E_F - \hbar\Omega_{ib}) \tag{3.2}$$

Pour une fréquence de sonde vérifiant la condition $\omega_p + \omega_s < \Omega_{ib}$, le nombre d'occupation des états de la bande de conduction accessibles à partir des bandes d n'est pas modifié par la pompe. Le changement $\Delta\varepsilon_2^{ib}(\omega_s)$ est alors nul contrairement à $\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s)$ qui dépend des changements de $\Delta\varepsilon_2^{ib}(\omega)$ sur l'ensemble du spectre, y compris aux fréquences affectées par le changement de distribution. En utilisant les relations de Kramers-Krönig (1.55), on obtient :

$$\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s) \propto -\int \frac{\sqrt{E'}\,[f(E') - f_o(E')]}{(E' - E_F + \hbar\Omega_{ib})\,[(E' - E_F + \hbar\Omega_{ib})^2 - (\hbar\omega_s)^2]}\,dE' \tag{3.3}$$

où la sommation sur les fréquences a été remplacée par une sommation sur les énergies finales.

En dehors des tout premiers instants (quelques dizaines de femtosecondes), où la distribution est très fortement athermale et où $\Delta f = f(E) - f_o(E)$ prend des valeurs non nulles sur une grande plage de valeurs, le changement de nombre d'occupation est localisé autour de l'énergie de Fermi. On peut alors développer l'expression (3.3) en supposant : $(\hbar\omega_s)^2 << (\hbar\Omega_{ib})^2 \approx (E' - E_F + \hbar\Omega_{ib})^2$ et $(E' - E_F)/\hbar\Omega_{ib} << 1$, on obtient :

$$\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s) \propto -\int \frac{\sqrt{E'}\,[f(E') - f_o(E')]}{\hbar\Omega_{ib}\,((E' - E_F)/\hbar\Omega_{ib} + 1)\,(\hbar\Omega_{ib})^2}\,dE' \tag{3.4}$$

La conservation du nombre d'électrons permet d'écrire :

$$\int \sqrt{E'}\,\Delta f(E')\,dE' = 0 \tag{3.5}$$

Ce qui donne :

$$\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s) \propto \int E'\sqrt{E'}\,[f(E') - f_o(E')]\;dE' \tag{3.6}$$

ou de façon équivalente

$$\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s) \propto \Delta u_e \tag{3.7}$$

Hors résonance, le changement de la partie réelle interbande de la constante diélectrique est donc proportionnel à l'excès d'énergie Δu_e du gaz d'électrons et indépendant de sa distribution. L'évolution temporelle de $\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s)$ va donc refléter les pertes d'énergie vers le réseau.

3.1.2 Suivi optique de la thermalisation du gaz d'électrons avec le réseau

a) Cas d'un milieu métallique massif

L'analyse précédente montre que $\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s)$ est proportionnel à l'excès d'énergie Δu_e stockée dans le gaz d'électrons. Il faut donc avoir expérimentalement accès à cette grandeur pour suivre la dynamique de la thermalisation électrons-réseau.

Dans les films métalliques, on peut déduire $\Delta\varepsilon_1(\omega_s)$ de mesures simultanées de changements de transmission et de réflexion. Pour des conditions de sonde hors résonance, la contribution de la partie intrabande au changement de la partie réelle de la constante diélectrique est négligeable par rapport à la partie interbande [65]. Ceci peut être démontré expérimentalement en mesurant à la fois $\Delta\varepsilon_1(\omega_s)$ et $\Delta\varepsilon_2(\omega_s)$. La contribution interbande à ce dernier est nulle et $\Delta\varepsilon_2(\omega_s)$ correspond uniquement à la partie intrabande, c'est-à-dire au changement du taux de collision électronique $\Delta\gamma$. En utilisant (3.1), on obtient :

$$\Delta\varepsilon_1^{\text{intra}} \approx \frac{2\gamma}{\omega}\,\Delta\varepsilon_2^{\text{intra}} << \Delta\varepsilon_2^{\text{intra}} \tag{3.8}$$

Expérimentalement, $\Delta\varepsilon_1(\omega_s)$ et $\Delta\varepsilon_2(\omega_s)$ sont comparables, ce qui prouve que la contribution intrabande à $\Delta\varepsilon_1(\omega_s)$ est négligeable. Il s'ensuit que $\Delta\varepsilon_1(\omega_s) \approx \Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s)$: il est donc possible de suivre l'évolution de $\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s)$ reflétant la thermalisation électrons-réseau.

b) Cas des nanoparticules de métaux nobles

De telles mesures ne peuvent pas être réalisées dans les nanoparticules car le changement de réflectivité du milieu composite est très faible (du second ordre en la fraction volumique de métal p). Le changement de transmission est proportionnel au changement de son absorption relié à la fois à $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$ des nanoparticules (Chap. 1, §1.59). Il est alors intéressant d'utiliser l'exaltation de la réponse non-linéaire au voisinage de la résonance plasmon de surface pour sonder le système hors résonance avec les transitions interbandes. Le signal mesuré est alors relié à la dynamique de la résonance plasmon de surface. Dans le cas de l'argent, cette dernière peut être décrite par sa position Ω_R et sa largeur Γ. Le changement d'absorption peut alors être relié aux changements de sa fréquence $\Delta\Omega_R$ et sa largeur $\Delta\Gamma$.

La fréquence Ω_R, étant reliée à ε_1^{ib} par la relation :

$$\Omega_R = \frac{\omega_P}{\sqrt{\varepsilon_1^{ib}(\Omega_R) + 2\varepsilon_m}} \tag{3.9}$$

son changement est relié à celui de ε_1^{ib} par :

$$\varepsilon_1^{ib}(\Omega_R + \Delta\Omega_R, f_o + \Delta f) + 2\varepsilon_m = \frac{\omega_P^2}{(\Omega_R + \Delta\Omega_R)^2} \tag{3.10}$$

Pour de faibles perturbations, on peut différencier l'expression précédente, en faisant apparaître :

- le changement de ε_1^{ib} dû au glissement de fréquence $\left.\frac{\partial\varepsilon_1^{ib}}{\partial\omega}\right|_{\Omega_R} . \Delta\Omega_R$
- celui dû aux modifications de la distribution électronique, noté $\Delta\varepsilon_1^{ib}$.

On déduit alors :

$$\Delta\Omega_R = -\frac{\frac{\Omega_R^3}{2\,\omega_P^2}\,\Delta\varepsilon_1^{ib}}{1 + \frac{\Omega_R^3}{2\,\omega_P^2}\left(\frac{\partial\varepsilon_1^{ib}}{\partial\omega}\right)_{\Omega_R}} \tag{3.11}$$

Le déplacement $\Delta\Omega_R$ de la RPS est donc proportionnel à $\Delta\varepsilon_1^{ib}$ lui-même proportionnel à l'excès d'énergie Δu_e stockée dans le gaz d'électrons et décroît avec la constante électrons-phonons [27, 64].

L'élargissement $\Delta\Gamma$ est lié à la partie intrabande de $\Delta\varepsilon_2$, c'est-à-dire à l'augmentation du taux de collisions électroniques pour des temps supérieurs à 50 fs [27, 64] (dans les instants précédents, la contribution interbande transitoire à $\Delta\varepsilon_2$ n'est pas négligeable [65]). Pour une faible perturbation, les différents processus conduisent à une augmentation de ce taux de collision proportionnelle à ΔT_e et donc à l'excés d'énergie électronique Δu_e.

Expérimentalement, il est possible en réalisant des mesures en fonction de la fréquence de sonde au voisinage de Ω_R, d'extraire $\Delta\Omega_R$ et $\Delta\Gamma$ et d'en déduire leur dynamique. Il a ainsi été montré que $\Delta\Omega_R$, $\Delta\Gamma$ et le changement de transmission $\Delta T/T$ décroissent avec la même constante de temps électrons-phonons pour des retards supérieurs à environ 200 fs [27, 64].

C'est cette configuration de sonde, hors-résonance avec les transitions interbandes mais à la résonance plasmon de surface, que nous utiliserons pour étudier les nanoparticules d'argent. Dans le cas de nanoparticules d'or, la RPS étant très proche des transitions interbandes, une sonde dans l'infrarouge sera utilisée.

3.2 Transfert d'énergie électrons-réseau dans les milieux métalliques

3.2.1 Température équivalente d'excitation

La distribution électronique dans les premières centaines de femtosecondes suivant l'absorption d'une impulsion laser est très différente d'une distribution de Fermi-Dirac. Ce n'est qu'après environ 500 fs que la thermalisation interne du gaz d'électrons est achevée et qu'il est possible de définir une température électronique T_e pour le gaz d'électrons [27].

Toutefois, afin de pouvoir quantifier l'excitation du gaz d'électrons induite par l'absorption de l'impulsion pompe, on définit une température équivalente d'excitation à partir de l'énergie $\Delta u_e(t=0)$ totale injectée par l'impulsion pompe par :

$$\Delta u_e = \frac{1}{2}\,\gamma\,(T_{exc}^2 - T_o^2) \tag{3.12}$$

T_o étant la température du système avant absorption de l'impulsion pompe. γ est le coefficient de proportionnalité entre la capacité calorifique par unité de volume du gaz d'électrons et la température électronique T_e (Eq. 1.5) :

$$C_e = \gamma\, T_e \tag{3.13}$$

γ vaut 65 J.m^{-3}.K^{-2} pour l'argent (66 J.m^{-3}.K^{-2} pour l'or) [1].

ΔT_{exc} est donc l'élévation de température d'un gaz d'électrons thermalisés ayant gagné l'énergie Δu_e. La valeur modeste de la capacité électronique C_e fait qu'il est facile d'induire une très grande élevation de température dans un milieu métallique. Dans nos expériences, ΔT_{exc} sera typiquement de l'ordre de 100 K. Les collisions électrons-phonons vont permettre

le transfert d'énergie des électrons vers le réseau. La capacité thermique du réseau à température ambiante valant environ 120 fois celle du gaz d'électrons (d'après la loi de Dulong et Petit $c_L = 2,4.10^6$ J.m^{-3}.K^{-1}), l'élévation de température finale du système électrons+réseau thermalisé est faible, de l'ordre de 1 K.

S'il est pratique de définir une température équivalente d'excitation pour quantifier l'énergie absorbée par le gaz d'électrons, le caractère athermal de la distribution électronique aux temps courts modifie la cinétique des échanges d'énergie. Après une brève discussion de cet effet, nous nous intéresserons plus en détail au transfert d'énergie électrons-réseau en régime quasi-thermalisé. Nous verrons que des températures d'excitation élevées entraînent une modification de la dynamique de ces échanges. Nous nous intéresserons ensuite à l'impact du confinement sur la dynamique de l'interaction électrons-réseau en régime de faible perturbation.

3.2.2 Transfert d'énergie électrons-réseau aux temps courts

La figure 3.3 représente l'évolution temporelle du changement de partie réelle de la constante diélectrique mesurée hors résonance dans un film d'argent après soustraction de la valeur aux temps longs $(\Delta\varepsilon_1)_{\text{éq}}$ [66]. Elle est donc directement proportionnelle à l'excès d'énergie du gaz d'électrons (§3.1.2). La partie initiale de la décroissance montre clairement un comportement non exponentiel, avec une pente qui augmente au cours du temps, pour devenir constante après environ 700 fs. La décroissance est alors exponentielle avec une constante de temps $\tau_{e-ph} = 900$ fs.

Cette accélération peut être expliquée à partir d'un modèle simple [57, 66, 67]. Pendant le processus d'excitation, un nombre très faible de porteurs (par rapport au nombre total d'électrons de conduction) acquiert un grand excès d'énergie par rapport à l'énergie thermique et à l'énergie des phonons. De façon très simplifiée, on peut séparer le gaz d'électrons en une partie non perturbée (mer de Fermi) et une partie athermale. En première approximation, seuls les électrons hors équilibre peuvent perdre leur énergie par émission de phonons avec une vitesse sensiblement identique pour tous les électrons. Le taux total de perte d'énergie vers le réseau est alors le taux moyen par électron multiplié par le nombre d'électrons qui peuvent émettre. Ce nombre est modifié par les collisions entre électrons : un électron de haute énergie interagit avec un électron de la mer de Fermi et les deux électrons, après collision, se retrouvent hors équilibre avec un excès d'énergie suffisamment grand pour pouvoir

émettre des phonons. Le taux total de perte d'énergie électronique augmente donc au cours du temps, avec le nombre d'électrons hors équilibre [66, 68].

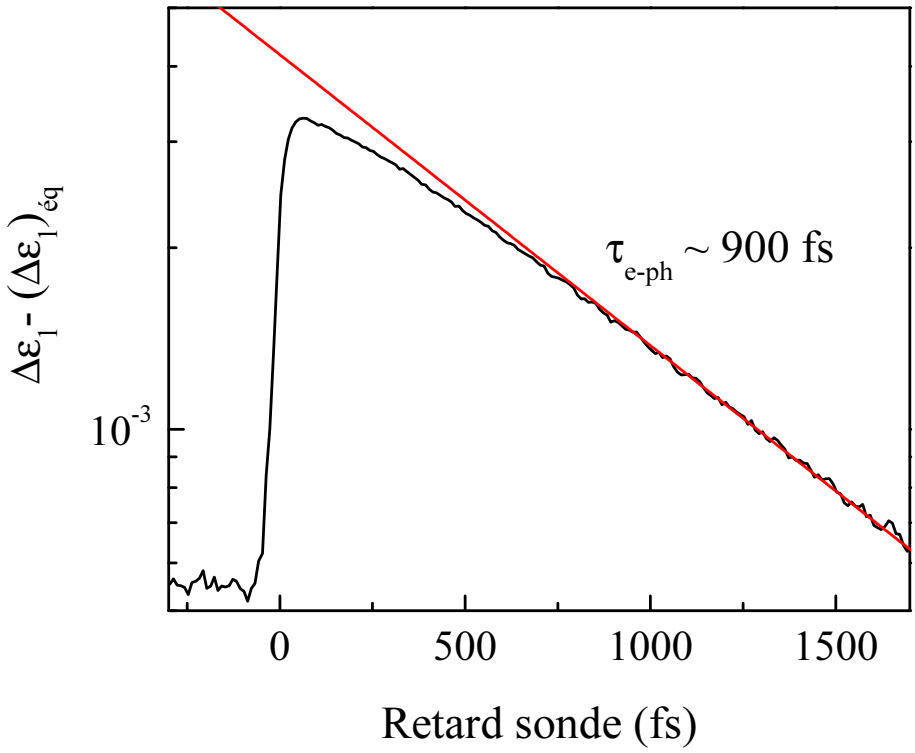


Fig. 3.3: *Changement de la partie réelle de la constante diélectrique dans un film d'Ag de 23 nm d'épaisseur, $\Delta\varepsilon_1 - (\Delta\varepsilon_1)_{éq}$, sur échelle logarithmique. La ligne pointillée correspond à une décroissance exponentielle avec une constante de temps $\tau_{e-ph} = 900$ fs [66].*

Lorsqu'on approche de la thermalisation interne, on ne peut plus utiliser cette image simple et un taux constant est atteint. Celui-ci correspond à un *comportement collectif du gaz d'électrons* en interaction avec le réseau et est décrit par le *modèle à deux températures*. C'est cette transition entre un comportement individuel et un comportement collectif qui est responsable du comportement non exponentiel aux temps courts.

La figure 3.4 montre la différence entre les distributions électroniques consécutives à l'absorption d'une impulsion laser d'énergie Δu_e et celle d'un gaz d'électrons thermalisé à la température T_{exc}. Supposer une distribution thermalisée induit une surestimation du nombre d'électrons hors-équilibre et donc une surévaluation du taux de transfert d'énergie électrons-réseau.

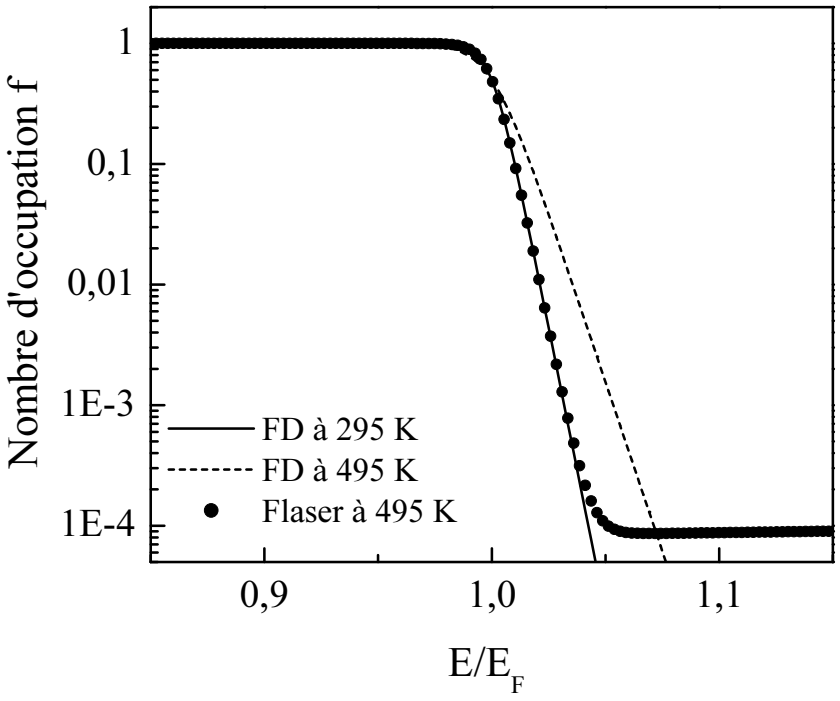


Fig. 3.4: *Distribution électronique thermalisée à 295 K (trait continu). Distribution consécutive à l'absorption d'une impulsion laser ($\hbar\omega_p = 1{,}5$ eV) (pointillés) et correspondant à une situation thermalisée où le gain d'énergie du gaz d'électrons est le même (tirets). ΔT_{exc} vaut 200 K.*

3.2.3 Le modèle à deux températures

Après thermalisation interne du gaz d'électrons, les échanges d'énergie électrons-réseaux dans un milieu métallique peuvent être décrits par le *modèle à deux température*. Ce modèle suppose que les interactions anharmoniques entre modes de vibration du réseau maintiennent ce dernier en équilibre thermique à une température T_L et que le gaz d'électrons est, de son côté, maintenu en équilibre thermique à une température $T_e > T_L$ par des collisions électrons-électrons supposées suffisamment rapides. L'évolution temporelle des températures du gaz d'électrons et du réseau est alors donnée par deux équations couplées qui découlent de l'équation de Boltzmann [69, 70, 71] :

$$\begin{aligned} C_e \frac{dT_e}{dt} &= -H(T_e, T_L) + p(t) \\ C_L \frac{dT_L}{dt} &= +H(T_e, T_L) \end{aligned} \tag{3.14}$$

où H représente les échanges d'énergie entre les électrons et le réseau et $p(t)$ l'excitation sélective des électrons par l'impulsion de pompe. L'effet de l'impulsion laser étant de porter le gaz d'électrons à une température initiale $T_{exc} > T_L$ en laissant le réseau non-perturbé, on

remplace $p(t)$ par la condition initiale : $T_e(t=0) = T_{exc}$. On suppose une excitation uniforme sur toute la tache focale de l'impulsion pompe et les phénomènes de diffusion thermique hors de cette zone sont négligés sur une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde.

Pour des températures T_e et T_L grandes devant Θ_D, l'équation d'évolution de la température électronique devient :

$$\frac{du_e}{dt} = C_e \frac{dT_e}{dt} = -H(T_e, T_L) = -G\,(T_e - T_L) \tag{3.15}$$

où G est la constante de couplage électrons-phonons habituellement utilisée dans les études femtosecondes [57].

Il est possible de calculer G dans le cas d'un *milieu métallique massif* en fonction des composantes de Fourier de l'interaction électrons-phonons $M(\vec{q})$. En supposant une bande de conduction de dispersion parabolique et en adoptant le modèle de Debye pour les phonons, on obtient [74] :

$$G = \frac{m^2 V k_B}{2\pi^3 \hbar^4}\, v_s \int_0^{q_D} q^2 |M(q)|^2 dq \tag{3.16}$$

m est la masse effective des électrons, V le volume du système considéré, v_s la vitesse du son introduite dans le modèle de Debye et q_D le vecteur d'onde de Debye.

Les interactions entre électrons et phonons acoustiques dans les métaux nobles peuvent, en première approximation, être décrites par un potentiel de déformation acoustique. L'élément de matrice d'interaction est obtenu en remplaçant l'hamiltonien d'interaction électrons-phonons par le développement à l'ordre un en q du déplacement énergétique de la bande de conduction dû à un mode de vibration de vecteur d'onde $\vec{q}$. $|M(q)|^2$ s'exprime comme [73, 75].

$$|M(q)|^2 = \frac{\hbar^2\, \Xi^2\, q^2}{2\rho V \hbar \omega_q} \tag{3.17}$$

Cette expression n'est à priori valable que pour des valeurs de q faibles devant le vecteur d'onde de Fermi k_F. L'ordre de grandeur du potentiel de déformation peut être obtenu en considérant l'énergie du gaz d'électrons libres et sa variation avec le volume : à partir du module de rigidité, on obtient $\Xi_{théor} \approx 2/3\, E_F$ [1]. Les résultats expérimentaux obtenus sur la thermalisation électronique interne dans les films d'argent sont mieux reproduits en prenant $\Xi_{exp} \approx 0,8\, \Xi_{théor}$ [27]. Nous obtenons alors pour G l'expression suivante :

$$G = \frac{k_B\, m^2\, q_D^4}{16\, \rho\, \pi^3 \hbar^3}\, \Xi_{exp}^2 \tag{3.18}$$

Dans le cas de l'argent, on obtient, en accord avec des études précédentes [57] :

$$G \approx 2,2.10^{16}\, W.m^{-3}.K^{-1} \tag{3.19}$$

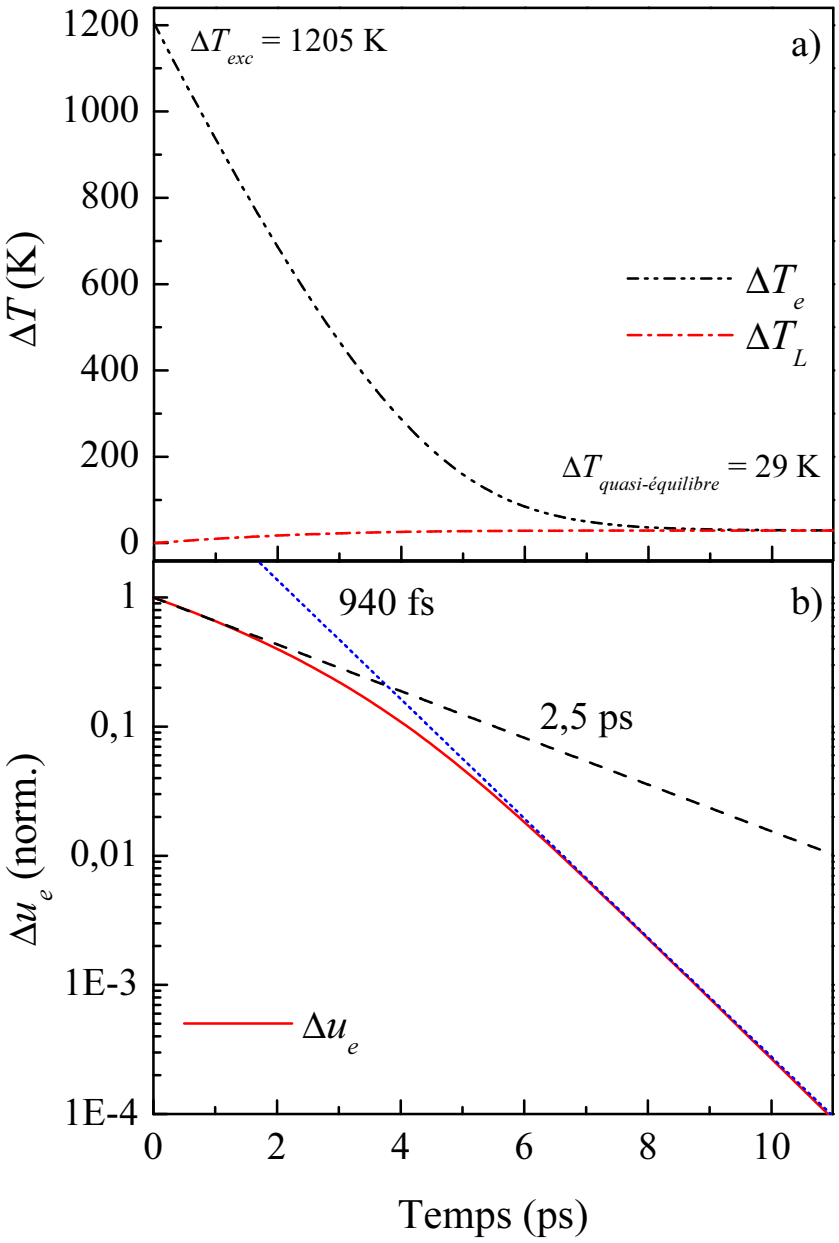


Fig. 3.5: *Evolution temporelle des températures T_e et T_L (a) et de l'excès d'énergie électronique Δu_e (b) prédite par le système d'équations (3.20) pour une température d'excitation $T_{exc} = 1500\ K$ avec $G = 2,2.10^{16}\ W.m^{-3}.K^{-1}$. Les courbes en tirets et en pointillés sont des ajustements des décroissances aux temps courts et longs avec des exponentielles de constantes de temps $\tau_{e-ph} = 2,5\ ps$ et $940\ fs$.*

Le système d'équations (3.14) est non-linéaire. En tenant compte de l'expression (3.13) de la capacité électronique dans l'équation (3.15), on obtient :

$$\begin{aligned} C_e\frac{dT_e}{dt} &= \gamma T_e\frac{dT_e}{dt} = -G(T_e - T_L) \\ C_L\frac{dT_L}{dt} &= G(T_e - T_L) \end{aligned} \tag{3.20}$$

La résolution de ce système permet de calculer l'évolution de la température électronique T_e, celle du réseau T_L, ainsi que la température de quasi-équilibre du système. On en déduit également l'excès d'énergie du gaz d'électrons Δu_e que l'on définit comme :

$$\Delta u_e = \frac{1}{2}\,\gamma\,(T_e^2 - T^2_{quasi\text{-}équilibre}) \tag{3.21}$$

3.2.4 Evolution de la température électronique

La figure 3.5 présente l'évolution temporelle de T_e, T_L, et Δu_e dans le cas de l'argent massif calculée à partir du système d'équations (3.20) pour une température équivalente d'excitation T_{exc}=1500 K. Elle permet de distinguer deux domaines de température dans lesquels la dynamique du transfert d'énergie électrons-réseau est différente.

Pour des élévations de la température électronique supérieures à 100-200 Kelvins, on se trouve dans un *régime de forte perturbation* et la vitesse de refroidissement des électrons (qui est donnée par la pente de la courbe en trait plein de la figure 3.5 b)) dépend de la valeur de T_e. Cette dépendance est due à la variation de la capacité calorifique électronique C_e avec T_e (Eq. 3.13). L'augmentation de C_e avec T_e provoque le ralentissement du refroidissement du gaz d'électrons. A mesure que la température électronique s'abaisse, on atteint un régime dans lequel la décroissance de Δu_e et de ΔT_e est monoexponentielle et caractérisée par un temps de transfert de l'énergie électrons-phonons constant τ_{e-ph} : c'est le *régime de faible perturbation*.

On peut considérer, pour des énergies d'excitation telles que l'on est dans le domaine de faible perturbation, que la grande valeur de la capacité calorifique du réseau maintient sa température sensiblement constante $T_L(t) \approx T_o$. Dans le domaine de température concerné par ce régime de faible perturbation ($T_e - T_L << T_L$), on peut écrire $C_e(T_e) \approx C_e(T_o)$ ce qui correspond à une décroissance exponentielle de l'excès d'énergie électronique Δu_e :

$$\Delta u_e(t) \approx C_e(T_o)(T_e(t) - T_L(t)) = C_e(T_o)(T_{exc} - T_L)\,e^{-t/\tau_{e-ph}} \tag{3.22}$$

avec le temps caractéristique :

$$\tau_{e-ph} = \frac{C_e(T_o)\, C_L}{G(C_e(T_o) + C_L)} \approx \frac{C_e(T_o)}{G} \tag{3.23}$$

Pour des excitations importantes, la température de quasi-équilibre peut être sensiblement plus élevée que T_o. Cet échauffement modifie le temps de décroissance aux temps longs (Fig. 3.5). Pour une température d'excitation plus faible, nous aurions obtenu avec la même valeur de G un temps de décroissance plus faible de 850 fs (Fig. 3.12).

Il est important de noter que le temps τ_{e-ph} n'est pas la durée moyenne séparant deux collisions que subit un électron donné avec les phonons mais une mesure du temps nécessaire à l'ensemble du gaz électronique pour transférer de l'énergie vers les modes de vibration du réseau.

3.2.5 Transition entre régime de forte perturbation et faible perturbation

Nous avons observé expérimentalement la transition entre les régimes de forte et de faible excitation prédite par le modèle à deux températures en réalisant une expérience pompe-sonde avec le train d'impulsions fournies par un amplificateur régénératif (REGA 9000) à une cadence de 250 kHz. Cela nous permettait de faire varier l'énergie des impulsions sur une large gamme. Nous avons effectué des mesures sur un échantillon de nanoparticules d'argent de diamètre proche de 9 nm dispersées dans une matrice de verre 50 BaO-50 P_2O_5.

La figure 3.6 présente le changement de transmission normalisé obtenu pour des énergies de l'impulsion de pompe E variant de 0,5 à 116 nJ. La courbe en trait continu correspond au signal obtenu à une même énergie de sonde avec l'oscillateur femtoseconde non amplifié (cadence de répétition de 76 MHz).

Les signaux détectés présentent une montée rapide correspondant à l'injection d'énergie par l'impulsion de pompe dans le gaz d'électrons. $\Delta T/T$ présente ensuite une décroissance associée au transfert de l'énergie des électrons vers le réseau. Le signal obtenu avec l'oscillateur Ti : Saphir se superpose à celui obtenu avec le système amplifié mais fortement atténué et présente une décroissance mono-exponentielle dès les premières picosecondes. On se situe alors en régime de faible perturbation (Eq. 3.22) et il est possible d'estimer le temps de transfert τ_{e-ph} à 710 fs. Il n'en est pas de même lorsque l'énergie d'excitation augmente et le signal obtenu présente une courbure rappelant la figure 3.5 b) : on se situe alors en régime de

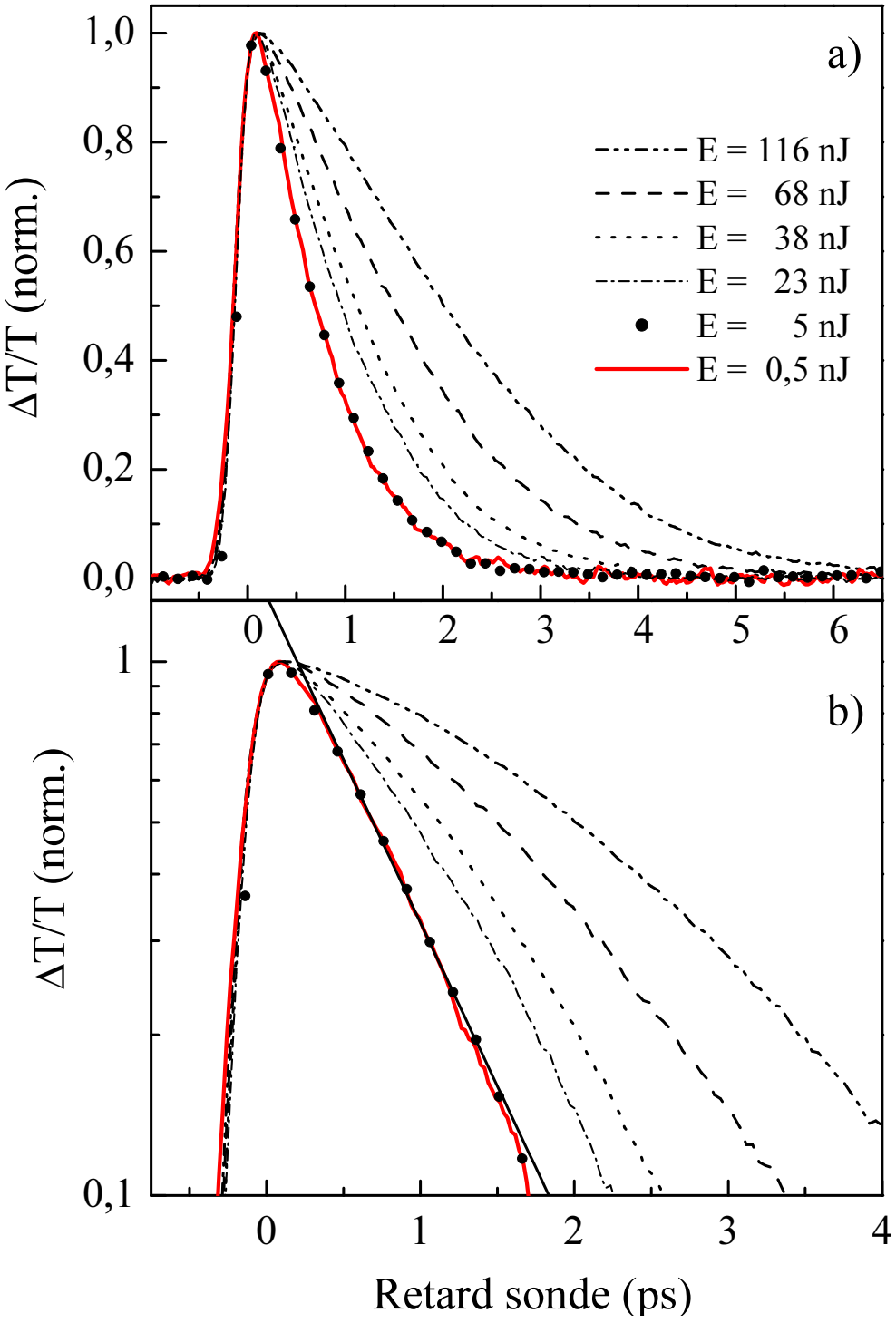


Fig. 3.6: *a) Changement de transmission $\Delta T/T$ de nanoparticules d'argent de 9 nm de diamètre dans une matrice de verre 50 BaO-50 P_2O_5 pour différentes énergies par impulsion pompe (à 250 kHz). Trait continu : $\Delta T/T$ mesuré avec l'oscillateur Ti : Saphir non amplifié. b) Même résultats sur échelle logarithmique. La droite d'ajustement correspond à un temps électrons-phonons de 710 fs. $\hbar\omega_p = 1,6$ eV et $\hbar\omega_s = 3,2$ eV.*

forte perturbation. Il n'est plus possible de définir un temps de transfert électrons-phonons τ_{e-ph} car la pente de la courbe dépend de la température électronique.

Par ailleurs, on vérifie bien que le changement de transmission maximal mesuré dépend linéairement de la puissance moyenne du train d'impulsions de pompe (Fig. 3.7).

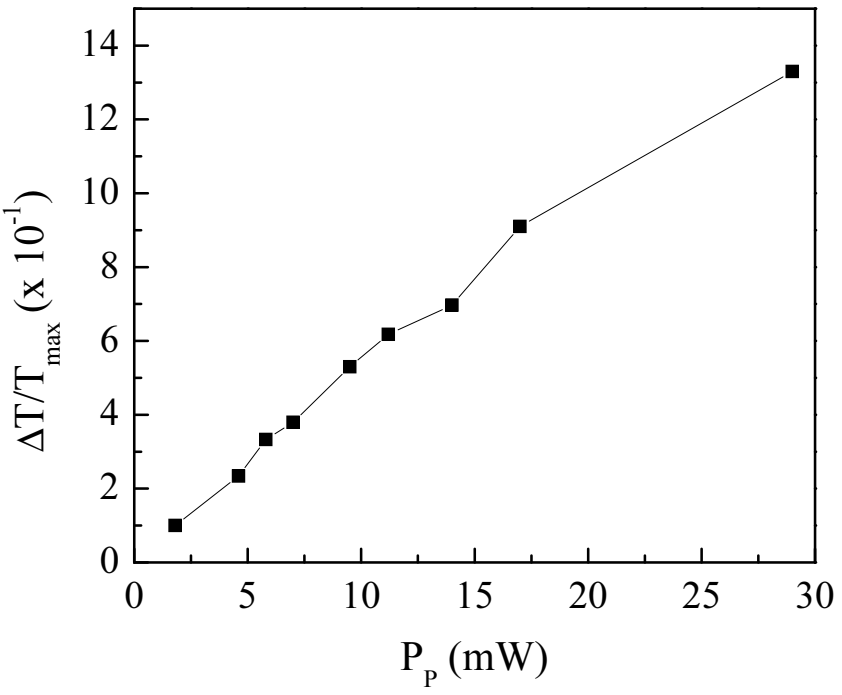


Fig. 3.7: *Valeur maximale de $\Delta T/T$ mesuré dans des nanoparticules d'argent de 9 nm de diamètre dispersées dans une matrice de verre 50 BaO-50 P_2O_5 en fonction de la puissance moyenne P_P du train d'impulsions pompes au niveau de l'échantillon. La cadence de répétition est 250 kHz (système amplifié).*

Nous avons estimé la température équivalente d'excitation dans nos échantillons pour vérifier que les mesures effectuées en utilisant les impulsions pompe les plus énérgétiques ($E \approx 100$ nJ) correspondent au régime de forte perturbation.

L'élevation de la température électronique ΔT_{exc} est reliée à l'énergie absorbée par la nanoparticule u_{abs} par (Eq. 3.12) : :

$$\Delta T_{exc} = T_{exc} - T_o = \sqrt{T_o^2 + 2\frac{u_{abs}}{\gamma}} - T_o \tag{3.24}$$

u_{abs} s'exprime en fonction de l'énergie par impulsion pompe E :

$$u_{abs} = \frac{4\,A\,E}{\pi \phi_P^2\, p\, L} \tag{3.25}$$

A étant l'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde de pompe, ϕ_P le diamètre de la tache focale, p la fraction volumique de métal, et L l'épaisseur de l'échantillon.

L'épaisseur de l'échantillon étudié est de 50 μm, et la fraction volumique de métal est $p = 2.10^{-4}$. La taille de la tache focale a été estimée à 50 μm. La valeur de l'absorption dans cette gamme de longueur d'onde est de l'ordre de 1 %. On peut donc estimer grossièrement la valeur de T_{exc} induite par des impulsions d'énergie E=116 nJ à 780 nm à :

$$T_{exc} \approx 1400K \tag{3.26}$$

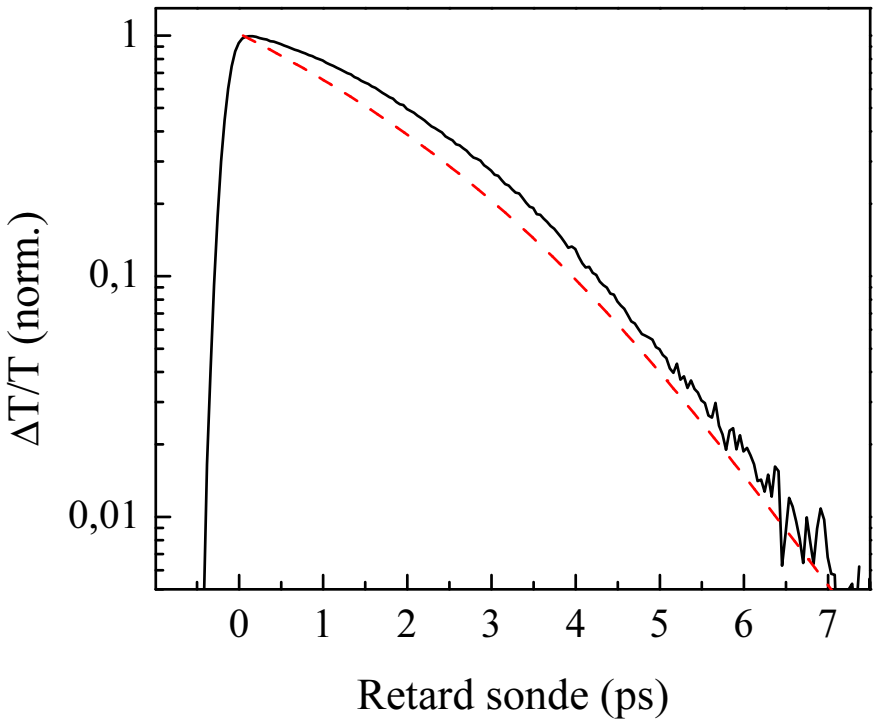


Fig. 3.8: *Changement de transmission normalisé de nanoparticules d'argent D = 9 nm dans une matrice de verre 50 BaO-50* P_2O_5 *($\hbar\omega_p$ = 1,6 eV, $\hbar\omega_s$ = 3,2 eV et E = 116 nJ) et évolution de Δu_e obtenue en résolvant l'équation (3.20) (tirets).*

Nous avons simulé l'évolution de l'énergie du gaz d'électrons u_e pour T_{exc} = 1400 K (Fig. 3.8). On observe la même accélération du transfert d'énergie des électrons vers le réseau correspondant au régime de forte perturbation. Aux temps courts, la courbe expérimentale présente une décroissance moins rapide : on peut y voir l'effet d'une distribution athermale, non prise en compte par le modèle à deux températures (§3.2.2).

Ce modèle, développé pour les milieux massifs, ne tient cependant pas compte des effets de surface et, en particulier de l'influence de la matrice. Celle-ci a été mise en évidence, en régime de forte perturbation, la décroissance du signal mesuré dépendant faiblement de sa nature [60, 61, 80].

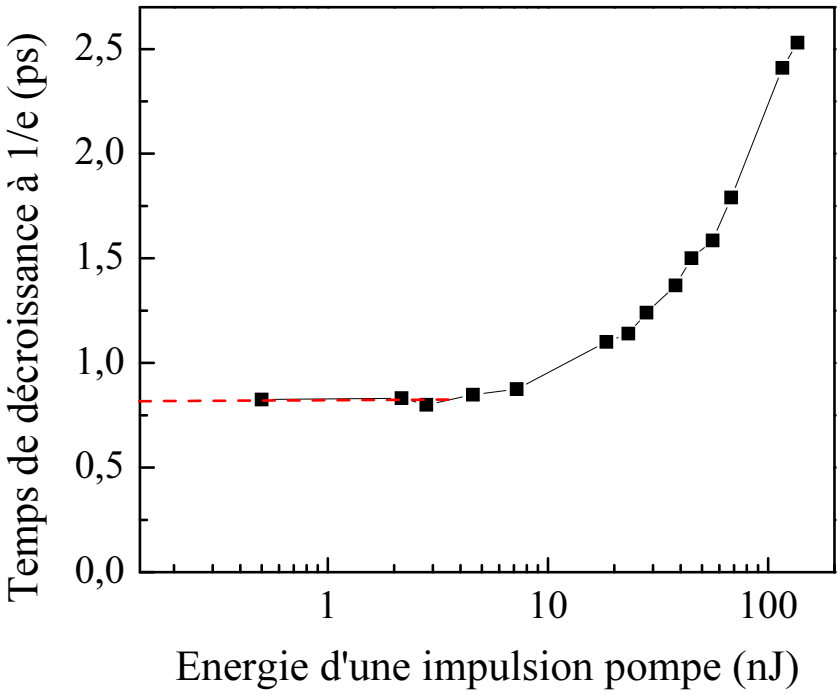


FIG. 3.9: *Temps nécessaire au signal mesuré dans des nanoparticules d'argent D = 9 nm dans une matrice de verre 50 BaO-50* P_2O_5 *pour décroître d'un facteur e en fonction de l'énergie par impulsion de pompe. La limite aux basses énergies vaut $T_{1/e}$ = 820 fs. $\hbar\omega_p$ = 1,6 eV.*

Afin de quantifier la vitesse de transfert de l'énergie des électrons vers le réseau, nous avons mesuré, pour des impulsions pompes de longueur d'onde fixée et d'énergie variable, le temps nécessaire au signal (et donc à l'énergie électronique) pour décroître d'un facteur e. En régime de faible perturbation, ce temps est proche de τ_{e-ph}. La figure 3.9 rassemble les valeurs obtenues. Pour des énergies supérieures à environ 10 nJ, le temps mesuré dépend très fortement de E. En revanche, pour des énergies inférieures à 10 nJ, ce temps est *indépendant de l'énergie des impulsions pompes* : c'est le régime de faible perturbation.

On peut estimer la valeur limite de la température d'excitation correspondant au régime de faible perturbation à celle induite par une impulsion pompe de 10 nJ. Avec les valeurs données précédemment, on obtient :

$$\Delta T_{exc}^{m} \approx 200 \text{ K} \tag{3.27}$$

La valeur limite du temps de décroissance $T_{1/e}$ = 820 fs que l'on trouve pour les faibles énergies est légérement supérieure à τ_{e-ph}=710 fs. En effet, le caractère athermal du gaz d'électrons aux temps courts induit un taux de transfert de l'énergie des électrons vers le réseau plus faible (§3.2.2).

La plupart des études qui ont été menées sur la thermalisation électrons-réseaux dans les nanoparticules métalliques ont été effectuées avec des impulsions de pompe très énergétiques fournies par un amplificateur régénératif et donc en régime de forte excitation. L'extraction de la constante de couplage électrons-phonons G à partir du temps électrons-phonons τ_{e-ph} nécessite la connaissance de T_{exc} et est donc délicate. Par la suite, nous nous placerons toujours en régime de faible perturbation, où les temps extraits sont indépendants du degré d'excitation du système.

3.3 Effet du confinement sur la thermalisation électrons-réseau dans les nanoparticules de métaux nobles

3.3.1 Etude résolue en temps de la thermalisation électrons-phonons en régime de faible perturbation

Les mesures ont été réalisées dans des nanoparticules de métaux nobles (or et argent) au moyen du dispositif pompe-sonde femtoseconde décrit au chapitre 2. L'énergie du photon pompe peut être choisie dans l'infrarouge ($\hbar\omega_p = 1,45$ eV) ou le bleu ($\hbar\omega_p = 2{,}9$ eV). L'énergie des photons sonde est choisie afin d'être hors résonance avec les transitions interbandes (1,45 eV pour l'or ou 2,9 eV pour l'argent).

La figure 3.10-a) présente le changement de transmission normalisé $\Delta T/T$ détecté dans des nanoparticules d'argent de diamètre 6 et 26 nm dispersées dans une matrice de verre 50 BaO-50 P_2O_5 et dans des nanoparticules de 3 nm de diamètre dispersées dans une matrice d'alumine Al_2O_3. $\Delta T/T$ présente une décroissance dont la rapidité dépend de la taille des nanoparticules. La dépendance en taille de la décroissance du signal est plus clairement observée sur une échelle logarithmique (Fig. 3.10-b) après soustraction du signal résiduel $(\Delta T/T)_{\text{éq}}$. On observe alors clairement une décroissance monoexponentielle de $\Delta T/T$ conformément aux prédictions du modèle à deux températures avec un temps caractéristique τ_{e-ph} qui décroît de 850 fs pour des nanoparticules d'argent de 26 nm de diamètre à environ 500 fs pour un diamètre de 3 nm.

Nous nous sommes assurés que les temps extraits de nos mesures étaient bien indépendants de la longueur d'onde de sonde. De plus, afin d'être certains de demeurer dans le régime de faible perturbation, nous avons vérifié qu'ils étaient indépendants non seulement

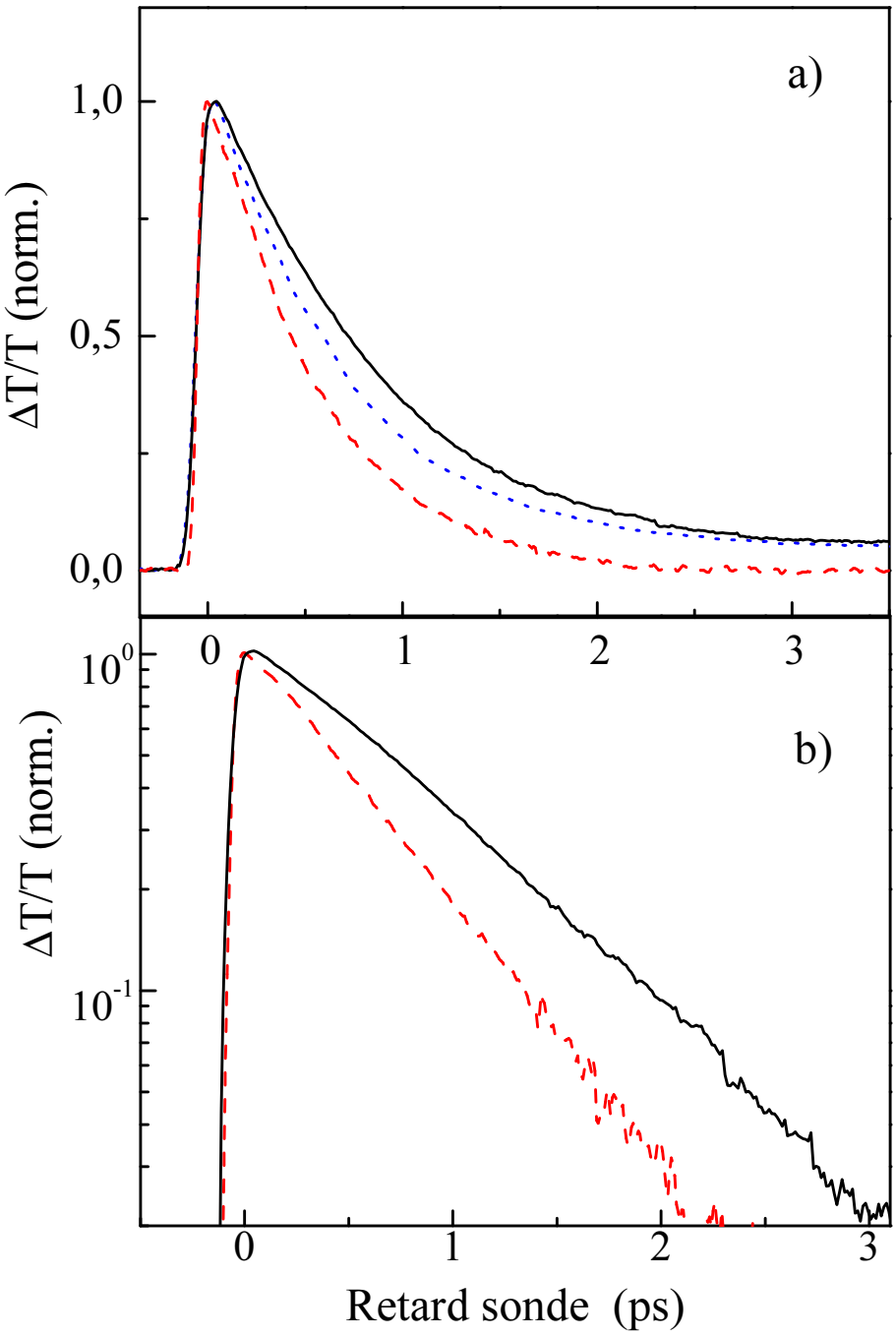


Fig. 3.10: *a) Evolution temporelle du changement de transmission $\Delta T/T$ normalisé mesuré dans des nanoparticules d'Ag de diamètre moyen $D = 26$ nm (trait continu) et 6 nm (pointillés) dispersées dans une matrice de verre 50 BaO-50 P_2O_5 et de diamètre $D = 3$ nm dans une matrice d'alumine Al_2O_3 (tirets). $\hbar\omega_p = 1{,}48$ eV et $\hbar\omega_s = 2{,}96$ eV. b) Même données après soustraction du signal résiduel au temps longs pour les nanoparticules de diamètre 26 et 3 nm. Les temps de décroissance τ_{e-ph} sont respectivement 850 et 530 fs.*

de la puissance du faisceau pompe mais aussi de sa longueur d'onde. En effet, pour des nanoparticules très petites, l'absorption d'un seul photon peut induire une élévation de température telle que l'on se situe déjà en régime de forte perturbation.

Contrairement aux mesures réalisées en régime de forte perturbation [60, 61, 80], aucune influence de la matrice dans laquelle étaient dispersées les nanoparticules, ni de leur technique de synthèse, n'a été observée (Fig. 3.11).

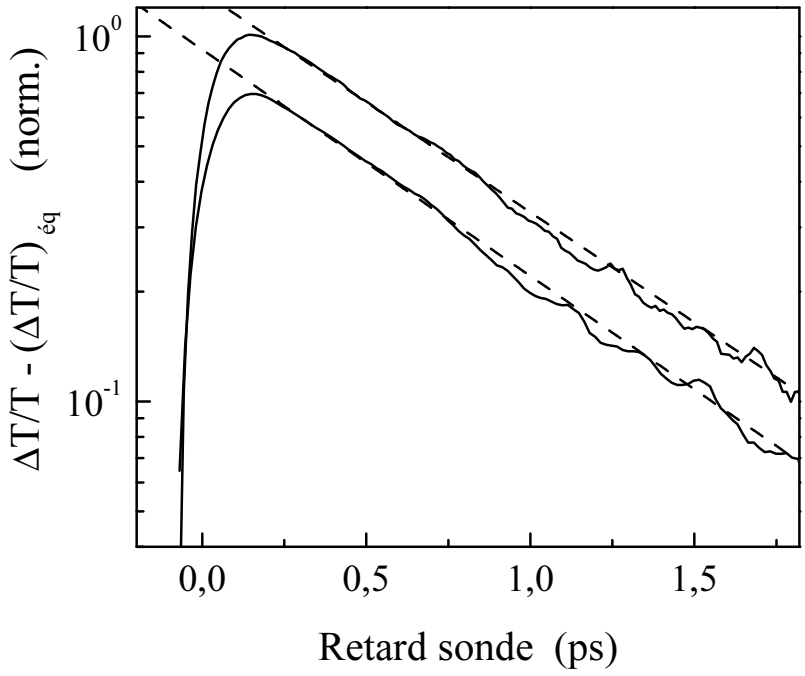


Fig. 3.11: *Changement de transmission normalisé $\Delta T/T - (\Delta T/T)_{éq}$ mesuré dans des nanoparticules d'or de diamètre 2,5 nm en solution colloïdale (courbe du bas) et de 3,4 nm de diamètre dispersées dans une matrice d'alumine* Al_2O_3 *(courbe du haut). Pointillés : décroissances exponentielles avec $\tau_{e-ph} = 710$ fs et 730 fs respectivement. $\hbar\omega_p = 2{,}9$ eV et $\hbar\omega_s = 1{,}45$ eV.*

La décroissance observée est donc intrinsèque aux nanoparticules étudiées : elle peut être attribuée à la perte d'énergie du gaz d'électrons vers les modes de vibration du réseau constituant chaque nanoparticule. La figure 3.12 rassemble les résultats obtenus sur des échantillons de nanoparticules d'or et d'argent dispersées dans différents types de matrice solide (verre 50 BaO-50 P_2O_5, MgF_2, alumine Al_2O_3, polymère PMMA), liquide (solution colloïdale aqueuse) ou déposées sur des substrats transparents (verre ou silice). Le diamètre moyen des nanoparticules étudiées a été mesuré par TEM et s'étend de 3,2 à 30 nm pour les échantillons d'argent et de 2,2 à 20 nm pour les échantillons d'or. Le principe des différentes méthodes de synthèse utilisées sont rappelées dans le chapitre 2.

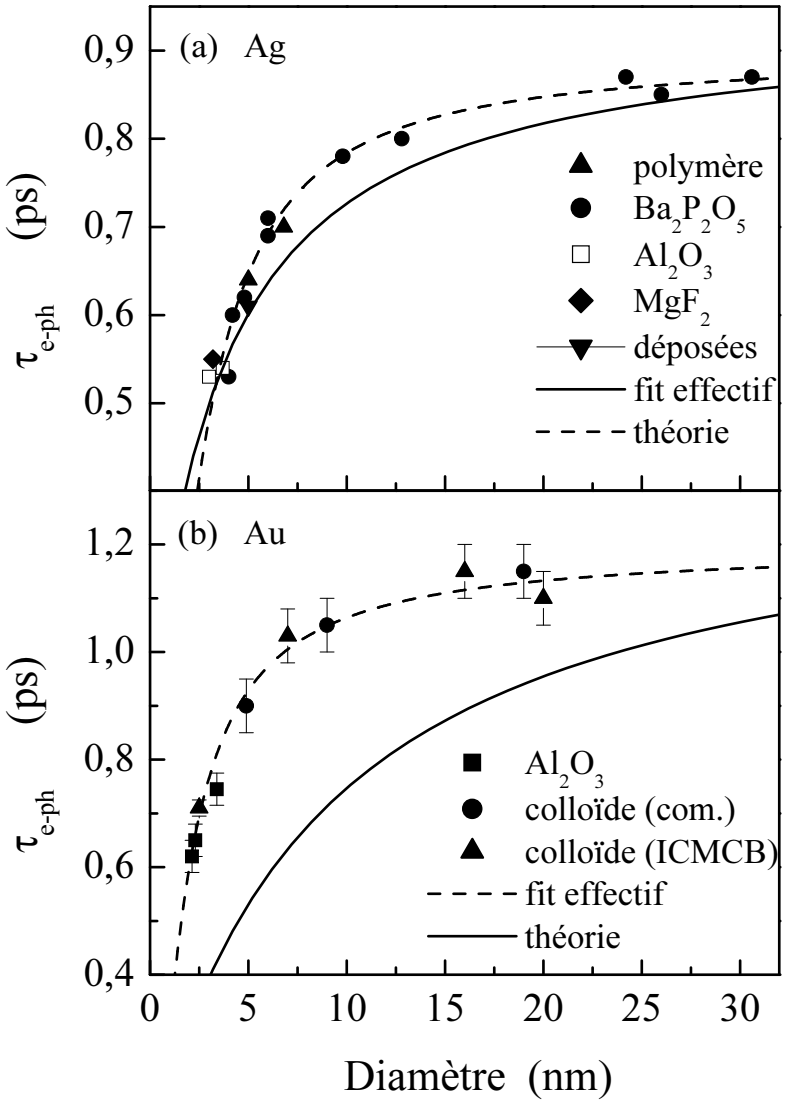


FIG. 3.12: *Temps électrons-phonons τ_{e-ph} mesuré dans des nanoparticules d'argent et d'or de diamètres compris entre 2,2 et 30 nm, dispersées dans différents types de matrice et synthétisées selon des méthodes différentes. Trait plein : calcul du temps électrons-phonons en tenant compte de la réduction de l'écrantage au voisinage des surfaces (§3.3.2).*

Pour les deux métaux, les valeurs de τ_{e-ph} tirées des mesures réalisées sur les nanoparticules les plus grosses sont en très bon accord avec celles déduites de mesures sur des films de 25 nm d'épaisseur [65]. En supposant que le comportement de ces films peut être identifié à celui du métal massif, on peut affirmer que les nanoparticules de diamètre supérieur à 10 nm présentent un comportement similaire à celui du métal massif caractérisé par un temps $\tau_{e-ph}(Ag)$= 850 fs et $\tau_{e-ph}(Or)$ = 1,15 ps. Les mesures réalisées mettent en évidence une *forte accélération du refroidissement du gaz d'électrons lorsque le diamètre de la nanoparticule devient inférieur à 10 nm* [76].

Nisoli et col. ont étudié le taux de transfert d'énergie électrons-réseau dans des nanoparticules de gallium et d'étain de tailles comparables aux nôtres (D compris entre 10 et 18 nm) [85]. Dans cette gamme, une variation linéaire du temps τ_{e-ph} avec la taille des particules a été observée contrairement à nos résultats dans les métaux nobles qui indiquent une faible dépendance en taille). Ces résultats ont été interprétés en utilisant le modèle de Belotskii et Tomchuk [90, 91]. Valable uniquement pour des nanoparticules, celui-ci suppose que pour des diamètres plus faibles que le libre parcours moyen des électrons (30 nm dans l'argent), les interactions entre électrons et les modes de vibration du matériau sont bloquées et que seules les interactions avec les modes de surface (capillaires) sont possibles. Il prévoit que le taux de transfert d'énergie électrons-réseau est plus faible que dans le milieu massif (environ deux ordres de grandeur dans l'or). Nos observations expérimentales mettent en évidence un taux comparable et une variation en sens inverse entre le matériau massif et les systèmes confinés. Ce modèle n'est donc pas utilisable pour interpréter nos résultats.

3.3.2 Interprétation de l'accélération de la thermalisation électrons-réseau avec la réduction de la taille des nanoparticules

La dépendance en taille du temps de transfert de l'énergie du gaz d'électrons vers le réseau est semblable à celle du temps de thermalisation interne du gaz d'électrons [62]. L'accélération de la thermalisation interne des électrons avec la réduction de la taille de la nanoparticule avait été interprétée comme une conséquence de la réduction de l'écrantage de l'interaction coulombienne au voisinage des surfaces. Cette diminution de l'écrantage induit une augmentation du taux de collision électrons-électrons au voisinage de la surface et accélère par conséquent la thermalisation interne. Cette modification de l'écrantage de l'interaction coulombienne doit favoriser une augmentation du taux de collisions électrons-ions et donc modifier également la thermalisation électrons-réseau.

Il est possible d'estimer l'impact de cette réduction de l'écrantage sur les échanges d'énergie électrons-réseau en utilisant un modèle phénoménologique local consistant à évaluer en un point de la nanoparticule la valeur de la constante de couplage avec les valeurs des paramètres gouvernant l'écrantage au point considéré (densité électronique, constante diélectrique interbande) puis de moyenner les valeurs obtenues sur tout le volume de la particule [62].

Nous avons vu que le temps électrons-phonons s'écrit en régime de faible perturbation

(3.16) :

$$\frac{1}{\tau_{e-ph}} \propto G \propto \frac{m^2 V k_B}{2\pi^3 \hbar^4} v_s \int_0^{q_D} q^2 |M(q)|^2 dq \tag{3.28}$$

$|M(q)|^2$ s'écrit de façon générale :

$$|M(q)|^2 = \frac{N}{M} \frac{\hbar}{2\omega(q)} q^2 \ |V(q)|^2 \tag{3.29}$$

où N est le nombre de cellules élementaires dans le volume unité, M la masse de l'ion, et $V(q)$ le potentiel d'interaction électron-ion, donné par l'expression suivante :

$$|V(q)|^2 = \left| \frac{V_{e^-/ion}}{\varepsilon(0,q)} \right|^2 \tag{3.30}$$

qui fait explicitement apparaître le potentiel d'interaction électron-ion non écranté $V_{e^-/ion}$ et l'effet d'écrantage via $\varepsilon(0,q)$, la constante diélectrique. Pour les petits q, $\varepsilon(0,q)$ s'écrit (Eq. 1.12) :

$$\varepsilon(0,q) = \varepsilon_o^{ib} \left[1 + \left(\frac{\beta \, q_{TF}}{q} \right)^2 \right] \tag{3.31}$$

ε_o^{ib} est la limite statique de la constante diélectrique interbande qui vaut 6,7 et 3,7 pour l'or et l'argent respectivement (Chap. 1). q_{TF} est le vecteur d'onde de Thomas-Fermi proportionnel à $n_e^{1/6}$ (n_e est la densité électronique) (Chap. 1, Eq. 1.14). β est un facteur correctif phénoménologique que les résultats sur la thermalisation électronique interne permettent d'estimer égal à 0,73 [27, 62].

Plusieurs expressions du potentiel d'interaction $V_{e^-/ion}$ peuvent être utilisées :

- un potentiel d'interaction purement coulombien : $V_{Coul}(q) \propto 1/q^2$
- un pseudopotentiel de type Ashcroft égal au potentiel coulombien au-dela d'un rayon de coupure r_c de l'ordre de l'unité atomique et nul en deça : $V_{Asch}(q) \propto \cos(q\, r_c)/q^2$
- un potentiel de déformation $V_{def}(q) = \Xi/N$

Deux effets vont contribuer à la modification des paramètres n_e et ε_o^{ib} figurant dans l'expression (3.28) : le *spill-out* et la *réduction de la polarisabilité des électrons d* au coeur de l'agrégat.

Le puits de potentiel sphérique étant d'extension finie, les fonctions d'onde électroniques s'étendent au-delà de la sphère définie par le réseau cristallin sur une distance de l'ordre de l'Angström. Ainsi, le diamètre électronique D_e de la zone explorée par les électrons quasi-libres est plus grand que le diamètre D de la nanoparticule, défini par son réseau : $D_e = D + d_{so}$. Cet effet de débordement, connu sous le nom de *spill-out*, conduit à une diminution

de la densité électronique moyenne n_e^{nano} de la particule qui présente alors une dépendance en fonction de la taille [88] :

$$n_e^{nano} = n_e \frac{D^3}{D_e^3} \approx n_e(1 - 3\frac{d_{so}}{D}) \tag{3.32}$$

D'une manière plus quantitative, les variations spatiales de n_e ont été calculées par l'équipe de J. Lermé au LASIM (Fig. 3.13). Ces calculs TDLA (approximation linéaire dépendant du temps) utilisent le modèle du *jellium* décrivant le réseau des cations métalliques comme un fond continu de charges positives et traitent les électrons s de façon microscopique.

L'amplitude de débordement d_{so} dépendant peu de la taille pour des diamètres supérieurs à 1 nm, cet effet est d'autant plus important que la taille est réduite. La fréquence plasma ω_p, proportionnelle à la racine carrée de la densité électronique est donc également réduite, conduisant à un déplacement vers le rouge de la résonance plasmon de surface. Ce déplacement linéaire en 1/D, a été observé dans le cas des métaux alcalins dont la réponse est dominée par celle des électrons de conduction [86].

Contrairement aux électrons de conduction, les électrons d sont localisés dans la partie interne de la particule et exclus du voisinage de la surface [89]. Les électrons de coeur peuvent être décrits de façon phénoménologique par un milieu diélectrique polarisable continu dans lequel baignent les électrons s. Dans un modèle simplifié à deux sphères concentriques, la constante diélectrique ε_o^{ib} prend la valeur du matériau massif dans un coeur sphérique de rayon $R_c = R - c$ (où R est le rayon ionique), tandis que ε_o^{ib}=1 dans la couronne externe (absence totale d'électrons d) (Fig. 3.13).

Pour ce qui est des propriétés optiques, cet effet favorise un déplacement vers le bleu de la résonance plasmon de surface des métaux nobles (Eq. 1.42). Les effets quantiques dus aux électrons libres et liés induisent des déplacements opposés qui se compensent partiellement et un faible déplacement vers le bleu a effectivement été observé pour des nanoparticules d'or et d'argent de petite taille [87]. Une bonne reproduction de la dépendance en taille de la résonance plasmon de surface dans l'or et l'argent est obtenue avec $c = 1,8$ Å [87]. Comme dans le cas du spill-out, cet effet de réduction de la polarisabilité des électrons d sera d'autant plus important que la taille du système sera réduite.

Pour les propriétés dynamiques, ces deux effets entraînent une diminution de la valeur moyenne de ε_o^{ib} et de n_e et donc un moindre écrantage de l'interaction coulombienne au voisinage de la surface, ce qui augmente la probabilité des interactions électrons-phonons et accélère les transfert d'énergie électrons-réseau.

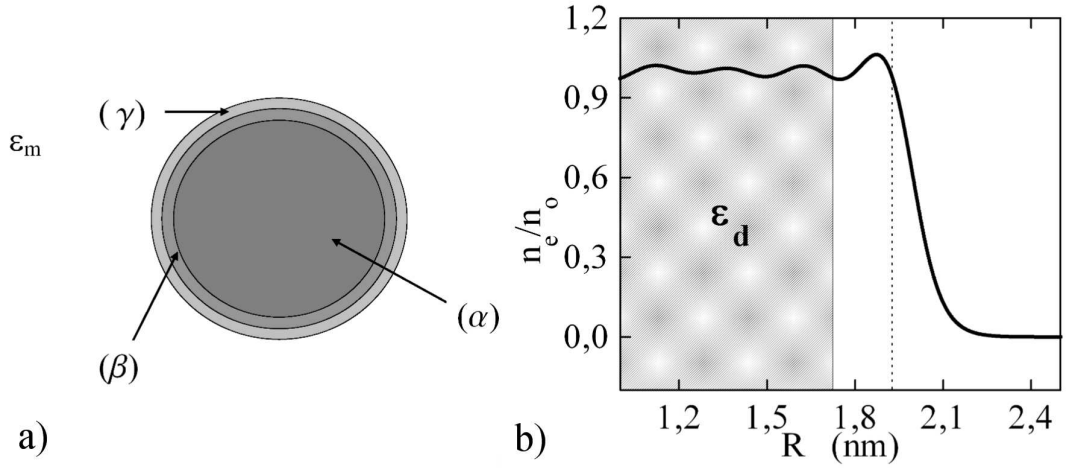


FIG. 3.13: *a) Représentation schématique des différentes zones pour la répartition électronique dans la particule. (α) : coeur de rayon $R-c$ où les propriétés sont similaires à celles du matériau massif. (β) : couronne comprise entre $R-c$ et R où les électrons d sont absents ($\varepsilon_o^{ib}=1$). (γ) : couronne d'épaisseur $d_{so}/2$ extérieure à la sphère ionique de rayon R où la probabilité de présence des électrons de conduction est non-nulle. b) dépendance spatiale calculée de la densité électronique au voisinage de la surface pour une nanoparticule d'argent de diamètre $D=3,8$ nm dans une matrice d'alumine poreuse et localisation des électrons d.*

L'influence de la modification de l'écrantage a été évaluée en calculant en chaque point du volume de la nanoparticule le taux de transfert $G(r)$ de l'énergie (3.28) en prenant les valeurs de n_e et ε_o^{ib} au point considéré. Un moyennage de l'expression (3.28) sur le volume de la nanoparticule est ensuite effectué de sorte que le taux de transfert de transfert moyen de l'énergie de l'agrégat s'écrit :

$$G = \frac{\int G(r)P(r)2\pi r dr}{\int P(r)2\pi r dr} \tag{3.33}$$

Le facteur de pondération $P(r)$ utilisé lors du moyennage peut être la densité électronique $n_e(r)$ au point considéré ou la probabilité de présence d'un électron excité $P_{exc}(r)$. Les résultats obtenus pour différents choix de P et du potentiel d'interaction sont en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux indiquant que la *réduction de l'écrantage explique en partie l'accélération de la thermalisation électrons-réseau* (Fig. 3.12). Un désaccord important est observé dans le cas de l'or, avec une forte surestimation des effets de taille.

La réduction de taille des particules entraîne également une modification du spectre des phonons (Chap. 4), en particulier pour les modes basses fréquences (beaucoup plus faible

que la fréquence de Debye). Le rôle de ces modes est certainement assez faible dans les échanges d'énergie car une très faible quantité d'énergie est échangée lors de chaque collision. Cependant une description détaillée devrait prendre en compte le confinement des électrons et celui des modes de vibration. Un modèle plus correct décrivant les interactions électrons-phonons en tenant compte de ces effets de confinement électronique et vibrationnel reste à développer.

3.4 Etude du couplage électron-réseau dans des nanoparticules d'argent modifiées en surface

Les résultats présentés figure 3.12 montrent, d'une manière assez surprenante, que l'environnement influence peu les signaux mesurés, alors que les effets de surface deviennent très importants aux faibles tailles. Pour mieux explorer ces effets, nous avons donc entrepris des études dans le cas d'un environnement induisant un transfert de charge.

3.4.1 Etude du transfert de charge dans un système mixte nanoparticule d'argent-chromophore

Nous avons étudié des nanoparticules d'argent greffées avec des groupements aromatiques condensés, dérivés de la phénothiazine en collaboration avec le laboratoire LM2N de M. P. Pileni. La synthèse développée dans ce laboratoire a permis d'accrocher à une molécule de phénothiazine une chaîne alkyle, de longueur de chaîne variable, avec un groupement thiol en bout de chaîne. Ce groupement thiol rend possible le greffage de l'ensemble sur la surface d'une nanoparticule métallique. La figure 3.14 montre l'effet du greffage de molécules de phénothiazine sur le spectre d'absorption de nanoparticules d'argent d'environ 5 nanomètres de diamètre.

Le but des études menées était de mettre en évidence un transfert de charge vers la nanoparticule habillée et de suivre la dynamique qui y est associée en utilisant une technique pompe-sonde femtoseconde (Chap. 2). Afin d'exciter efficacement le chromophore, nous avons avons utilisé des impulsions de pompe de longueur d'onde accordable entre 250 et 270 nm, d'environ cent femtosecondes, obtenues par triplement de fréquence de l'oscillateur femtoseconde (Chap. 2). Dans cette gamme, les nanoparticules absorbent également et leur réponse

optique est modifiée transitoirement (Chap. 1). Afin de maximiser l'excitation des chromophores, nous avons utilisé une longueur d'onde de 260 nm (Fig. 3.14). La photoionisation de la molécule polyaromatique devrait permettre l'injection d'un électron dans la nanoparticule modifiant la densité d'électrons de conduction et donc la position de la résonance plasmon de surface (Eq. 1.42). Elle doit également porter le chromophore dans un état excité dont la signature est une modification de l'absorption dans l'infrarouge.

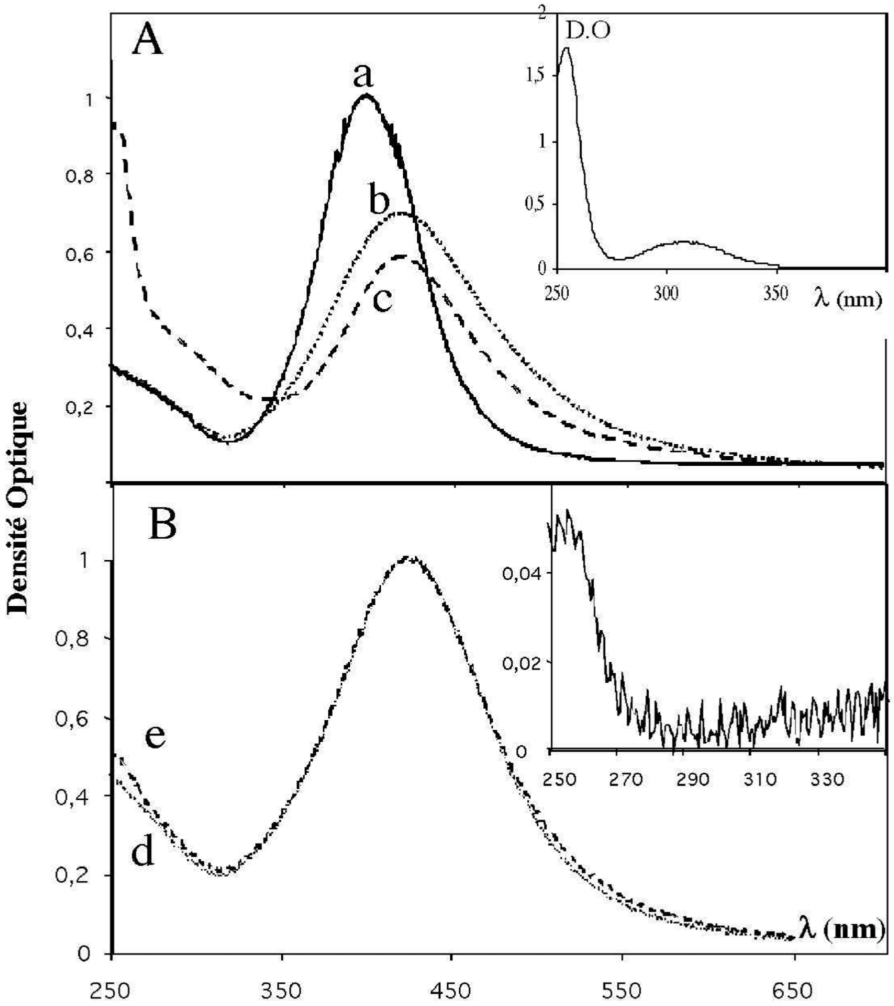


Fig. 3.14: *Spectres d'absorption des nanocristaux en micelles inverses (A) et après extraction des micelles inverses et dispersion dans l'hexane (B) : avant ajout de dérivé thiol (a), après ajout de dodecanethiol ($C = 4,2.10^{-3}\, mol.L^{-1}$) (b et d); après ajout de dodecanethiol ($C = 4,2.10^{-3}\, mol.L^{-1}$) et de 2-(phénothiazin-10'-yl)éthanethiol ($C = 8,3.10^{-4}\, mol.L^{-1}$) (c et e). Inserts A : spectre du 2-(phénothiazin-10'-yl)éthanethiol en micelles inverses; B : différence entre les spectres d'absorption des nanocristaux apres extraction (d-c).*

Dans un premier temps, nous avons essayé de sonder au voisinage de la résonance plasmon de surface en utilisant l'harmonique deux du faisceau infrarouge à 390 nm. A la longueur d'onde utilisée, l'évolution temporelle du signal reflète celle de la température électronique dans les nanoparticules. Sa décroissance exponentielle permet même d'extraire un temps électrons-phonons $\tau_{e-ph} = 650$ fs, en bon accord avec les résultats du §3.3.1, mais la décroissance observée associée au transfert d'énergie électrons-réseau masque le signal de photoinjection que nous souhaitions mettre en évidence, quelque soit le type d'échantillon utilisé : en solution, déposé ou auto-organisé.

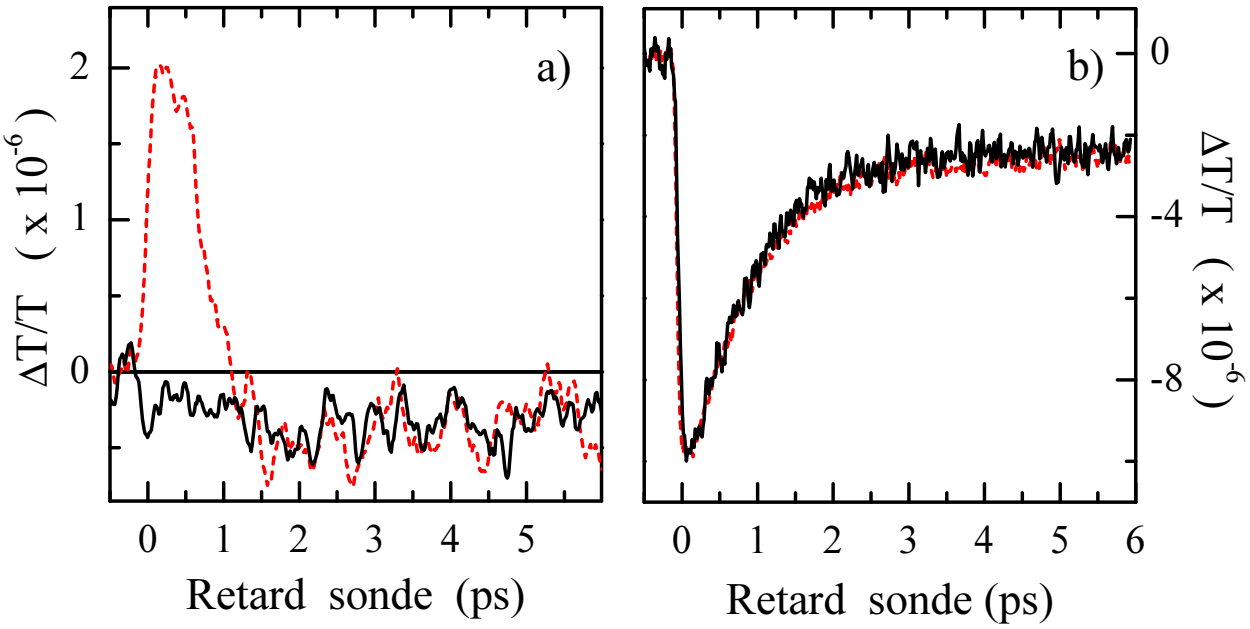


Fig. 3.15: *: Changement de transmission mesuré en fonction du retard pompe-sonde en présence (tirets) ou en absence (trait plein) de phénothiazine pour une excitation dans l'UV (a) ou dans le bleu (b) et une sonde dans l'infrarouge.*

Pour obtenir une meilleure sélectivité, nous avons suivi l'évolution temporelle du spectre d'absorption de la phénothiazine en sondant la modification de son absorption dans l'infrarouge. Une différence de comportement très importante a été observée en présence de phénothiazine (Fig. 3.15). Cette différence n'apparaît pas pour une excitation dans le bleu (absorption forte par les nanoparticules et négligeable par la phénothiazine), suggérant un effet de transfert de charge consécutif à l'ionisation de la phénothiazine (Fig. 3.15).

Ces résultats sont cependant préliminaires. Lors de ces travaux, nous nous sommes heurtés à plusieurs problèmes. Le contraste d'absorption des échantillons étudiés était peu favorable.

Des études menées sur des nanoparticule d'argent greffées par des ions Ag^+ (§3.4.2) montrent que les particules utilisées pour ces études étaient peut-être trop grandes pour observer un déplacement de la résonance. Enfin, la forte cadence de répétition de l'oscillateur utilisé (80 MHz) est peut-être un facteur limitatif, le temps nécessaire au retour de la charge transférée étant probablement plus long que l'écart temporel entre deux impulsions pompes (13 ns).

3.4.2 Etude du couplage électron/réseau dans des nanoparticules d'argent recouvertes de molécules électrophiles

Nous nous sommes également intéressés à un système constitué de nanoparticules d'argent dont la surface est recouverte de molécules électrophiles. Les premiers essais ont été réalisés en utilisant des ions Ag^+. Ces échantillons ont été synthétisés par Mona Treguer-Delapierre à l'ICMCB. Ils sont élaborés en deux étapes : les nanoparticules d'argent sont d'abord élaborées par procédé radiolytique (Chap. 2), les ions Ag^+ étant ensuite rajoutés en solution. Lors de l'adsorption sur la surface d'une nanoparticule, une liaison faible est formée entre l'ions Ag^+ et un atome d'argent de la particule : ce dernier acquiert donc un excès de charge positive diminuant la densité électronique n_e de la particule [92].

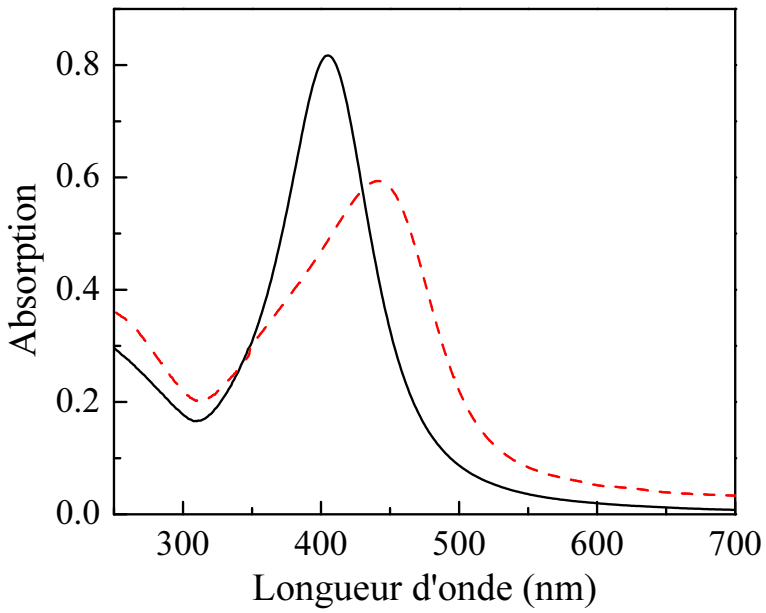


Fig. 3.16: *Spectre d'absorption d'une solution colloïdale de nanoparticules d'argent d'environ 3 nm de diamètre avant (trait continu) et après greffage d'ions* Ag^+ *(pointillés).*

Cette modification de la densité électronique des nanoparticules se traduit par un abaissement de la fréquence plasma et donc un déplacement vers le rouge de la résonance plasmon de surface qui a été observé pour plusieurs molécules électrophiles [93]. La figure 3.16 présente le spectre d'absorption de particules d'argent d'environ 3 nm de diamètre : le greffage d'ions Ag^+ induit un déplacement vers le rouge du spectre d'absorption.

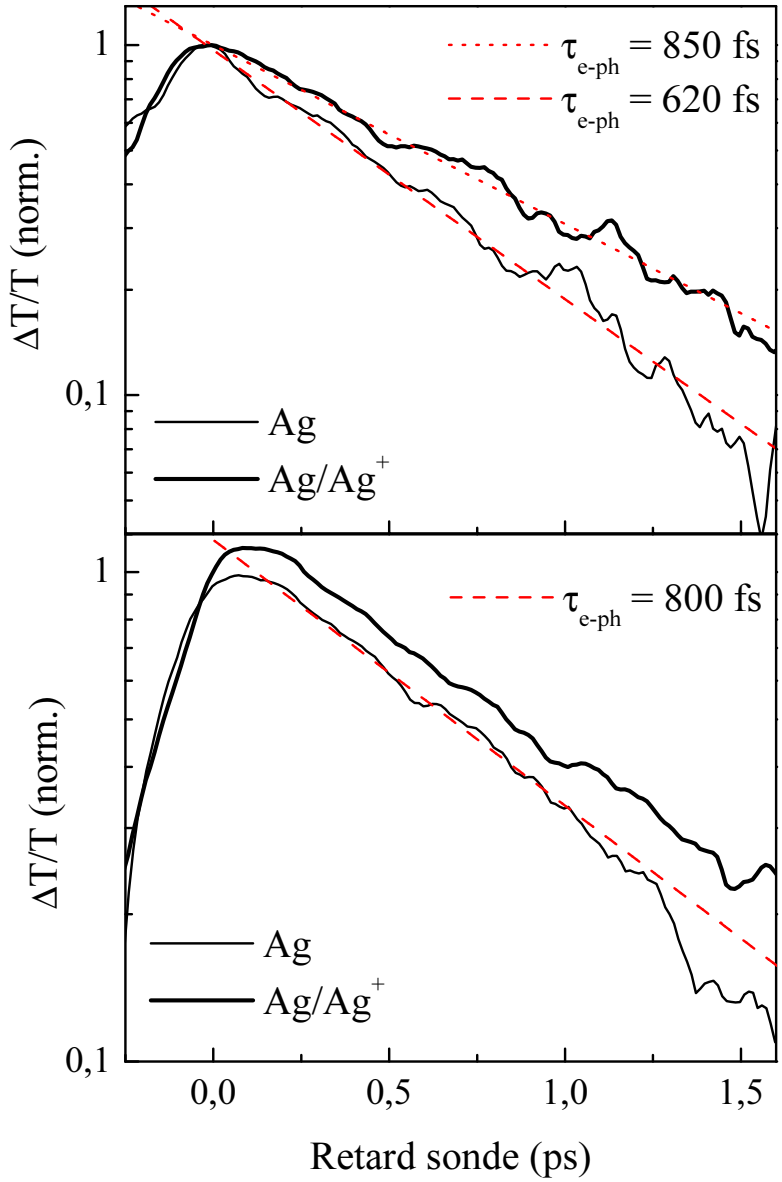


Fig. 3.17: *Haut) Changement de transmission $\Delta T/T$ mesuré dans une solution colloïdale de nanoparticules d'argent de 3 nm de diamètre (trait fin) et dans la même solution aprés greffage d'ions Ag^+ (trait épais). Bas) mêmes mesures avec des particules de 9 nm de diamètre. $\hbar\omega_p = 1,41\ eV$ et $\hbar\omega_s = 2,82\ eV$.*

Nous avons effectué des mesures du changement de transmission sur des nanoparticules d'argent d'environ 3 nanomètres de diamètre afin d'étudier le transfert d'énergie électrons-réseau dans ces systèmes. La décroissance du signal est moins rapide dans les nanoparticules sur lesquelles ont été greffés les ions Ag^+ (Fig. 3.17-a). Le temps τ_{e-ph} mesuré est de 850 fs contre 620 fs pour l'échantillon de référence. Nous avons réalisé la même expérience sur des nanoparticules plus grosses ($D = 9$ nm) afin de vérifier qu'il s'agit bien d'un effet de surface. La décroissance du signal est identique dans les nanoparticules de référence et dans celles dont la surface a été modifiée (Fig. 3.17-b).

La figure 3.18 présente le changement de transmission détecté sur des nanoparticules d'argent de 3 nm de diamètre sur échelle linéaire. Le signal obtenu sur les nanoparticules greffées présente une contribution négative aux temps longs qui n'apparaît pas sur le signal référence. Il suggère un déplacement de la RPS vers le bleu. Ces deux modifications (déplacement vers le bleu de la RPS et augmentation de τ_{e-ph}) suggérent un transfert de charge photoinduit par l'impulsion pompe qui augmenterait la densité électronique dans les particules d'argent. D'une part, cela augmenterait la pulsation plasma ω_p et donc Ω_R (Eq. 1.42). D'autre part, l'augmentation de n_e allongerait le temps τ_{e-ph} en renforçant l'écrantage de l'interaction coulombienne par les électrons de conduction (§3.3.2).

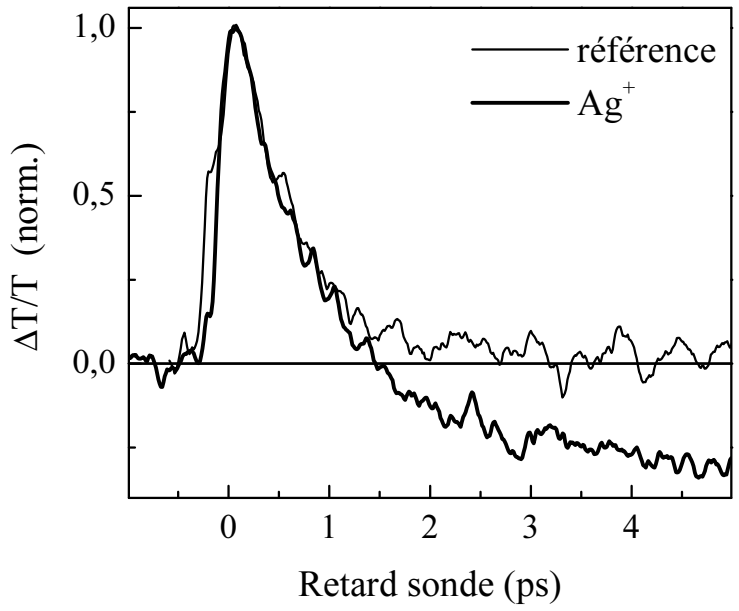


Fig. 3.18: *Changement de transmission $\Delta T/T$ détecté sur une solution colloïdale de nanoparticules d'argent de 3 nm de diamètre (trait fin) et sur la même solution aprés greffage d'ions Ag^+ (trait épais). $\hbar\omega_p$=1,41 eV et $\hbar\omega_s$=2,82 eV.*

Si les études sur les nanoparticules d'argent sur lesquelles on été greffées des molécules de phénothiazine n'ont pas montré de déplacement de la résonance plasmon de surface, un tel effet semble apparaître en présence d'Ag^+ mais reste à confirmer. Des mesures à différentes longueurs d'onde de sonde autour de la résonance plasmon de surface sont nécessaires afin d'établir avec certitude sa modification consécutive au transfert de charge.

Ces études sont très préliminaires et seront poursuivies avec de nouveaux échantillons, notamment en réalisant des mesures en fonction du caractère électrophile des molécules greffées ou en greffant des molécules nucléophiles. L'étude de ces systèmes mixtes nanoparticule métallique-molécules adsorbées est extrêmement prometteuse mais nécessite la synthèse d'échantillons parfaitement contrôlés, notamment en terme d'oxydation de surface des nanoparticules d'argent.

3.5 Conclusion

Nous avons étudié le transfert d'énergie électrons-réseau dans les nanoparticules métalliques avec une technique pompe-sonde femtoseconde. Après avoir analysé l'influence de l'énergie des impulsions pompe sur la dynamique observée, nous avons effectué nos mesures en régime de faible perturbation. La décroissance de l'énergie électronique est alors monoexponentielle et permet d'extraire directement le temps de transfert τ_{e-ph} de l'énergie des électrons vers le réseau. Nous avons complété l'étude de l'impact du confinement sur la dynamique du transfert d'énergie électrons-réseaux dans des nanoparticules de métaux nobles et confirmé l'accélération de ces échanges pour des diamètres inférieurs à 10 nm à la fois dans l'or et l'argent. Cette dépendance a été récemment confirmée dans le cas du cuivre et du nickel. Comme dans le cas de la thermalisation électronique, cette accélération a été attribuée à la modification de l'écrantage de l'interaction coulombienne au voisinage de la surface de la nanoparticule. Cette interprétation reste cependant phénoménologique et un effort important en terme de modélisation est nécessaire pour comprendre les mécanismes mis en jeu. Nous avons entrepris l'étude du transfert d'énergie électrons-réseau dans des nanoparticules dont l'environnement modifie les propriétés internes dans le cas d'un greffage de la surface avec des composés aromatiques ou des ions Ag^+. Dans ce dernier cas, un ralentissement des échanges électrons-réseau a été mis en évidence dans les petites particules mais n'apparaît pas dans les plus grosses, en accord qualitatif avec une réduction des interactions

électrons-ions due à l'augmentation de la densité électronique. Ces études restent cependant très préliminaires, notamment du fait de la difficulté de la synthèse des échantillons. Elles seront poursuivies en utilisant notre nouvelle source femtoseconde amplifiée qui permettra une meilleure accordabilité en longueur d'onde.

Chapitre 4

Etude des oscillations acoustiques de nanoparticules métalliques

Lorsque l'on réduit la taille d'un système métallique, les modes de vibration du réseau cristallin (phonons) sont modifiés par rapport au métal massif. En particulier, pour une particule métallique sphérique de taille nanométrique, on s'attend à ce que les conditions aux limites imposées par la présence de la surface affectent les phonons dont la longueur d'onde est supérieure ou comparable à la taille de la nanoparticule. La structure de bande du milieu massif doit être remplacée par des modes confinés discrets dont les caractéristiques dépendent des propriétés de l'objet [94, 95, 97, 96, 98]. Par contre, les changements par rapport au métal massif sont trés faibles pour des modes de bord de la zone de Brillouin, modes dont la longueur d'onde est faible devant le rayon de la particule ($2\pi/q << R$).

Les modes acoustiques basses fréquences ont été étudiés par diffusion Raman spontanée dans les nanoparticules semi-conductrices et métalliques [102, 103, 104, 105, 106]. Cependant, dans le cas des métaux, la faiblesse des fréquences (qq cm^{-1}) et du signal mesuré permet la détermination de leur fréquence mais plus difficilement de leur largeur. De plus, le mode quadrupolaire domine la réponse qui est généralement observée, avec très peu de résultats concernant les modes radiaux [102, 103, 104, 105, 106, 107]. Les techniques résolues en temps sont ici très complémentaires en permettant une étude sélective des modes de vibration radiaux et la détermination de leur temps de relaxation. De telles études ont été réalisées dans des nanocristaux semi-conducteurs [108, 109] et dans des nanoparticules métalliques [110, 111, 112, 113, 114, 115, 116]. Nous avons étendu les études réalisées précedemment sur le mode radial fondamental (mode de respiration) [113] au premier mode harmonique en

réalisant un contrôle optique du mouvement de vibration des nanoparticules.

4.1 Modes de vibration d'une nanoparticule métallique

4.1.1 Modélisation du système

On s'intéresse aux modes de vibration acoustique de grande longueur d'onde, c'est-à-dire aux modes dont la longueur d'onde est très supérieure à la distance interatomique ($\lambda >> a$). On décrit classiquement ces modes en négligeant le caractère périodique et discontinu du réseau cristallin et en considérant la nanoparticule métallique étudiée comme un *milieu homogène élastique* [94, 97, 98]. Cette approche néglige également l'anisotropie des constantes élastiques. Les nanoparticules métalliques implantées au sein d'une matrice seront modélisées comme l'inclusion d'un milieu élastique caractérisé par la densité et les vitesses du son longitudinale et transverse du métal constituant la nanoparticule dans un autre milieu, supposé infini et dont les constantes (densité, vitesses du son) correspondent à celles de la matrice de l'échantillon.

La théorie des milieux continus nous permettra de déterminer les caractéristiques des modes de vibration observés dans une nanoparticule métallique.

4.1.2 Rappels de théorie des milieux continus

a) Description mathématique d'un milieu continu : tenseur de déformation

La position d'un point dans un milieu continu est définie par un vecteur position $\vec{r}$ dans un repère $(0, \vec{e_1}, \vec{e_2}, \vec{e_3})$. Sous l'action de forces appliquées, un solide va se déformer : un point défini par le vecteur position $\vec{r}$ se trouvera après déformation en $\vec{r'}$. On caractérise cette déformation par le vecteur déplacement $\vec{u} = \vec{r'} - \vec{r}$. Dans le cas de *faibles déformations*, le déplacement et ses dérivées sont faibles et la distance dl entre deux points devient [117] :

$$\begin{aligned} dl'^2 &= dl^2 + 2\,\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\,dx_i\,dx_k \\ &= dl^2 + \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i}\right) dx_i\,dx_k \\ &= dl^2 + 2u_{ik}\,dx_i\,dx_k \end{aligned} \tag{4.1}$$

où on a défini le *tenseur des déformations* u_{ik} par :

$$u_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i}\right) \tag{4.2}$$

b) Description des forces liées aux déformations d'un milieu continu : tenseur des contraintes

Dans un solide qui n'est pas déformé l'arrangement des atomes correspond à un état d'équilibre thermique et les différentes parties constituant le solide sont en équilibre les unes avec les autres. Cela n'est plus vrai dans un solide ayant subi une déformation : il apparaît des contraintes qui tendent à ramener le solide à sa position d'équilibre.

Si on considère un solide de volume $\mathcal{V}$ délimité par une surface $\mathcal{S}$, la résultante dans la direction i des forces appliquées sur ce système s'écrit :

$$F_i = \iiint_{\mathcal{V}} f_i \, dV$$

où f_i est la force exercée sur le système par unité de volume dans la direction notée i.

D'après le principe de l'action et de la réaction, la résultante des forces exercées par certaines parties du système sur d'autres est nulle. Seules les forces dont l'agent est extérieur au système, sont à considérer. Leur portée est si courte qu'on peut considérer qu'elles agissent uniquement sur la surface $\mathcal{S}$. Le théorème de Green-Ostrogradsky permet alors d'écrire :

$$f_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \tag{4.3}$$

puis

$$F_i = \iiint_{\mathcal{V}} f_i \, dV = \iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \, dV = \oint_{\mathcal{S}} \sigma_{ik} \, dS_k \tag{4.4}$$

où $\bar{\bar{\sigma}} = (\sigma_{ik})$ est le *tenseur des contraintes* et $\sigma_{ik} \, dS_k$ est la i^{ieme} composante de la force exercée sur l'élément de surface $d\vec{S}$. σ_{ik} est la i^{ieme} composante de la force exercée sur le système par unité de surface orthogonale à l'axe k.

La *loi de Hooke*, valable pour de faibles déformations, relie linéairement les contraintes aux déformations :

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial F}{\partial u_{ij}} \right)_T = \lambda u_{ll} \delta_{ik} + 2\mu u_{ij} \tag{4.5}$$

λ et μ sont les *coefficients de Lamé*.

L'écriture du bilan des forces appliquées sur un élément de volume de densité ρ donne *l'équation de Navier-Stokes* régissant sa dynamique :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \overrightarrow{\nabla} (\overrightarrow{\nabla} \cdot \vec{u}) - \mu \overrightarrow{\nabla} \wedge (\overrightarrow{\nabla} \wedge \vec{u}) \tag{4.6}$$

4.1.3 Résolution de l'équation de Navier

Dans le cas d'un corps élastique de dimension finie, on ne peut pas facilement séparer les modes de vibration en modes longitudinaux et transverses. Le calcul des modes propres de vibration d'une sphère, résolu pour la première fois par Lamb en 1882 [123], nécessite de décomposer le vecteur déplacement de la façon suivante :

$$\vec{u} = \vec{u}_0 + \vec{u}_1 + \vec{u}_2 \tag{4.7}$$

où $\vec{u}_0$, $\vec{u}_1$, $\vec{u}_2$ s'écrivent $\vec{u}_0 = \overrightarrow{grad}\,\Psi_0$, $\vec{u}_1 = \overrightarrow{rot}\,(\Psi_1\vec{r})$, et $\vec{u}_2 = \overrightarrow{rot}\,\left(\overrightarrow{rot}\,(\Psi_2\vec{r})\right)$. On a alors, $\overrightarrow{rot}\,\vec{u}_0 = \vec{0}$ et $div\,\vec{u}_i = 0$ pour $i = 1, 2$.

Les modes *sphéroïdaux* décrits par $\vec{u}_0$ sont associés à une déformation avec changement de volume et correspondent à la propagation d'une onde acoustique longitudinale à la vitesse :

$$v_L = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \tag{4.8}$$

Par contre, $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_2$, à divergence nulle, correspondent aux modes *torsionnels* qui ne modifient pas le volume. Ils décrivent la propagation d'une onde acoustique transverse à la vitesse :

$$v_T = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \tag{4.9}$$

Milieu	$v_L\ (m.s^{-1})$	$v_T\ (m.s^{-1})$	$\rho\ (kg.m^{-3})$
Argent	3650	1660	10400
Or	3240	1200	19700
Verre 50 BaO-50 P_2O_5	4610	2590	3810
Flint lourd	3980	2380	3880
Silice fondue	5968	3764	2200
Crown léger	5100	2840	2240

Tab. 4.1: *Propriétés élastiques de l'argent, de l'or et de différents verres : vitesses du son longitudinale (v_L), transverse (v_T) et densité volumique ρ [118, 119, 120].*

Le tableau 4.1 rassemble les valeurs des vitesses du son longitudinale et transverse ainsi que les masses volumiques de l'or, de l'argent et de différents verres.

Lorsqu'on interdit une translation globale du système ($\vec{u}(\vec{0}) = \vec{0}$), les solutions de l'équation de Navier s'écrivent à l'intérieur de la sphère :

$$\Psi_i(\vec{r},t) = \sum_l \sum_{m=-l}^{m=l} A_{l,i}^m . j_l\left(\frac{\omega_l^m r}{v_i}\right) . Y_l^m(\theta,\varphi) . e^{i\omega_l^m t} + c.c \tag{4.10}$$

Les solutions sont indexées par deux entiers l et m avec la condition $|m| \leq l$. La dépendance radiale des potentiels solutions de l'équation de Navier est fournie par les fonctions de Bessel de première espèce définies par :

$$j_l(x) = x^l \left(-\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l \left(\frac{\sin x}{x}\right)$$

L'expression des solutions à l'extérieur de la sphère est similaire mais les fonctions de Bessel utilisées sont du troisième type afin de satisfaire la condition $\vec{u}(+\infty) = \vec{0}$.

Pour chaque mode (l, m), il y a six coefficients $A_{l,i}^m$: trois pour les potentiels décrivant le déplacement à l'intérieur de la sphère et trois pour l'extérieur. Ceux-ci sont imposés par les conditions aux limites et par la relation entre contrainte et déformation donnée par la loi de Hooke (Eq. 4.5). Leur détermination se ramène à la résolution d'un système homogène d'équations linéaires. Celui-ci admet des solutions non triviales si et seulement si son déterminant est nul, ce qui fournit l'équation de dispersion donnant les valeurs des pulsations ω_l^m en fonction des vitesses du son. On montre que ces pulsations ne dépendent pas de m. Pour l donné, il existe une infinité de solutions notées ω_{lk}, chacune dégénérée 2l+1 fois.

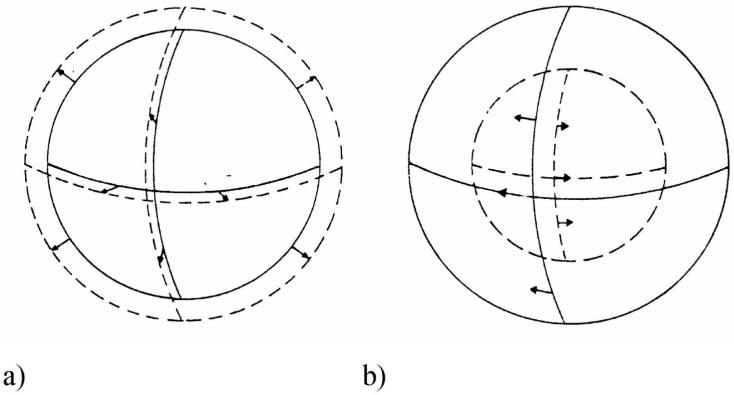


Fig. 4.1: *Allure générale des déplacements associés à des modes sphéroïdaux (a) et torsionnels (b).*

Les modes torsionnels sont obtenus pour $l \geq 1$. Les modes sphéroïdaux sont obtenus pour toute valeur de l ; ils associent torsion et dilatation.

Le caractère discontinu de la matière doit être réintroduit pour limiter le nombre de modes possibles en imposant $l \leq l_{max}$ avec [95] :

$$\sum_{k,l=0}^{k_{max},l_{max}} (2l+1) = 3N - 3 \tag{4.11}$$

où N est le nombre d'atomes de la particule. k_{max} est donné par le fait que la distance entre noeuds ne peut pas être inférieure à la distance interatomique.

Par la suite, nous ne nous intéresserons qu'aux solutions correspondants à $l = 0$, car les déplacements associés sont *isotropes* et *radiaux*.

4.1.4 Modes radiaux de vibration d'une nanoparticule métallique

a) Pourquoi ne s'intéresser qu'aux modes radiaux ?

L'excitation des modes de vibration au cours d'une expérience pompe-sonde femtoseconde sur des nanoparticules métalliques, provient de l'absorption de l'énergie de l'impulsion de pompe par le gaz d'électrons de la particule (§4.1.5). Il s'agit d'un mécanisme complétement isotrope et seuls les modes associés à un déplacement isotrope peuvent être excités : il s'agit des *modes radiaux de vibration* [27].

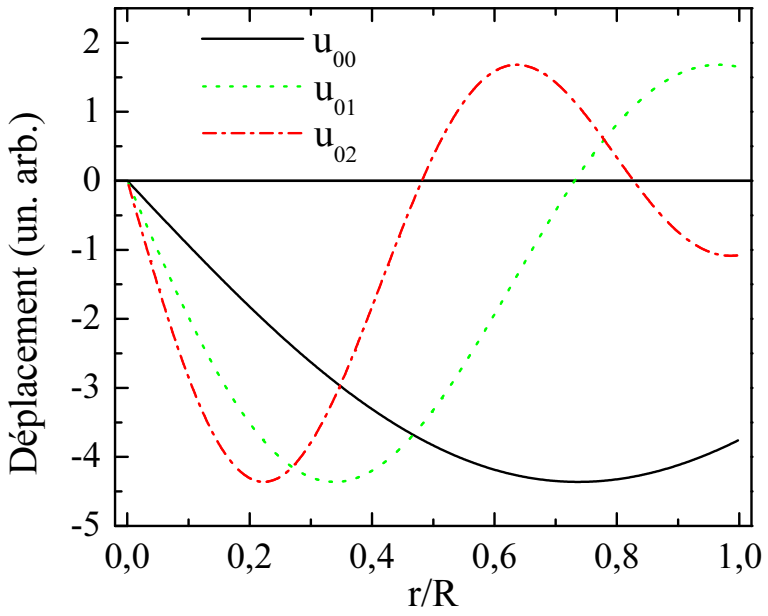


Fig. 4.2: *Profil spatial des déplacement u_{00}, u_{01} et u_{02} des trois premiers modes radiaux à l'intérieur d'une sphère de rayon R.*

Ils sont un cas particulier de modes sphéroïdaux pour lesquels $l = 0$. L'expression du déplacement pour le mode radial d'ordre k est donnée par l'expression suivante :

$$u_{ok}(r) = \frac{A_{ok}}{x_k^2}\left(x_k \cos x_k - \sin x_k\right) \tag{4.12}$$

où $x_k = \omega_{ok}\, r/v_L$.

Le profil du déplacement pour différents modes radiaux est présenté figure 4.2. Pour le mode fondamental, ce profil correspond à un mouvement de type respiration où tous les points de la sphère s'écartent ou se rapprochent de son centre simultanément. L'amplitude de déplacement est maximale au voisinage de la surface de la sphère. Pour les modes d'ordre plus élevé, le déplacement présente des noeuds i.e. des points où il est nul.

b) Calcul des pulsations des différents modes radiaux

Le calcul des pulsations ω_{ok} des modes de vibration radiaux se fait en écrivant le potentiel (4.10) avec $l = 0$ et $m = 0$ puis en calculant le déplacement et les contraintes associés. L'écriture des conditions aux limites à l'interface entre la nanoparticule métallique et la matrice fournit l'équation aux valeurs propres vérifiée par la pulsation réduite $x_R = \omega R/v_L^{(s)}$:

$$x_R \cot x_R = 1 - \frac{x_R^2}{\eta}\frac{1 + i x_R/\alpha}{x_R^2 + 4(\alpha\gamma)^2\left\{(\eta\beta^2)^{-1} - 1\right\}(1 + i x_R/\alpha)} \tag{4.13}$$

avec $\alpha = v_L^m/v_L^s$, $\beta = v_T^m/v_T^s$, $\gamma = v_T^m/v_L^m$ et $\eta = \rho^m/\rho^s$, les indices m et s désignant respectivement la matrice et la sphère.

Les solutions x_R^k de cette équation comportent une partie réelle donnant la pulsation des oscillations du mode radial considéré et une partie imaginaire introduisant un amortissement des oscillations [98]. Le temps caractéristique d'amortissement τ_{ok} est relié aux propriétés élastiques (vitesses du son, densité) des deux matériaux.

Les valeurs des parties réelles et imaginaires de la pulsation réduite x_R^k pour les 9 premiers modes radiaux sont données figure 4.3 pour des nanosphères d'argent incluses dans différentes matrices. La partie réelle de x_R^k est proche de multiples de π et dépend peu des caractéristiques mécaniques de la matrice. En admettant cette valeur limite, on peut approximer la pulsation du k^{ieme} mode radial par :

$$\omega_{ok} \approx \pi(k+1)\frac{v_L^{(s)}}{R} \tag{4.14}$$

Pour une nanoparticule d'argent de diamètre D, la période du k^{ieme} mode radial est donc :

$$T_{ok}(ps) \approx \frac{D\ (nm)}{3,65(k+1)} \tag{4.15}$$

Plus précisément, pour un diamètre de 26 nm, la période d'oscillation du mode radial fondamental est de 8 ps.

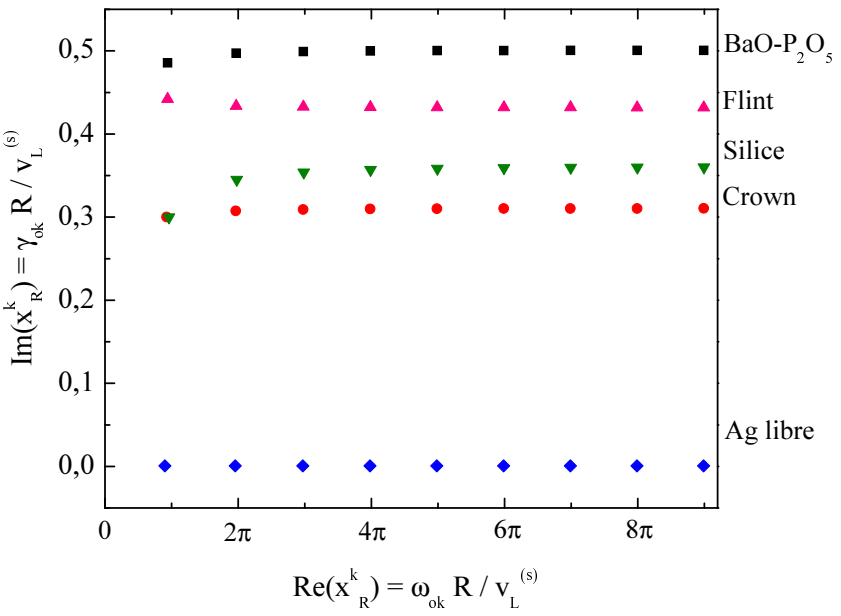


FIG. 4.3: *Partie réelle (fréquence) et imaginaire (amortissement) de la fréquence réduite x_R des premiers modes radiaux d'une sphère d'argent de rayon R incluse dans différents verres.*

Le taux d'amortissement

$$\gamma_{ok} = 1/\tau_{ok} = \frac{\mathrm{Im}(x_R) v_L^{(s)}}{R} \tag{4.16}$$

des modes radiaux est, au contraire, très sensible à la nature de l'environnement de la particule. En effet, le mouvement oscillatoire d'une particule métallique s'accompagne de la propagation d'ondes acoustiques dans la matrice environnante. Le contact mécanique particule/matrice induit donc une perte d'énergie qui se traduit par un amortissement des oscillations. La vitesse à laquelle l'énergie est évacuée dépend beaucoup du matériau constituant la matrice et de la qualité de l'interface particule/matrice. Par ailleurs, l'efficacité des pertes étant proportionnelle au rapport entre l'énergie stockée dans la particule ($\propto R^3$) et le flux à travers sa surface ($\propto R^2$), le temps caractéristique d'amortissement τ doit donc être proportionnel à R. C'est ce que donne la résolution complète de l'équation (4.13) dans

le cadre d'un couplage faible (fort désaccord d'impédance acoustique $Z = \rho v_L$) entre les matériaux composant la sphère et la matrice. τ_{ok} varie faiblement avec k, avec une variation dépendant de l'environnement mais n'excèdant pas 15 % sur les dix premiers modes pour les environnement modélisés (Fig. 4.3).

Nous présentons en annexe une approche différente du calcul qui permet d'obtenir facilement la pulsation et le taux d'amortissement des modes radiaux de systèmes plus complexes du type coeur-couronne ou comportant plusieurs couches. Nous avons également calculé les profils du déplacement et de la pression associés aux différents modes.

4.1.5 Excitation des modes de vibration acoustique de nanoparticules métalliques

Les lasers impulsionnels picoseconde puis femtoseconde ont permis l'excitation et la détection cohérentes des modes de vibration dans différents milieux (métaux, semi-métaux, semi-conducteurs, isolants...) [124]. La génération cohérente de phonons dans un milieu transparent se fait à partir d'une interaction lumière-matière de type Raman [124]. En décrivant les modes de vibration par un ensemble d'oscillateurs harmoniques amortis, excités par une force F due à l'onde électromagnétique incidente, l'amplitude de vibration Q pour un mode de phonon de pulsation Ω est donnée par :

$$\frac{d^2Q}{dt^2} + 2\gamma\frac{dQ}{dt} + \Omega^2 Q = F(\vec{r}, t) \tag{4.17}$$

L'amortissement est introduit de façon phénoménologique via un terme de frottement fluide [130]. La méthode des fonctions de Green permet d'obtenir Q :

$$Q(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{t} \frac{\sin\left[\Omega(t-\tau)\right]}{\Omega} F(\vec{r}, \tau)\, d\tau \tag{4.18}$$

L'amplitude Q est imposée par la composante de Fourier de la force F à la fréquence Ω. Ce mode ne pourra être excité efficacement que si la durée du processus d'excitation est inférieure à $1/\Omega$.

a) Mécanismes d'excitation

Dans un milieu transparent, F est directement proportionnelle à l'impulsion de pompe (diffusion Raman hors résonance). Une impulsion de durée inférieure à $1/\Omega$ induira un mouvement d'oscillation d'amplitude :

$$Q(t) \propto \sin \Omega t \tag{4.19}$$

Ce mécanisme dit *direct* correspond en fait à l'application d'une force sur l'oscillateur : les oscillateurs oscillent autour de leur position d'équilibre (Fig. 4.4-a).

Dans un milieu absorbant, le mécanisme souvent invoqué pour la génération cohérente de phonons est un mécanisme de déplacement ou mécanisme indirect [125, 126, 127]. Il correspond au déplacement photoinduit de la position d'équilibre des atomes suivi de leur oscillation autour de la nouvelle position d'équilibre (Fig. 4.4-b). Dans ce cas, la force appliquée est donnée par une fonction du type Heavyside et donc :

$$Q(t) \propto 1 - \cos \Omega t \tag{4.20}$$

Le mécanisme d'excitation par déplacement est en fait un cas particulier de diffusion Raman résonante [128].

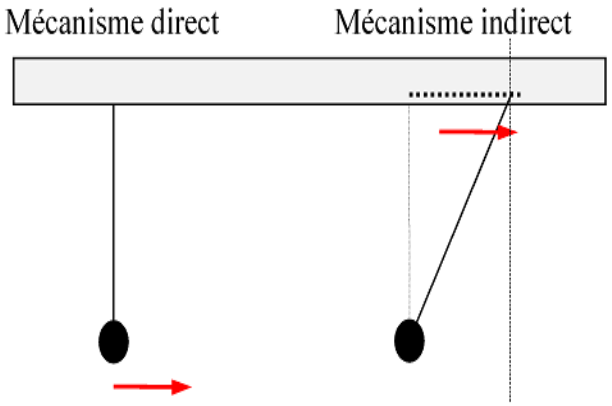


FIG. 4.4: *Deux mécanismes possibles d'excitation des oscillations.*

Dans les expériences pompe-sonde femtosecondes réalisées sur des nanoparticules métalliques, la perturbation du milieu se fait via l'absorption d'une impulsion de pompe par le gaz d'électrons. L'excitation résultante des modes radiaux possède les deux composantes : directe qui correspond à la force exercée par les électrons excités sur le réseau et indirecte associé à l'échauffement rapide du réseau en un temps de l'ordre de τ_{e-ph} lors du refroidissement des électrons [65]. Dans ce deuxième cas, le rayon d'équilibre correspondant au nouvel équilibre thermique est augmenté beaucoup plus rapidement que la période d'oscillation (temps caractéristique du déplacement de la surface). Les nanoparticules n'ont pas le temps de se dilater et sont donc hors équilibre mécanique. Pour les plus grosses tailles, ($D > 15$ nm), le mécanisme indirect domine conduisant à une oscillation de type cosinus. Il peut être décrit par la force équivalente suivante :

$$F_I = \Omega^2 Q_o \left(1 - e^{-t/\tau_{e-ph}}\right) \tag{4.21}$$

La partie oscillante de la solution de (4.17) s'écrit donc :

$$Q^{osc}(t) = -\frac{Q_o}{\sqrt{1+(\Omega\,\tau_{e-ph})^2}}\; e^{-\gamma t}\;\cos\left(\Omega t - \varphi\right) \tag{4.22}$$

avec

$$\varphi = \arctan\left(\frac{\gamma}{\Omega} + \frac{\Omega}{1/\tau_{e-ph} - 2\gamma}\right) \tag{4.23}$$

b) Excitation des différents modes radiaux

Tous les modes de vibrations radiaux dont la partie spatiale du déplacement $u_{ok}(r)$ est isotrope vont être excités. Le déplacement total est donc la somme des déplacements de chacun des modes radiaux pondérés par leur amplitude d'excitation :

$$\begin{aligned} u(r,t) &= \sum_k Q_k(t).u_{ok}(r) \\ &= \sum_k \left\{Q_{ok} + B_k e^{-t/\tau_{e-ph}} + G_k e^{-\gamma_{ok}t}\cos\left(\omega_{o\,k}t - \varphi_{o\,k}\right)\right\}.u_{ok}(r) \end{aligned} \tag{4.24}$$

avec, pour le terme oscillant, (Eq. 4.22) :

$$G_k = -\frac{Q_{ok}}{\sqrt{1+(\omega_{ok}\,\tau_{e-ph})^2}} \tag{4.25}$$

L'augmentation de la température du réseau ΔT_L induit une augmentation du rayon des particules qui, en régime stationnaire, devient $R + \Delta R_\infty$ avec $\Delta R_\infty / R = \beta.\Delta T_L$ (où β est le coefficient d'expansion thermique linéaire). Le déplacement correspondant à cette dilatation est donné par l'équation (4.24) pour $t \to \infty$ (fond thermique) :

$$u(r,+\infty) = \sum_k Q_{ok}.u_{ok}(r) = \frac{\Delta R_\infty}{R}\,r \tag{4.26}$$

La contribution des différents modes dépend de l'adaptation entre le déplacement qui leur est associé et celui correspondant à un changement de volume de la sphère. De façon plus quantitative, nous pouvons calculer l'amplitude relative d'excitation (coefficients Q_{ok}) en décomposant la dilatation sur la base des modes radiaux :

$$Q_{ok} = \frac{\Delta R_\infty}{R}\,\langle u_{ok}(r)|r\rangle \tag{4.27}$$

La partie spatiale du déplacement du mode de vibration radial d'ordre k, est donnée par l'équation (4.12). En approchant sa fréquence propre par $\omega_{ok} \approx (k+1)\pi v_L^{(s)}/R$, et avec la normalisation $\langle u_{ok}(r)|u_{ok}(r)\rangle = \frac{1}{\Omega}\int_\Omega u_{ok}^2(r)\,d^3\vec{r} = 1$ (où Ω est le volume de la particule), les

coefficients A_{ok} dans l'expression (4.12) sont donnés par $A_{ok} = \sqrt{2/3}(k+1)\pi$. Nous obtenons alors :

$$Q_{ok} = \Delta R_\infty \frac{3\sqrt{6}}{\pi^2} \frac{(-1)^{k+1}}{(k+1)^2} \tag{4.28}$$

Le mode fondamental dont le déplacement correspond le mieux à une dilatation possède donc une contribution nettement plus importante que les autres modes ($Q_{oo}/Q_{o1} \approx 4$). Par ailleurs, la dynamique du mécanisme d'excitation (processus indirect dominant) va favoriser les modes de plus grande période, c'est-à-dire à nouveau le mode fondamental (terme $\omega_{ok}\,\tau_{e-ph}$ dans (4.25)).

En considérant ces deux effets de sélection temporelle et spatiale, le mode fondamental est excité avec une amplitude 6 fois plus grande que le mode harmonique d'ordre 1 et environ 20 fois plus grande que le mode harmonique d'ordre 2 pour des nanosphères de diamètre $D = 26$ nm. Pour des grands k, on peut en fait écrire :

$$\frac{G_k}{G_o} \approx \left|\frac{Q_{ok}}{Q_{oo}}\right| \frac{\omega_{ok}}{\omega_{oo}} \approx \frac{1}{(k+1)^3} \tag{4.29}$$

L'efficacité de l'excitation des modes de vibration radiaux décroît donc très rapidement lorsque k augmente. C'est pour cette raison, que seul le mode fondamental avait été identifié dans les études précédentes [27, 65].

4.2 Etude résolue en temps du mode de vibration radial fondamental

4.2.1 Changement de transmission de nanoparticules d'argent au voisinage de la RPS

Le changement de transmission de nanoparticules d'argent de 26 nm de diamètre dispersées dans du verre 50 BaO-50 P_2O_5 mesuré sur des temps longs grâce au dispositif pompe-sonde décrit au chapitre 2 est présenté sur la figure 4.5. La longueur d'onde de sonde est choisie proche de la résonance plasmon de surface ($\hbar\omega_s = 2,82$ eV), et la longueur d'onde de pompe est dans l'infrarouge proche ($\hbar\omega_p = \hbar\omega_s/2$). Le faisceau sonde est obtenu à partir du faisceau pompe par doublement de fréquence (Chap. 2).

Le signal aux temps courts ($t << 3$ ps) correspond à la cinétique électronique (mise hors-équilibre du gaz d'électrons et transfert de l'énergie vers le réseau, Chap. 3). Aux temps longs,

on observe une modulation périodique du changement de transmission avec une période de quelques picosecondes, qui se superpose à un fond thermique. Celui-ci décroît sur une échelle de temps de l'ordre de la centaine de picosecondes par transfert d'énergie des nanoparticules vers la matrice.

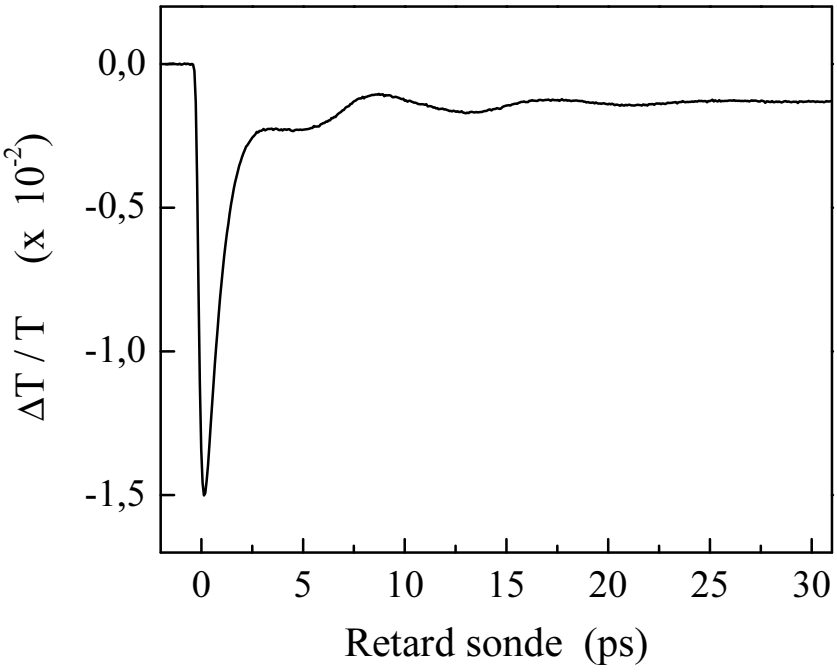


Fig. 4.5: *Changement de transmission de nanoparticules d'argent de diamètre $D = 26$ nm dispersées dans du verre 50 BaO-50* P_2O_5. $\hbar\omega_p = 1,41$ *eV et* $\hbar\omega_s = 2,82$ *eV.*

La modulation observée est due à l'excitation cohérente (en phase) du mode radial fondamental de l'ensemble des nanoparticules excitées par le faisceau pompe [27]. Leurs oscillations induisent une modulation des caractéristiques électroniques et donc des propriétés optiques du matériau composite qui est détectée par le faisceau sonde. Il a été montré que cette modulation correspond à une oscillation de la fréquence de la résonance plasmon de surface [27] :

$$\Omega_R = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^{ib}(\Omega_R) + 2\,\varepsilon_m}} \tag{4.30}$$

La variation du volume des nanoparticules, consécutive à l'excitation du mode de vibration radial fondamental, va induire une variation de plusieurs termes de l'équation (4.30), et en particulier de la *densité des électrons de conduction* intervenant dans l'expression de la pulsation plasma ω_p et de la *partie réelle de la constante diélectrique interbande.*

Les caractéristiques temporelles de la modulation détectée (pulsation et taux d'amortissement) sont indépendantes de la longueur d'onde de sonde. Cette dernière impose par contre l'amplitude de la partie oscillante du signal détecté : il est impossible de détecter des oscillations de $\Delta T/T$ en sondant loin de la résonance plasmon de surface, ce qui suggererait comme contribution dominante la variation de la pulsation plasma.

4.2.2 Période et amortissement du mode de vibration radial fondamental

La partie oscillante du changement de transmission mesuré dans des nanoparticules d'argent de diamètre $D = 26$ nm est présenté figure 4.6. L'amélioration de la sensibilité de notre système expérimental femtoseconde nous a permis d'améliorer très nettement le rapport signal à bruit dans ces mesures.

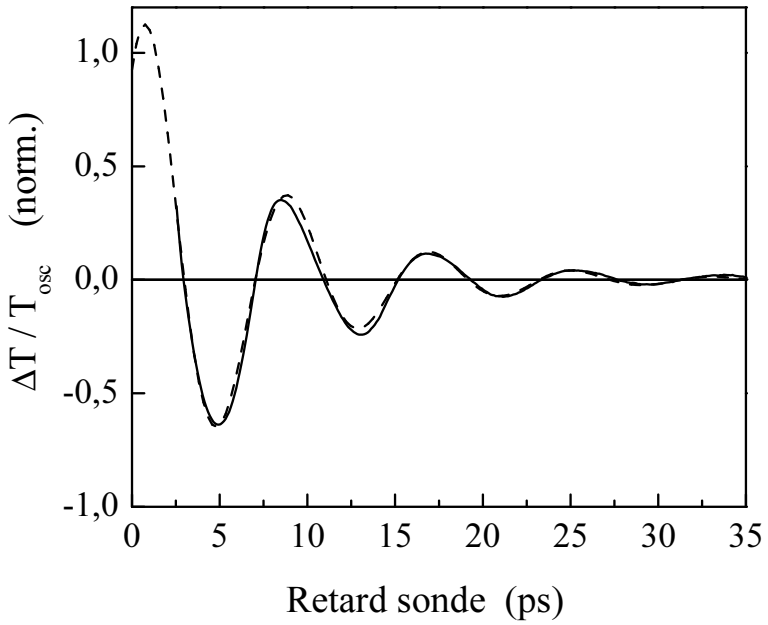


Fig. 4.6: *Partie oscillante du changement de transmission de la figure 4.5. La ligne en trait pointillé représente un ajustement au moyen d'une sinusoïde amortie du type (4.31).*

Cette partie oscillante, $\Delta T/T_{osc}$, a été extraite par soustraction du signal électronique aux temps courts modélisé par une exponentielle décroissante et par soustraction du fond thermique lentement décroissant aux temps longs. Le signal électronique étant dominant aux temps courts, elle ne peut être obtenue que pour des délais supérieurs à 2,5 ps.

$\Delta T/T_{osc}$ est bien reproduite par une sinudoïde amortie du type :

$$s(t) = C\, e^{-t/\tau_{eff}}\, \cos(\omega t - \varphi) \tag{4.31}$$

avec cependant une déviation systèmatique (Fig. 4.6). Le mode radial fondamental domine la réponse et on peut ainsi extraire sa pulsation ω, son temps d'amortissement τ_{eff} et sa phase φ [27].

Les mesures effectuées sur différents échantillons de nanoparticules d'argent de diamètre moyen compris entre 6 et 30 nm montrent une dépendance linéaire de la période du mode radial fondamental en accord avec l'expression (4.15) (Fig. 4.7-a).

Il est important de noter que le signal mesuré est la somme des réponses de toutes les particules situées dans la zone de l'échantillon illuminée par la pompe et par la sonde. Il correspond donc à une moyenne des réponses individuelles alors que l'étude théorique effectuée au §4.1 ne décrit qu'une seule particule au sein d'une matrice.

Cette moyenne des réponses individuelles de nanoparticules dont les tailles sont statistiquement distribuées est à l'origine d'une contribution *inhomogène* à l'amortissement du signal expérimental. En effet, des particules de tailles légérement différentes vont avoir des fréquences de vibration distinctes (Eq. 4.15). Après leur excitation en phase, chacune des particules évolue avec sa propre fréquence, ce qui conduit à un déphasage progressif de leurs mouvements et donc à un brouillage du signal moyen. Cet effet est d'autant plus important que la distribution en taille est large.

L'autre contribution, dite *homogène*, à l'amortissement des oscillations détectées est induite par le transfert d'énergie acoustique de la nanoparticule vers la matrice dû au couplage mécanique entre les deux milieux. Elle est intrinsèque au système particule + matrice et est reliée à la partie imaginaire de la pulsation réduite x_R [27].

En connaissant la distribution en taille $C_i(R_i)$ de nos échantillons, et en négligeant la variation du temps d'amortissement $\tau_h(R_i)$ avec la taille, nous pouvons reproduire le signal expérimental avec la fonction effective d'ajustement suivante :

$$s_R(t) = e^{-t/\tau_h(R)} \sum_{R_i} C_i\, \cos(\omega_{oo}(R_i)t - \varphi_{oo}(R)) \tag{4.32}$$

où $\tau_h(R)$ est le temps d'amortissement homogène moyen de l'échantillon (Fig. 4.8).

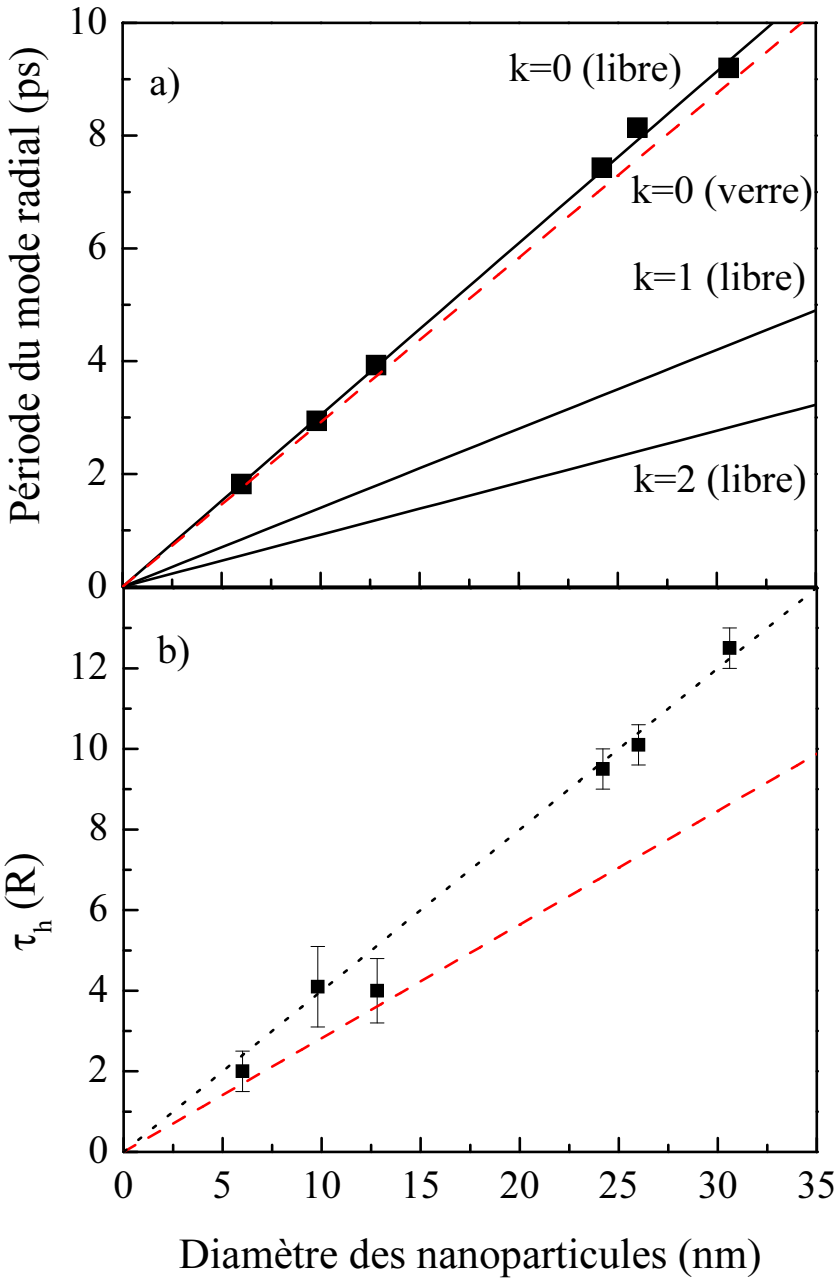


Fig. 4.7: *Période (a) et temps d'amortissement (b) mesurés dans des nanoparticules d'argent dispersées dans une matrice de verre 50 BaO-50* P_2O_5. *a) Période des modes de vibration radiaux fondamental* $k = 0$, *et harmoniques d'ordre 1 et 2 de sphères d'argent libres (trait plein) et du mode radial fondamental dans le cas d'une matrice de verre 50 BaO-50* P_2O_5 *(tirets). b) Temps d'amortissement homogène du mode de vibration radial fondamental de nanoparticules d'argent dans une matrice de verre 50 BaO-50* P_2O_5 *(carrés). Pointillés : ajustement des résultats expérimentaux. Tirets : amortissement calculé.*

Dans le cas de nos échantillons en matrice vitreuse, l'amortissement homogène domine la réponse car la contribution inhomogène est relativement faible (30 %). Il est donc possible de déterminer $\tau_h(R)$ précisément (Fig. 4.7-b). Celui-ci présente une dépendance linéaire du temps d'amortissement en fonction du diamètre en accord avec le modèle exposé au §4.1.4-b).

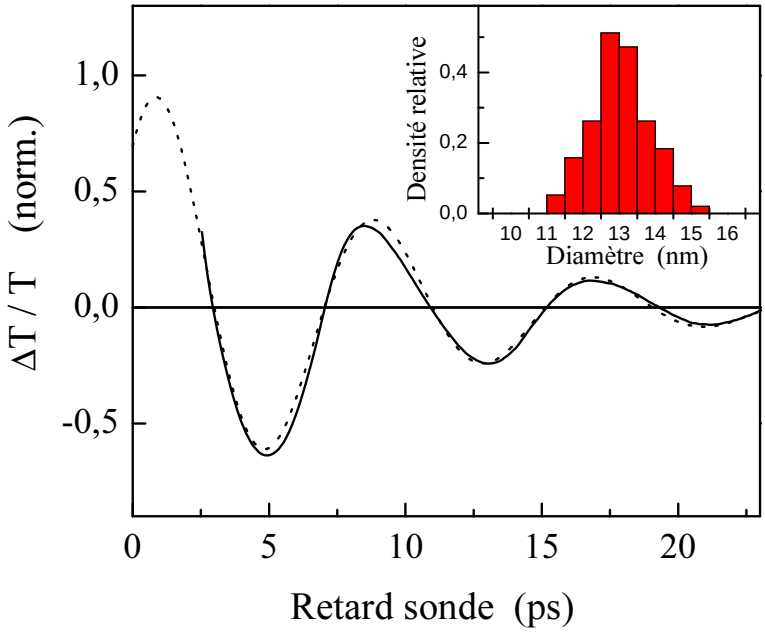


Fig. 4.8: *Ajustement au moyen de l'expression (4.32) de la partie oscillante de $\Delta T/T$ mesurée dans des nanoparticules d'argent de 26 nm de diamètre dispersées dans une matrice de verre 50 BaO-50* P_2O_5*. Insert : distribution en taille des particules étudiées.*

L'ajustement réalisé au moyen de l'expression (4.32) reproduit mieux la courbe expérimentale. Cependant, une déviation systématique reste présente, toujours observée dans l'ensemble des ajustements réalisés (Fig. 4.8). On peut en effet remarquer que le signal expérimental atteint son premier minimum après la courbe théorique puis son second maximum avant, et ainsi de suite. Cette déviation suggère la contribution de modes de vibration d'ordres supérieurs.

4.2.3 Mise en évidence par transformée de Fourier du mode radial harmonique d'ordre 1

Il est possible de mettre en évidence expérimentalement cette contribution dans le domaine des fréquences. La figure 4.9 représente le module de la transformée de Fourier de la partie oscillante du changement de transmission $\Delta T/T_{osc}$ en fonction de la fréquence.

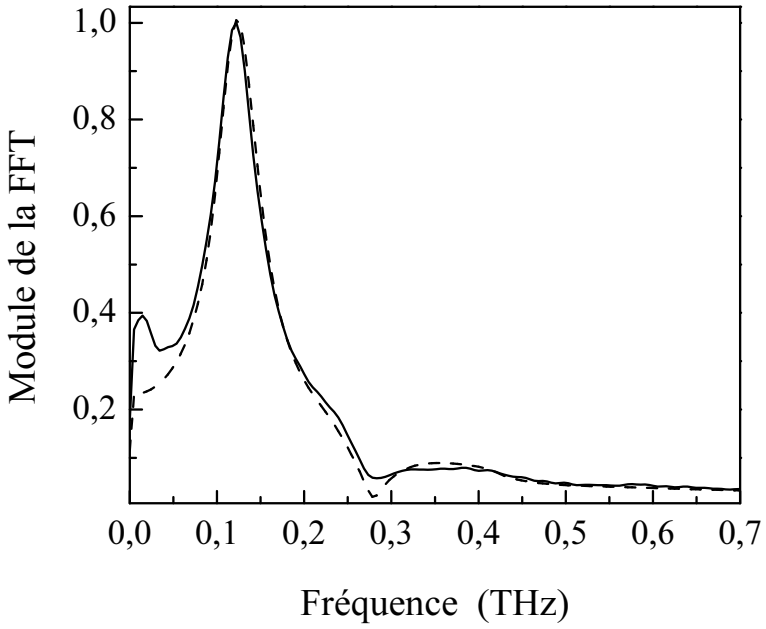


FIG. 4.9: *Module de la transformée de Fourier de $\Delta T/T_{osc}$ (ligne continue). Module de la transformée de Fourier du signal théorique $S_{th}(t)$ prenant en compte les modes de vibration d'ordre $k = 0,1$ et 2, et la distribution en taille de particules (tirets). La FFT a été réalisée sur les deux signaux à partir de $t_{FFT} = 2,5$ ps.*

Un pic important est observé autour de 0,12 THz correspondant à la contribution du mode de vibration radial fondamental ($T_{oo} = 8$ ps, Fig. 4.7). Le pic qui est observé aux basses fréquences est un artefact traduisant une soustraction imparfaite du fond thermique lentement décroissant lors de l'extraction de la partie oscillante du signal. Le minimum observé autour de 0,28 THz est par contre significatif. Cette fréquence est proche de celle du mode radial harmonique d'ordre 1, indiquant une contribution des modes radiaux d'ordres supérieurs. Contrairement aux mesures réalisées par spectroscopie Raman spontanée, aucune contribution du mode de vibration sphéroïdal quadrupolaire dont la fréquence théorique est $\nu_{20}^{quad} = 0,053$ THz n'est observée. Cela confirme qu'au cours de nos expériences, nous excitons exclusivement des modes de vibration correspondant à des déplacements isotropes dans la particule.

L'allure de la transformée de Fourier est une conséquence de l'interférence entre les modes $k = 0$ et $k = 1$ excités de façon cohérente. Nous avons calculé la transformée de Fourier du signal théorique $S_{th}(t)$ prenant en compte les contributions des trois premiers modes radiaux $k = 0, 1, 2$ et l'influence de la distribution en taille. En prenant les amplitudes relatives

d'excitation dans le rapport 1 : 6 : 20 (§4.1.5), le signal théorique s'écrit :

$$S_{th}(t) = e^{-t/\tau_h(R)} \sum_{R_i} C_i \left\{ \cos(\omega_{oo}(R_i)\, t - \varphi_{oo}(R)) + \frac{1}{6} \cos(\omega_{o1}(R_i)\, t - \varphi_{o1}(R)) + \frac{1}{20} \cos(\omega_{o2}(R_i)\, t - \varphi_{o2}(R)) \right\} \quad (4.33)$$

Les transformées de Fourier de $S_{th}(t)$ calculées avec les phases théoriques (Eq. 4.23) ou en supposant une phase égale pour les trois modes sont similaires. Elles présentent trois larges pics qui se chevauchent (Fig. 4.10). Du fait de ce recouvrement, le module de la transformée de Fourier a une forme différente selon l'instant t_{FFT} à partir duquel celle-ci est calculée. Après la première demi-période du mode harmonique, le mode fondamental est en opposition de phase avec le mode harmonique. La transformée de Fourier est donc la différence des deux pics correspondant au mode $k = 0$ et $k = 1$ ce qui crée un minimum prés de la fréquence du mode $k = 1$. On retrouve ainsi, dans le module de la transformée de Fourier calculée aprés 2,5 ps (Fig. 4.9), le même minimum que pour le signal expérimental.

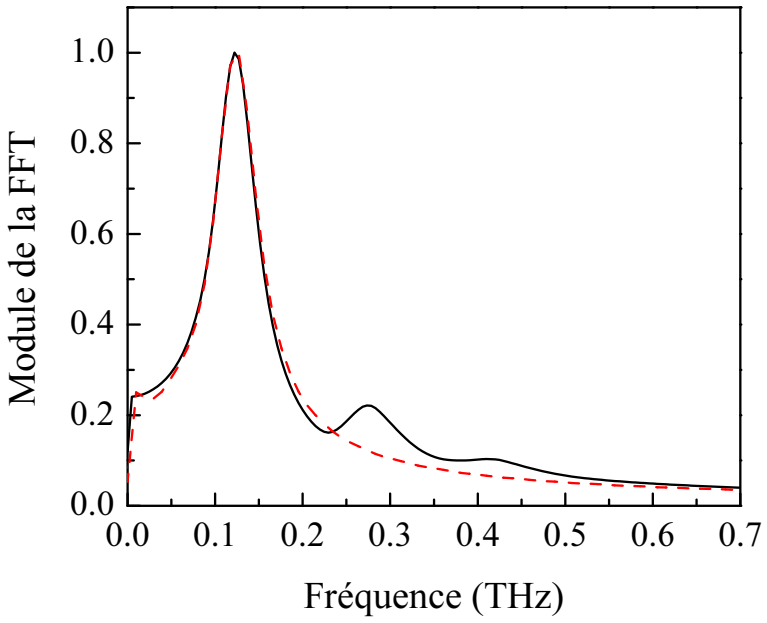


Fig. 4.10: *Transformée de Fourier à partir de $t_{FFT} = 0$ du signal calculé $S_{th}(t)$ prenant en compte les modes de vibration d'ordre $k = 0$,1 et 2, et la distribution en taille de particules (ligne continue) et du signal correspondant au seul mode fondamental (tirets).*

4.3 Etude sélective du mode mode radial harmonique d'ordre 1

Dans le domaine temporel, le signal calculé en prenant en compte en plus du mode fondamental les modes radiaux d'ordre 1 et 2 (Fig. 4.11) présente la même déviation systématique avec le seul mode fondamental que le signal expérimental (Fig. 4.6).

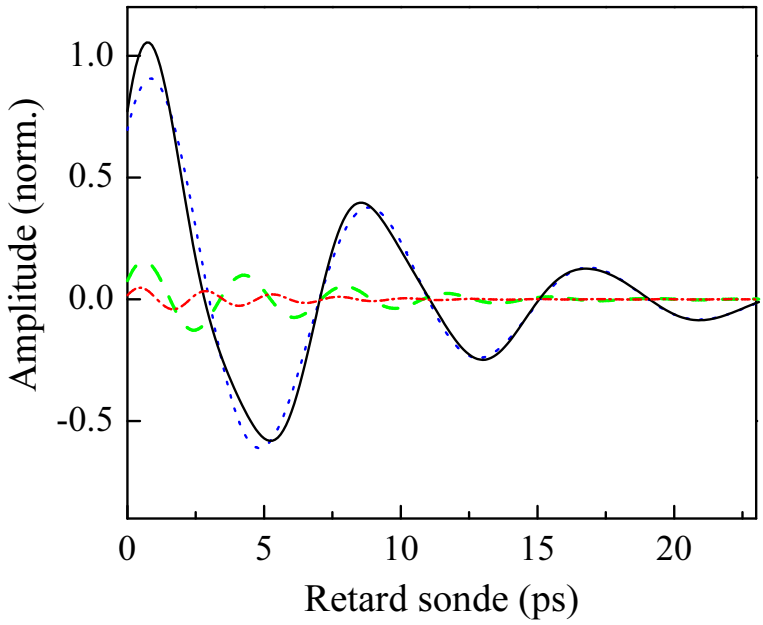


Fig. 4.11: *Trait plein : calcul de la partie partie oscillante du signal pour des particules d'argent ($D = 26$ nm) en prenant en compte les contributions des trois premiers modes radiaux et la distribution en taille des particules (Fig. 4.8, insert). Les amplitudes ont été prises dans le rapport* $1 : 6 : 20$. *Les lignes en points, traits, et traits-points représentent respectivement les modes* $k = 0$, *1 et 2.*

Le signal dû au mode $k = 1$ étant très faible, il est difficile d'en déduire ses caractéristiques. Afin de l'étudier sélectivement et de comparer ses propriétés aux prédictions théoriques, nous avons réalisé des expériences pompe-sonde avec deux impulsions pompes pour contrôler le mouvement acoustique des nanosphères.

4.3.1 Principe de l'étude

Il est possible au moyen de deux impulsions de pompe de réaliser un *contrôle optique* de la vibration de nanoparticules métalliques. En effet, si on envoie sur une nanoparticule une seconde impulsion de pompe retardée d'une durée équivalente à une demi-période du mode

fondamental, et dont l'amplitude est ajustée à celle du mode fondamental après amortissement, on arrête l'oscillation de ce mode. Par contre, on renforce la contribution du mode harmonique d'ordre 1 dont la période est environ deux fois plus faible.

L'effet de la seconde impulsion de pompe est de lancer l'oscillation du mode fondamental en opposition de phase par rapport à celle initiée par la première. Le principe du contrôle de l'oscillation d'une nanoparticule métallique est présenté figure 4.12.

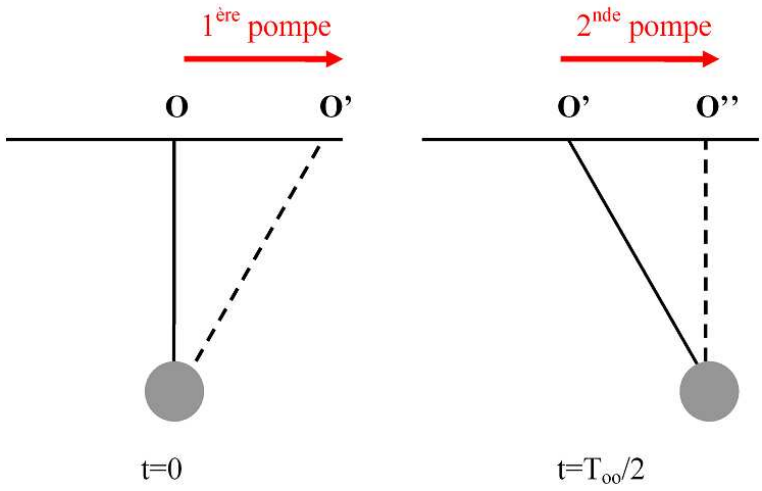


FIG. 4.12: *Principe du contrôle optique de l'oscillation d'une nanosphère.*

Dans le cas de grosses nanoparticules, l'excitation d'un mode de vibration est essentiellement indirecte : le rayon d'équilibre $R_{éq}$ après échauffement de la nanoparticule par une première impulsion de pompe devient $R_{éq} = R + \Delta R_1$. Après $T_{oo}/2$, le rayon de la nanoparticule a dépassé cette valeur est vaut $R(t = T_{oo}/2)$. Si une seconde impulsion de pompe échauffe la particule de sorte que cette valeur corresponde au nouveau rayon d'équilibre, $R(t = T_{oo}/2) = R'_{éq} = R + \Delta R_1 + \Delta R_2$, il y aura arrêt des oscillations du mode fondamental.

Cette interprétation n'est pas applicable au cas des nanoparticules de faible taille. Du fait de leur faible absorption, la probabilité d'absorption d'un photon de pompe est plus faible. Ainsi, très peu de particules seront excitées par les deux impulsions de pompe à la fois. Par contre, au sein de l'échantillon, certaines particules auront été excitées par la première impulsion de pompe et d'autres par la seconde. Les contributions du mode fondamental aux signaux de ces deux populations, en opposition de phase, se compensent. Le signal détecté est donc dû essentiellement à l'oscillation du mode harmonique $k = 1$.

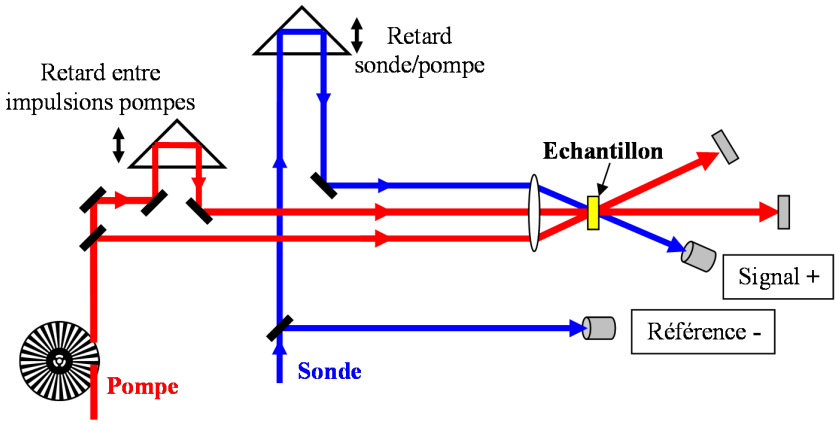


FIG. 4.13: *Dispositif expérimental pour l'étude sélective du mode radial harmonique $k = 1$.*

Le dispositif pompe-sonde utilisé pour le contrôle cohérent est présenté figure 4.13. Le deuxième faisceau pompe est créé à partir du premier au moyen d'une lame séparatrice placée après le modulateur mécanique. Afin de pouvoir contrôler précisément l'écart temporel entre les impulsions pompe, on interpose sur le chemin d'un des deux faisceaux un coin de cube réfléchissant monté sur une platine de translation.

4.3.2 Caractéristiques du mode de vibration radial harmonique d'ordre 1

La figure 4.14 montre le signal expérimental obtenu dans des nanoparticules d'argent de 26 nm de diamètre, excitées par la première pompe, la seconde, ou les deux pompes à la fois. Dans ce dernier cas, les oscillations qui dominent le signal à une seule pompe sont arrêtées et seules des oscillations plus faibles sont présentes. Ces oscillations résiduelles, de période environ deux fois plus courte, correspondent au mode radial harmonique $k = 1$ (Fig. 4.15).

Nous avons déterminé, au moyen des méthodes d'ajustement utilisées pour le mode fondamental, sa période et son temps d'amortissement dans des nanoparticules d'argent de diamètre compris entre 6 et 31 nm. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.16. Les valeurs calculées pour une sphère d'argent incluse dans du verre 50 BaO-50 P_2O_5 sont rappelées en trait pleins pour le mode fondamental et en traits pointillés pour le mode harmonique d'ordre 1.

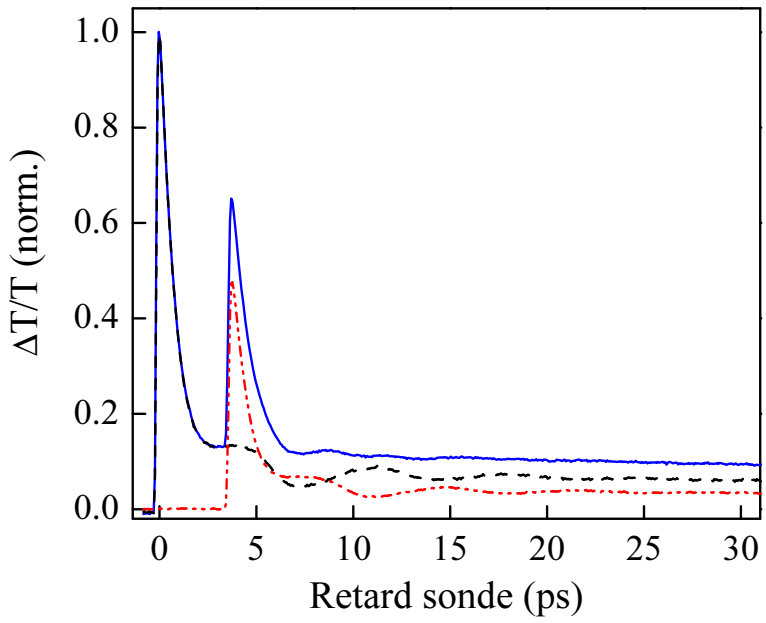


Fig. 4.14: *Changement relatif de transmission induit par une impulsion de pompe (tirets), une impulsion de pompe retardée de $\Delta t = T_{oo}/2$ (trait-point-point) et deux impulsions pompe décalées (trait continu). $\hbar\omega_p = 1,5\ eV$ et $\hbar\omega_s = 3\ eV$.*

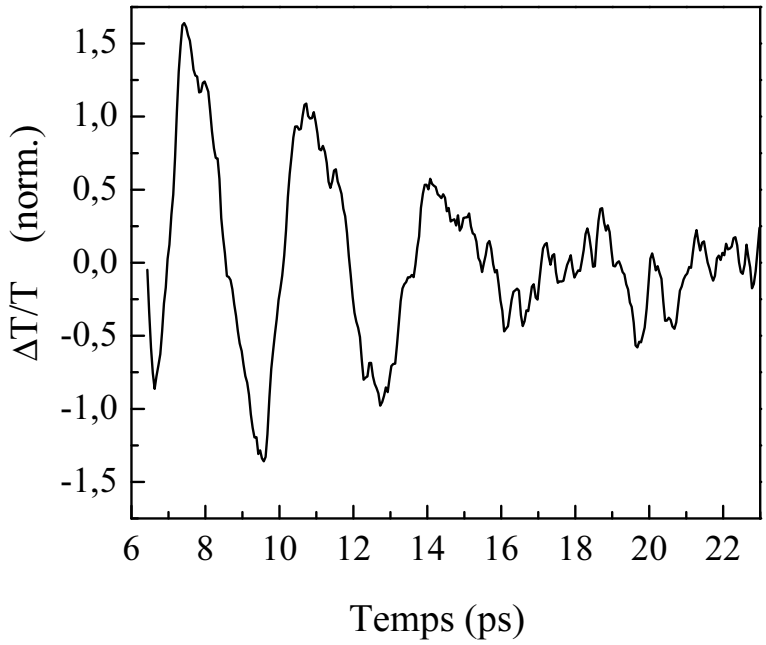


Fig. 4.15: *Partie oscillante de $\Delta T/T$ dans des nanoparticules d'argent ($D = 24\ nm$) induit par deux impulsions pompes décalées de 3,7 ps. $\hbar\omega_p = 1,5\ eV$ et $\hbar\omega_s = 3\ eV$.*

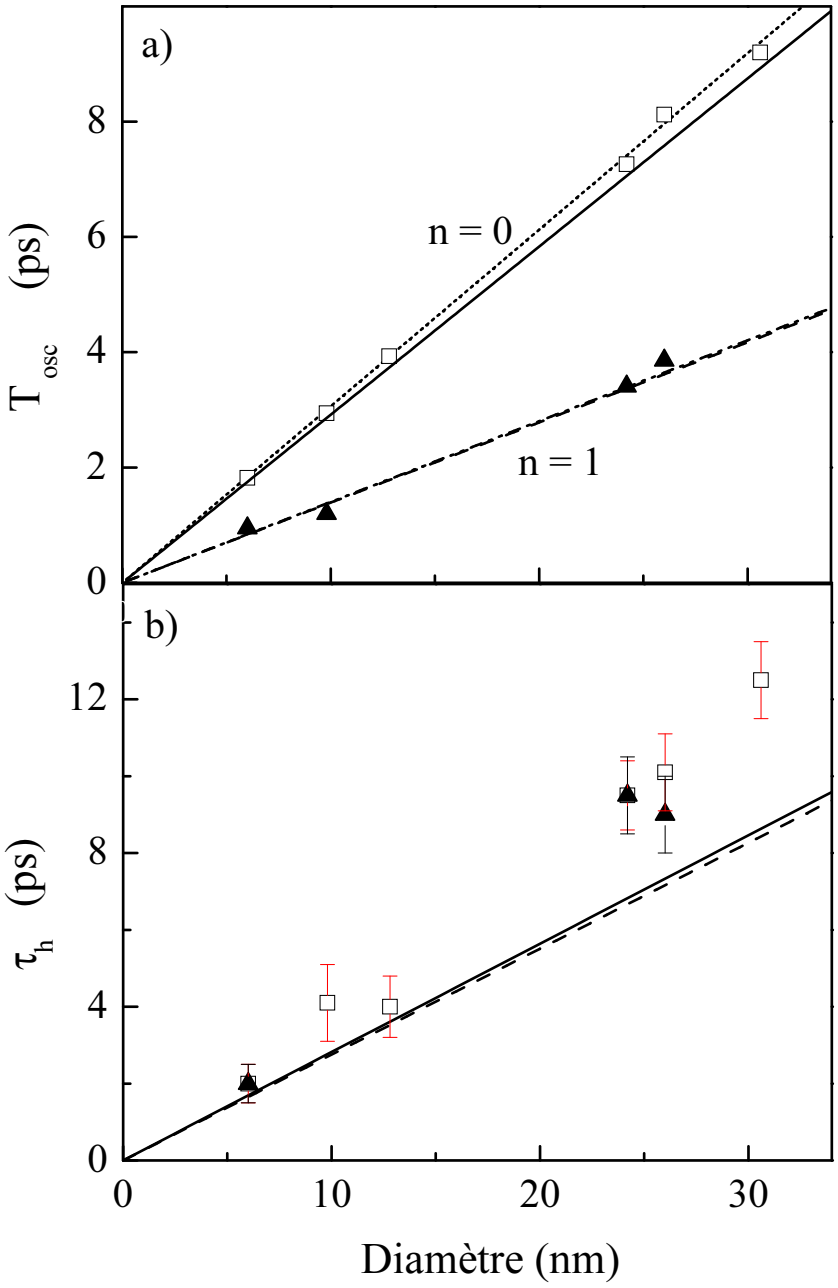


Fig. 4.16: *Période (a) et amortissement (b) des modes de vibration radial fondamental (carrés) et harmonique d'ordre 1 (triangle) mesurées dans des nanoparticules d'argent dans une matrice de verre 50 BaO-50* P_2O_5*. Périodes et temps d'amortissement calculés du mode fondamental (trait plein) et harmonique d'ordre 1 (tirets) dans le cas d'une sphère d'argent incluse dans du verre 50 BaO-50* P_2O_5*. Périodes calculées du mode fondamental (pointillés) et harmonique d'ordre 1 (trait-point-point) dans le cas d'une sphère d'argent libre.*

Les périodes mesurées pour le mode harmonique sont en bon accord avec le modèle du (§4.1.4) et varient linéairement avec le diamètre des particules. La déviation existante, de l'ordre de 5 %, peut être attribuée à l'anisotropie des constantes élastiques de l'argent.

Le temps d'amortissement du mode $k = 1$ est très proche de celui du mode $k = 0$, conformément à la théorie. Cependant, les valeurs mesurées restent supérieures à celles calculées, avec un écart de l'ordre de 25 % pour les plus grosses particules. Cet écart a été associé à un découplage à l'interface nanoparticule-matrice (rendant plus difficile l'évacuation de l'énergie acoustique de la nanosphère vers la matrice), une interface parfaite ayant été supposée dans l'approche théorique.

4.3.3 Amplitude du mode de vibration radial harmonique d'ordre 1

Afin de vérifier quantitativement l'analyse du (§4.1.5-b) concernant les amplitudes d'excitation des différents modes radiaux de vibration, nous avons extrait de nos mesures les amplitudes relatives du mode radial fondamental et de l'harmonique d'ordre 1.

Si on appelle I_1 l'intensité de la première impulsion de pompe, l'amplitude à $t = 0$ des oscillations du mode fondamental et du mode harmonique lancées par la première impulsion de pompe sont respectivement proportionnelles à $A_o(t = 0) = G_o I_1$ et $A_1(t = 0) = G_1 I_1$, G_o et G_1 donnant les amplitudes d'oscillation détectées pour les modes $k = 0$ et $k = 1$ à parité d'excitation. On appelle τ_o (τ_1) les temps d'amortissement du mode fondamental (harmonique), Δt le retard entre les deux impulsions de pompe et I_2 l'intensité de la seconde pompe. Lorsque la seconde impulsion de pompe lance le mode fondamental en opposition de phase, $\Delta t = T_{oo}/2$ et l'amplitude totale des oscillations du fondamental est :

$$A_o^{tot}(t = \Delta t) = G_o I_1 e^{-\Delta t/\tau_o} - G_o I_2 \tag{4.34}$$

En choisissant $I_2 = I_1 e^{-\Delta t/\tau_o}$, on arrête donc les oscillations du mode fondamental.

L'amplitude totale des oscillations du mode harmonique d'ordre 1 lancées par la première pompe (premier terme) et par la seconde (second terme) vaut alors :

$$\begin{aligned} A_1^{tot}(t = \Delta t) &= G_1 I_1 e^{-\Delta t/\tau_1} + G_1 I_2 \\ &= G_1 I_1 \left[e^{-\Delta t/\tau_1} + e^{-\Delta t/\tau_o} \right] \end{aligned} \tag{4.35}$$

Expérimentalement, nous pourrons calculer le rapport entre l'amplitude des oscillations du mode $k = 1$ lancées par les deux pompes, et l'amplitude du mode $k = 0$ lancé par la

première pompe seule, qui s'écrit :

$$A_o(t = \Delta t) = G_o\, I_1 e^{-\Delta t/\tau_o} \tag{4.36}$$

On en déduit le rapport :

$$\frac{A_o(\Delta t)}{A_1^{tot}(\Delta t)} = \frac{G_o}{G_1}\,\frac{1}{1 + e^{-\Delta t\left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_o}\right)}} \tag{4.37}$$

Les temps d'amortissements des deux modes étant très proches, on en déduit :

$$\frac{G_o}{G_1} \approx 2\,\frac{A_o(\Delta t)}{A_1^{tot}(\Delta t)} \tag{4.38}$$

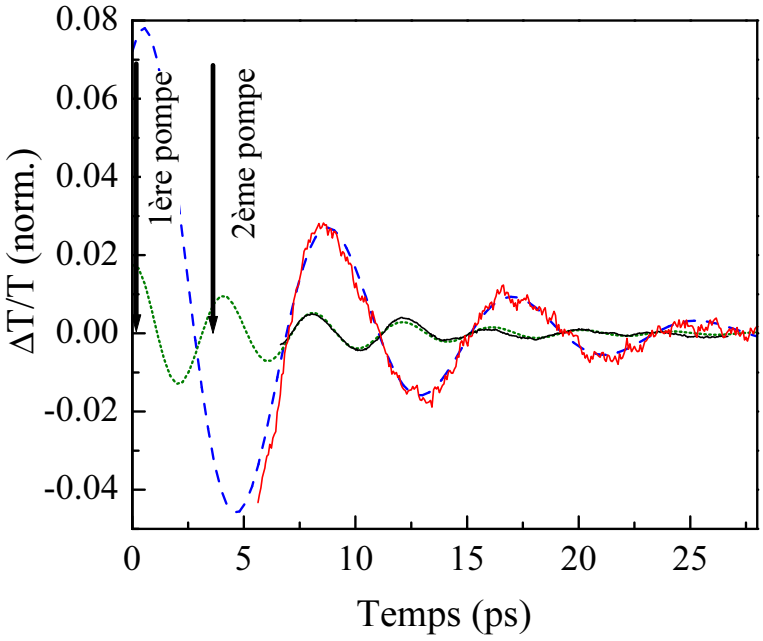


Fig. 4.17: *Amplitude normalisée de la partie oscillante du changement de transmission induit par le mode fondamental et harmonique d'ordre 1 dans des nanoparticules d'argent de 26 nm de diamètre dispersées dans du verre 50 BaO-50* P_2O_5 *(traits pleins). Tirets : ajustement du mode fondamental. Points : ajustement du mode harmonique.*

La figure 4.17 présente les résultats obtenus sur des nanoparticules d'argent de 26 nm de diamètre. La période du mode radial fondamental correspondant à ce diamètre a été expérimentalement évaluée à 8 ps. Le retard de la seconde impulsion de pompe par rapport à la première a été réglé proche d'une demi-période du mode fondamental, $\Delta t = 4$ ps. En tenant compte du temps d'amortissement total du mode fondamental, $\tau_o = 8$ ps, on doit donc avoir $I_2 = I_1 e^{-\Delta t/\tau_o} \approx I_1\, e^{-4/8} = 0,6\, I_1$. L'intensité de la seconde impulsion de pompe a donc été réglée à environ 60 % de celle de la première afin de respecter cet ordre de grandeur.

Expérimentalement, on évalue $A_o(\Delta t)/A_1^{tot}(\Delta t) \approx 5$ ce qui nous permet de déduire $G_o/G_1 \approx 10$.

Nous avions prévu au (§4.37) un rapport entre l'amplitude d'oscillation du mode de vibration radial fondamental et celle du mode harmonique d'ordre 1 de l'ordre de 6. Ce facteur a été calculé en tenant compte du mécanisme d'excitation des modes plus efficace pour $k = 0$ que pour $k = 1$. Or, expérimentalement, nous avons accès aux signaux oscillants à travers un mécanisme de sondage qui peut aussi être sensible aux modes $k = 0$ et $k = 1$ de manière différente. L'écart observé pourrait ainsi être attibué à la sélection effectuée par le mécanisme de détection.

Le facteur 10 pour le rapport des amplitudes obtenu avec les mesures résolues en temps, serait aussi consistant avec les résultats obtenus en fréquence (§4.2.3). En effet, le rapport 6 entre les amplitudes du mode fondamental et harmonique semble entraîner une surestimation de la contribution de ce dernier (creux plus marqué) par rapport au signal expérimental.

4.4 Conclusion

En utilisant une technique pompe-sonde femtoseconde, nous avons étudié en temps réel les oscillations cohérentes de nanoparticules d'argent. Le mouvement acoustique des nanoparticules métalliques présente des contributions dues à la fois au mode fondamental et harmonique. Les mesures précedentes sur le mode radial fondamental ont été étendues au cas du premier mode harmonique en réalisant un contrôle optique du mouvement acoustique. Une excitation sélective du mode radial harmonique d'ordre 1 a été réalisée en utilisant une configuration pompe-sonde avec deux impulsions pompes permettant de bloquer les oscillations du mode fondamental et de renforcer celles du mode harmonique. Ces études nous ont permis d'étudier les caractéristiques de ce mode (période et temps d'amortissement). Un bon accord avec les prédictions théoriques est obtenu pour les fréquences. Les temps d'amortissement des modes radiaux d'ordre $k = 0$ et $k = 1$ sont similaires et présentent une dépendance en taille conforme à la théorie. Comme pour le mode fondamental, le temps d'amortissement du mode harmonique est supérieur à la valeur calculée ce qui suggère des effets d'interface entre la nanoparticule et la matrice. Nous avons également déterminé le rapport des amplitudes d'excitation des deux modes fondamental et harmonique. Les valeurs obtenues sont conformes aux prédictions d'un modèle simple qui associe l'amplitude

d'excitation d'un mode à l'adaptation de son profil de déplacement avec celui de la dilatation thermique induite par l'impulsion pompe. Cependant, pour expliquer quantitativement les résultats expérimentaux, une analyse détaillée de la sélectivité du mécanisme de détection serait nécessaire.

Nous avons également tenté de détecter les oscillations acoustiques de systèmes bimétalliques du type coeur-couronne. Des oscillations ont été obtenues dans certains cas mais ces études ont été peu concluantes, en particulier à cause de probables problèmes d'oxydation. Des calculs théoriques des caractéristiques des modes de vibration de tels systèmes ont été effectués et sont présentés en annexe. Il serait également intéressant d'étudier des systèmes mixtes du type coeur métal-couronne diélectrique et de regarder l'évolution des caractéristiques des modes de vibration en fonction de l'épaisseur de la couronne. Toutefois, il s'agit là de perspectives car les systèmes disponibles pour ces études sont difficiles à synthétiser, exigeant un très bon couplage entre le coeur et la couronne.

ANNEXE : Calcul des modes radiaux de vibration d'une nanoparticule métallique

Nous pouvons modéliser les modes de vibration basse fréquence de nanosphères dans une matrice par des sphères homogènes élastiques (dont la densité et les vitesses du son sont celles du métal) au sein d'un autre milieu homogène élastique (dont les caractériques sont celles de la matrice). Les oscillations acoustiques d'une nanoparticule seront donc traitées comme celles d'une inclusion métallique de forme parfaitement sphérique dans la matrice. Nous allons généraliser cette approche pour l'adapter à des objets plus complexes notamment de type coeur-coquille.

On s'intéresse à des processus *périodiques* dans des milieux continus élastiques. Si, lorsqu'on considère un milieu continu infini, une onde acoustique peut se propager avec une pulsation quelconque, en revanche, un milieu structuré impose des nouvelles conditions aux limites. Leur prise en compte va discrétiser le spectre des pulsations.

Dans ce qui suit, nous représenterons les solutions de l'équation de Navier pour le déplacement sous la forme : $\vec{u}(\vec{r},t) = \vec{u}_r(\vec{r})e^{i\omega t}$.

4.5 Modes radiaux de vibration d'une sphère élastique dans un milieu homogène

Les modes radiaux de vibration ou modes de respiration peuvent être décrits au moyen d'un potentiel f qui dans ce cas particulier est une fonction de la seule variable r :

$$\vec{u}_r = u_r(r)\vec{e}_r = \overrightarrow{\nabla} f(r) = \frac{df}{dr}\frac{\vec{r}}{r}$$

Dans ce cas, l'équation de Navier s'écrit :

$$\rho\frac{\partial^2\vec{u}}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu)\overrightarrow{\nabla}(\overrightarrow{\nabla}\vec{u}) \tag{4.39}$$

Puis, aprés simplification par $e^{\imath\omega t}$:

$$(\lambda + 2\mu)\Delta f(r) + \rho\,\omega^2 f(r) = 0 \tag{4.40}$$

Lorsque l'on insère une solution du type onde sphérique $f(r) = \frac{e^{ikr}}{r}$ dans l'équation (4.40), on obtient la relation de dispersion suivante :

$$-(\lambda + 2\mu)k^2 + \rho\omega^2 = 0$$

et donc,

$$k = \sqrt{\frac{\rho}{\lambda + 2\mu}}\,\omega = \frac{\omega}{v_L}$$

avec $v_L = \sqrt{\frac{\lambda+2\mu}{\rho}}$, la vitesse longitudinale du son dans le milieu.

4.5.1 Approche utilisée

Nous allons considérer dans chacun des milieux (nanoparticule ou matrice) le potentiel f comme la superposition d'une onde sphérique divergente et d'une onde sphérique convergente à la pulsation ω, puis déterminer les pulsations ω_i qui permettent de satisfaire les conditions de continuité à l'interface et les conditions aux limites. L'équation (4.40) étant linéaire, nous pourrons écrire n'importe quel potentiel solution comme la superposition des modes ω_i.

Nous écrirons pour la solution à l'intérieur de la nanoparticule :

$$f^i(r) = A^i_+ \frac{e^{\imath k^i r}}{r} + A^i_- \frac{e^{-\imath k^i r}}{r} \tag{4.41}$$

et pour la solution dans la matrice :

$$f^e(r) = A^e_+ \frac{e^{\imath k^e r}}{r} + A^e_- \frac{e^{-\imath k^e r}}{r} \tag{4.42}$$

avec

$$\begin{aligned} k^i &= \tfrac{\omega}{v^i_L} \\ k^e &= \tfrac{\omega}{v^e_L} \end{aligned}$$

où v^i_L et v^e_L désignent respectivement la vitesse longitudinale du son dans la nanoparticule et dans la matrice environnante.

4.5.2 Conditions aux limites et conditions de continuité

Pour un système constitué d'une nanoparticule de rayon R dans une matrice, on doit avoir :

Conditions de continuité :

- continuité du *déplacement* à l'interface : $u_r^i(r=R) = u_r^e(r=R)$

- continuité de la *pression* σ par unité de surface orthogonale à la direction radiale au niveau de l'interface : $\sigma^i(r=R) = \sigma^e(r=R)$

Conditions aux limites :

- au centre de la nanoparticule : $u_r^i(0) = \frac{df^i(r=0)}{dr} = 0$ puisque l'excitation est isotrope.

- dans la matrice : $u_r^e(r) = \frac{df^e(r)}{dr}$ avec $f^e(r) = A_-^e \frac{e^{-\imath k^e r}}{r}$ puisque la matrice est supposée infinie, il n'y a qu'une onde évacuant l'énergie du voisinage de la nanoparticule.

4.5.3 Expression du déplacement

A l'intérieur de la nanoparticule,

$$\begin{aligned} u_r^i(r) &= \frac{df^i(r)}{dr} \\ &= \frac{d}{dr}\left(A_+^i \frac{e^{\imath k^i r}}{r} + A_-^i \frac{e^{-\imath k^i r}}{r}\right) \\ u_r^i(r) &= \frac{1}{r^2}\left(A_+^i(\imath k^i r - 1)e^{\imath k^i r} + A_-^i(-\imath k^i r - 1)e^{-\imath k^i r}\right) \end{aligned}$$

De même, à l'extérieur de la nanoparticule, on a :

$$u_r^e(r) = \frac{1}{r^2}\left(A_+^e(\imath k^e r - 1)e^{\imath k^e r} + A_-^e(-\imath k^e r - 1)e^{-\imath k^e r}\right)$$

4.5.4 Expression de la pression appliquée sur l'unité de surface perpendiculaire à $\vec{e}_r$

Nous avons vu que σ_{ik} est la i^{ieme} composante de la force exercée sur le système par unité de surface orthogonale à l'axe x_k. Pour trouver l'expression de la pression sur l'unité

de surface orthogonale à la direction radiale, il faut donc former le produit :

$$\sigma = \frac{\sigma_{ik} r_i r_k}{r^2}$$

où σ_{ik} est fourni par la loi de Hooke :

$$\sigma_{ik} = \lambda u_{ll} \delta_{ik} + 2\mu u_{ik}$$

Nous avons, puisque $\vec{u} = \overrightarrow{\nabla} f$:

$$\begin{aligned} u_i &= \partial_i f(r) = \frac{df(r)}{dr}\frac{r_i}{r} \\ \partial_i u_k &= \partial_i \partial_k f(r) = \partial_i \left(\frac{df(r)}{dr}\frac{r_k}{r} \right) \\ &= \frac{d^2 f}{dr^2}\frac{r_i r_k}{r^2} + \frac{df}{dr}\frac{\delta_{ik} r - \frac{r_i r_k}{r}}{r^2} \end{aligned}$$

Cette dernière expression est symétrique en i et k. On en déduit que dans ce cas $u_{ik} = \partial_i u_k$ et grâce à la loi de Hooke :

$$\sigma_{ik} = \lambda\, \delta_{ik} \triangle f + 2\mu \left(\frac{d^2 f}{dr^2}\frac{r_i r_k}{r^2} + \frac{df}{dr}\frac{\delta_{ik} r - \frac{r_i r_k}{r}}{r^2} \right)$$

On peut alors calculer la pression appliquée sur l'unité de surface orthogonale à la direction radiale, soit, puisque $(\delta_{ik} r - \frac{r_i r_k}{r}).r_k = 0$:

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{r_i r_k}{r^2} \left(\lambda\, \delta_{ik} \triangle f + 2\mu \left(\frac{d^2 f}{dr^2}\frac{r_i r_k}{r^2} + \frac{df}{dr}\frac{\delta_{ik} r - \frac{r_i r_k}{r}}{r^2} \right) \right) \\ &= \lambda \triangle f + 2\mu \frac{d^2 f}{dr^2} \\ &= \lambda \triangle f + 2\mu \left(\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{df}{dr} \right) - 4\mu \frac{1}{r}\frac{df}{dr} \end{aligned}$$

Soit finalement,

$$\sigma = (\lambda + 2\mu) \triangle f - 4\mu \frac{1}{r}\frac{df}{dr} \tag{4.43}$$

Lorsqu'on calcule la pression exercée par l'onde sphérique solution à l'intérieur de la nanoparticule (Eq. 4.43), on obtient :

$$\begin{aligned} \sigma_i &= \left((\lambda + 2\mu)(-(k^i)^2) - 4\mu \frac{1}{r}(\imath k^i - \frac{1}{r}) \right) A^i_+ \frac{e^{\imath k^i r}}{r} + \\ &\qquad + \left((\lambda + 2\mu)(-(k^i)^2) - 4\mu \frac{1}{r}(-\imath k^i - \frac{1}{r}) \right) A^i_- \frac{e^{-\imath k^i r}}{r} \\ \sigma_i &= -\frac{1}{r^2} \left[(\lambda + 2\mu)(k^i r)^2 + 4\mu(\imath k^i r - 1) \right] A^i_+ \frac{e^{\imath k^i r}}{r} - \\ &\qquad - \frac{1}{r^2} \left[(\lambda + 2\mu)(k^i r)^2 - 4\mu(\imath k^i r + 1) \right] A^i_- \frac{e^{-\imath k^i r}}{r} \end{aligned}$$

4.5.5 Ecriture des conditions de continuité au moyen d'une notation matricielle

En résumé, on a pour le déplacement et la pression exercée sur l'unité de surface orthogonale à la direction radiale, à l'intérieur de la nanoparticule :

$$\begin{aligned} u_r^i(r) &= \frac{1}{r^2}\left(A_+^i(\imath k^i r-1)e^{\imath k^i r}+A_-^i(-\imath k^i r-1)e^{-\imath k^i r}\right) \\ \sigma_i(r) &= -\frac{1}{r^3}\left(\left[(\lambda+2\mu)(k^i r)^2+4\mu(\imath k^i r-1)\right]A_+^i e^{\imath k^i r}+\right. \\ &\qquad \left.+\left[(\lambda+2\mu)(k^i r)^2-4\mu(\imath k^i r+1)\right]A_-^i e^{-\imath k^i r}\right) \end{aligned}$$

Les conditions de continuité imposent que ces quantités se conservent de part et d'autre de l'interface séparant la nanoparticule de la matrice.

Il est pratique d'utiliser la notation matricielle. On notera donc le potentiel

$$f(r)=A_+\frac{e^{\imath kr}}{r}+A_-\frac{e^{-\imath kr}}{r}$$

de la façon suivante :

$$\overline{f(r)}=\begin{pmatrix} A_+e^{\imath kr} \\ A_-e^{-\imath kr}\end{pmatrix}=rf(r) \tag{4.44}$$

Nous pouvons décrire la propagation à l'intérieur du même milieu très facilement. Par exemple, dans la matrice entourant la nanoparticule :

$$\overline{f^e(r')}=\begin{pmatrix} e^{\imath k^e(r'-r)} & 0 \\ 0 & e^{-\imath k^e(r'-r)}\end{pmatrix}\overline{f^e(r)} \tag{4.45}$$

En posant,

$$\begin{aligned} \alpha &= \lambda+2\mu \\ \beta &= 4\mu \end{aligned}$$

nous pouvons définir des "matrices de passage" pour chacun des milieux qui nous permettent d'écrire les conditions de continuité à l'interface. Par exemple, on définit :

$$M_e(r)=\begin{pmatrix} \imath k^e r-1 & -\imath k^e r-1 \\ \alpha^e(k^e r)^2+\beta^e(\imath k^e r-1) & \alpha^e(k^e r)^2-\beta^e(\imath k^e r+1)\end{pmatrix} \tag{4.46}$$

L'écriture des conditions de continuité pour $r=R$ se réduit donc à l'égalité suivante :

$$M_i(R)\begin{pmatrix} A^i_+ e^{\imath k^i R} \\ A^i_- e^{-\imath k^i R} \end{pmatrix} = M_e(R)\begin{pmatrix} A^e_+ e^{\imath k^e R} \\ A^e_- e^{-\imath k^e R} \end{pmatrix}$$

4.5.6 Résolution complète et modes radiaux du système

L'isotropie de l'excitation impose $u^i_r(0) = 0$ et par conséquent :

$$A^i_+ = -A^i_- = 1$$

L'onde acoustique dans la matrice est divergente et évacue l'énergie injectée par l'impulsion de pompe, on a donc $A^e_+ = 0$.
On doit ainsi avoir :

$$\begin{pmatrix} A^e_+ e^{\imath k^e R} \\ A^e_- e^{-\imath k^e R} \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

La condition de continuité à l'interface s'écrit alors :

$$\begin{pmatrix} A^e_+ e^{\imath k^e R} \\ A^e_- e^{-\imath k^e R} \end{pmatrix} = M_e^{-1}(R)M_i(R)\begin{pmatrix} e^{\imath k^i R} & 0 \\ 0 & e^{-\imath k^i R} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.47}$$

Il est donc possible de calculer les pulsations ω qui permettent l'annulation du premier élément du vecteur colonne représentant la solution f.
Le calcul peut être mené ici analytiquement et on obtient finalement l'équation :

$$\begin{aligned} & k^i R\cos(k^i R)\left[\alpha^e(k^e R)^2 - \beta^e(\imath k^e R + 1) + \beta^i(\imath k^e R + 1)\right] \\ - \;& \sin(k^i R)\left[\alpha^e(k^e R)^2 - \beta^e(\imath k^e R + 1) - (\imath k^e R + 1)(\alpha^i(k^i R)^2 - \beta^i)\right] = 0 \end{aligned} \tag{4.48}$$

D'où finalement,

$$k^i R\cot(k^i R) = 1 - \frac{(\imath k^e R + 1)\alpha^i(k^i R)^2}{\alpha^e(k^e R)^2 + (\imath k^e R + 1)(\beta^i - \beta^e)} \tag{4.49}$$

Cette équation est équivalente à celle obtenue par Dubrovskiy et Morochnik [98] compte tenu des définitions :

$$\begin{aligned} \alpha^{e,i} &= (v_L^{e,i})^2\rho^{e,i} \\ \beta^{e,i} &= 4\,(v_T^{e,i})^2\rho^{e,i} \end{aligned}$$

4.6 Généralisation de cette méthode à des systèmes de type coeur-couronne

4.6.1 Principe

L'intérêt de la méthode décrite précedemment est qu'elle peut se généraliser facilement au cas d'un système coeur-couronne. Le système considéré présente alors deux interfaces : la premiére entre le coeur et la couronne et la seconde entre la couronne et la matrice que l'on suppose toujours de dimensions infinie. On désigne par R_1 le rayon du coeur et par R_2 celui de la couronne (Fig. 4.18).

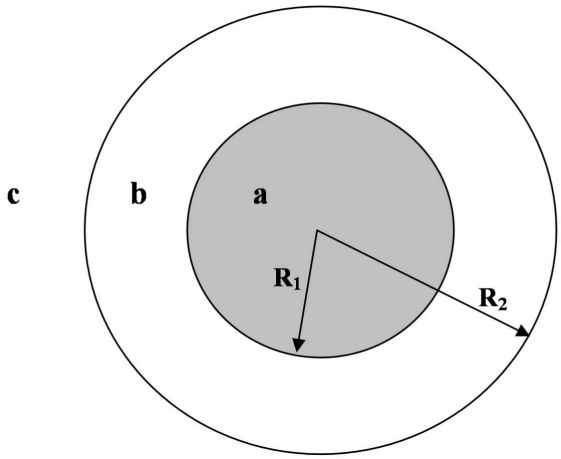


Fig. 4.18: *Système coeur-coquille.*

Si on note par a, b et c les paramètres qui concernent respectivement le coeur, la couronne et la matrice, on a alors à résoudre l'équation suivante :

$$\begin{pmatrix} A_+^c e^{\imath k^c R_2} \\ A_-^c e^{-\imath k^c R_2} \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.50}$$

avec

$$\begin{pmatrix} A_+^c e^{\imath k^c R_2} \\ A_-^c e^{-\imath k^c R_2} \end{pmatrix} = M_c^{-1} M_b \begin{pmatrix} e^{\imath k^b (R_2 - R_1)} & 0 \\ 0 & e^{-\imath k^b (R_2 - R_1)} \end{pmatrix} M_b^{-1} \times M_a \begin{pmatrix} e^{\imath k^a R_1} & 0 \\ 0 & e^{-\imath k^a R_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

La résolution numérique de cette équation est effectuée au moyen d'un programme écrit sous Mathematica. Il permet de calculer les caractéristiques temporelles (période, temps

d'amortissement), ainsi que les profils des déplacements et des contraintes radiales associés aux différents modes. Une généralisation au cas de systèmes plus complexes composés de couches multiples peut se faire simplement.

4.6.2 Applications du calcul de modes radiaux de vibrations de systèmes coeur-couronne

Effet de nanorésonateur optique

Afin d'illustrer l'intérêt de cette approche, nous avons calculé les caractéristiques (période, temps d'amortissement, profil du déplacement) des modes radiaux de vibration de systèmes coeur-couronne. Nous nous sommes intéressés à l'exemple d'un système constitué d'un coeur métallique sphérique en argent entouré d'une coquille de silice placé dans l'eau. La figure 4.19 présente le déplacement associé au mode radial harmonique d'ordre 1 à deux instants différents ainsi que la contrainte radiale dans la nanoparticule. On voit en particulier qu'aux endroits ou le déplacement change de signe correspond bien un maximum de la contrainte radiale.

Si le profil des déplacements et des contraintes n'est pas très différent de celui correspondant à un système nanoparticule-matrice, il est intéressant de regarder l'impact de l'épaisseur de la couche de silice sur les caractéristiques temporelles des différents modes radiaux. La figure 4.20 présente les résultats obtenus pour une nanoparticule d'argent de 10 nm de diamètre entourée d'une coquille de silice d'épaisseur variable. Sur cette figure sont représentés les périodes et temps d'amortissement des trois premiers modes radiaux du système, ainsi que celles d'un système constitué uniquement d'argent ou de silice. Elle met en évidence la très importante influence que devrait avoir l'épaisseur de la couche de silice sur la fréquence et l'amortissement des modes de vibration du système. Pour ce dernier, la couche de silice améliore l'adaptation d'impédance acoustique $Z = \rho v$ et diminue initialement le temps de relaxation par rapport à un système pur argent-eau. Pour les modes harmoniques, un comportement oscillant est prédit en fonction de l'épaisseur, correspondant à l'existence d'un minimum ou d'un maximum de déplacement au voisinage de l'interface silice-eau pour le mode concerné.

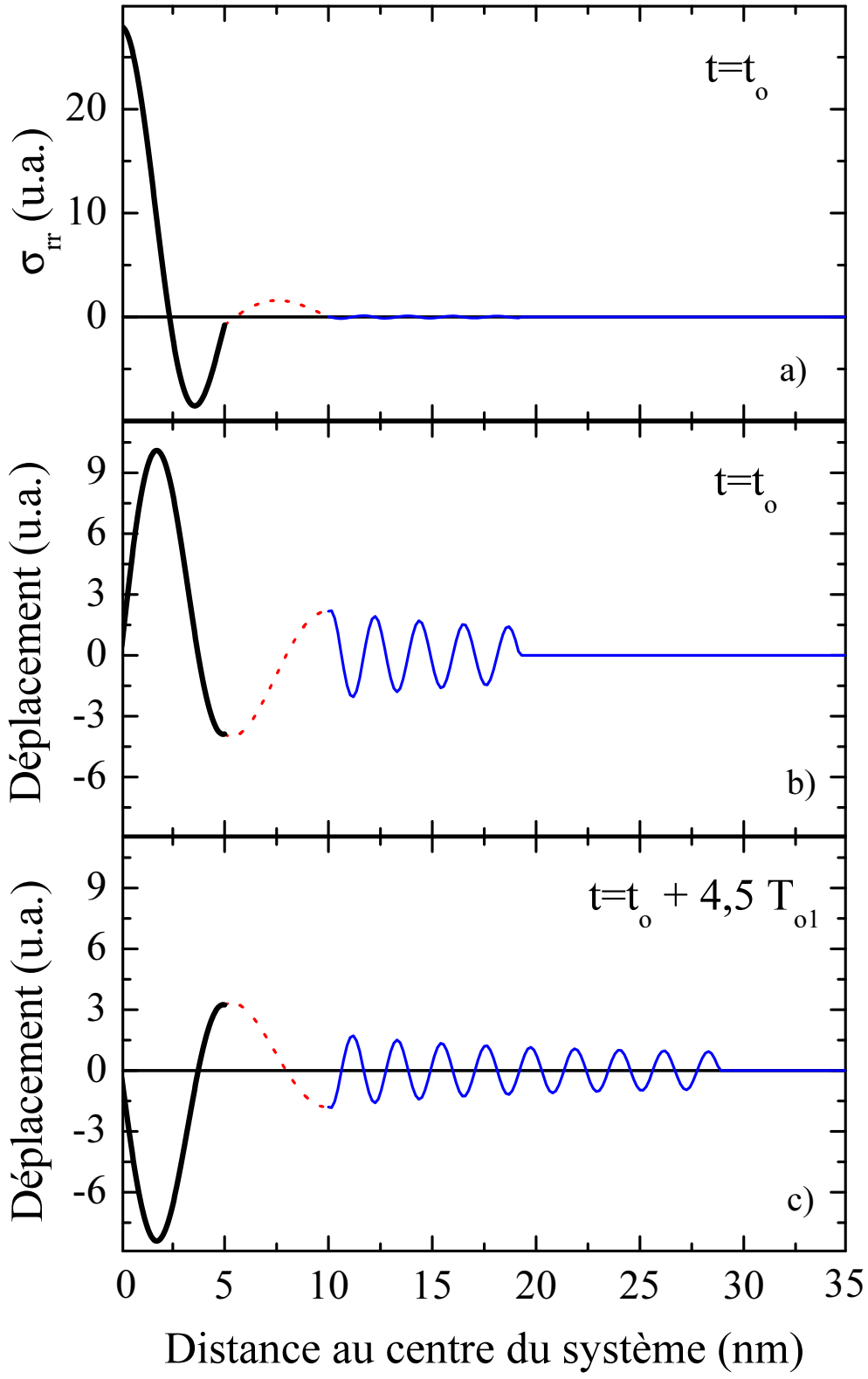


Fig. 4.19: *Pression $\sigma(r)$ à un instant t_o (a), profil du déplacement du mode radial harmonique d'ordre 1 à t_o (b) et à $t_o + 4,5\ T_{o1}$ (c) pour une nanoparticule d'argent de 10 nm de diamètre entourée d'une couronne de silice de 5 nm d'épaisseur placée dans l'eau*

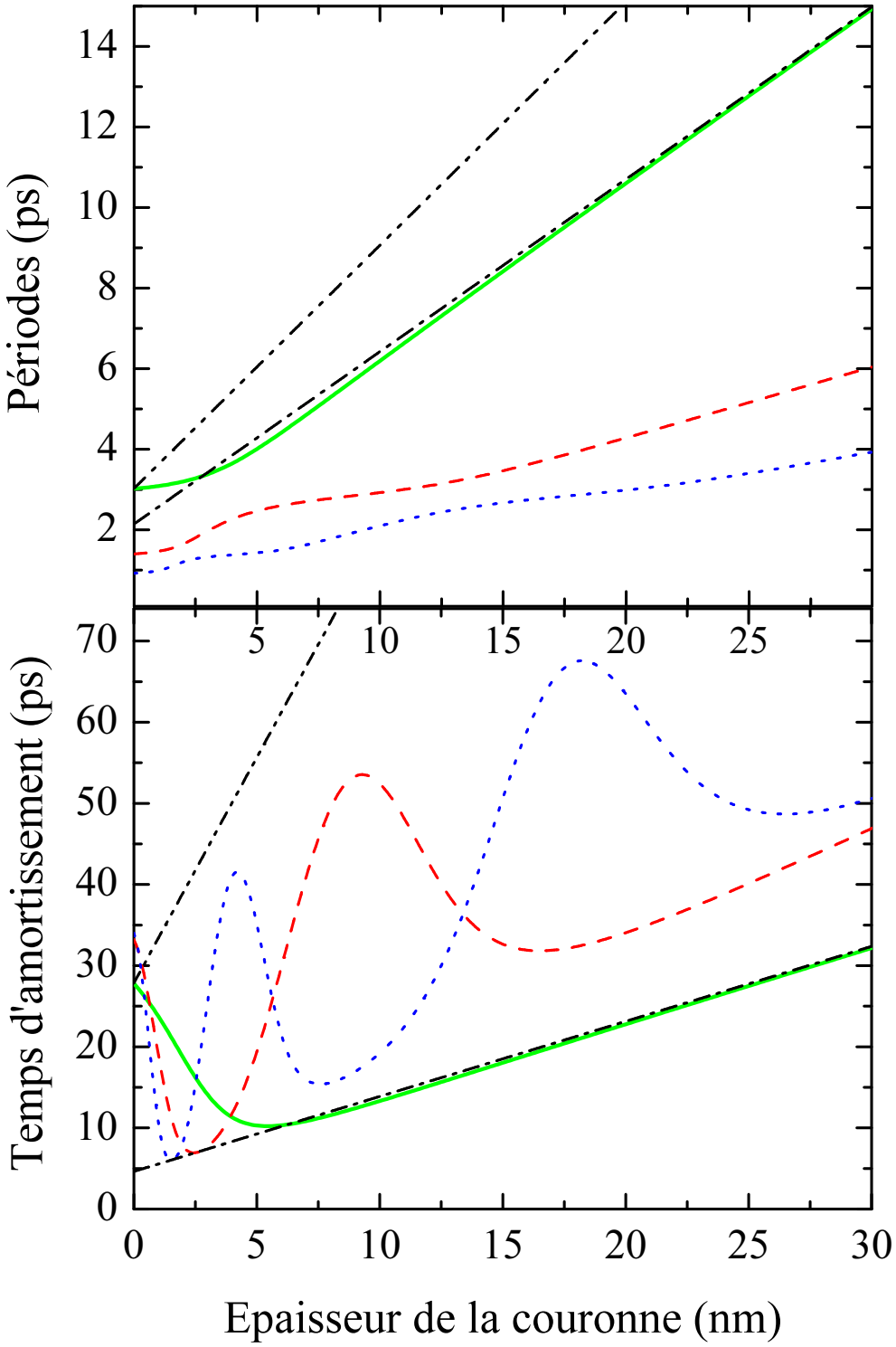


Fig. 4.20: *Période d'oscillation des différents modes radiaux et temps d'amortissement d'une nanoparticule d'argent ($D = 10$ nm) entourée d'une couronne de silice dispersée dans de l'eau. Trait plein : mode fondamental. Tirets : mode harmonique d'ordre 1. Trait pointillé : mode harmonique d'ordre 2. Trait-point : cas où le coeur et la couronne sont constitués de silice. Trait-point-point : cas où tous deux sont en argent.*

Chapitre 5

Détection et mesure directe de l'absorption d'un agrégat métallique individuel

La réponse optique d'un nano-objet dépend très fortement de ses caractéristiques propres (matériau constituant, taille, forme, structure) et de celles de son environnement local (matrice solide ou liquide, molécules adsorbées en surface, influence d'autres nanostructures situées à proximité). Les méthodes optiques apparaissent donc comme des outils de choix pour l'étude et la caractérisation de nanostructures.

La plupart des méthodes optiques, qu'il s'agisse de méthodes résolues en temps ou en fréquence, sondent un grand nombre d'objets simultanément. Ainsi, dans les expériences de type pompe-sonde femtoseconde décrites précédemment, l'ensemble des particules situées dans la tache focale du faisceau sonde, soit typiquement 10^4 nanoparticules, contribue au signal détecté. Les propriétés individuelles (taille, forme, structure) et l'environnement fluctuant d'un objet à l'autre, les propriétés optiques auxquelles on accéde seront une moyenne statistique. Par ailleurs, les nanostructures constituant l'échantillon peuvent s'influencer parfois fortement conduisant à une modification des propriétés optiques. Par exemple, l'interaction de plusieurs nanoparticules groupées en amas peut produire le même type de réponse qu'un objet de grosse taille.

Pour accéder aux propriétés optiques de nano-objets et les *comparer très précisément aux modèles théoriques*, il faut s'affranchir de ces effets de moyenne en mesurant la réponse optique d'un objet unique.

Nous rappellerons dans une première partie les méthodes qui ont été développées pour accéder aux propriétés optiques de nano-objets individuels. Nous décrirons ensuite la méthode mise au point par notre équipe en collaboration avec celle de Michel Broyer au LASIM à Lyon dans le but de réaliser des études résolues en fréquence et en temps. Enfin, nous présenterons quelques résultats sur des nanosphères d'or.

5.1 Techniques d'étude optique d'un nano-objet individuel

5.1.1 Techniques en champ proche

Du fait de leur très haute résolution spatiale pouvant aller jusqu'à une dizaine de nanomètres, les techniques en champ proche du type microscopie optique à balayage (SNOM) permettent d'accéder à des objets de taille nanomètrique [134, 135]. Dans le cas des métaux, cette approche a été utilisée pour déterminer le spectre d'absorption de nanoparticules d'or jusqu'à des tailles de 20 nm. Les techniques expérimentales sont basées soit sur un éclairage direct avec une fibre optique étirée, soit sur une configuration en réflexion totale.

Cependant, les techniques en champ proche ont en commun le très fort couplage dipolaire entre la pointe de l'instrument et l'objet à observer rendant l'interprétation des données et l'extraction des caractéristiques propres de l'objet difficile [134, 135]. Les méthodes en champ lointain sont préférables car les résultats qu'elles fournissent sont plus facilement comparables aux modèles théoriques.

5.1.2 Techniques en champ lointain

L'idée générale des approches en champ lointain est de compenser la plus faible résolution spatiale (supérieure à la demi-longueur d'onde optique) par une forte dilution de l'échantillon (éventuellement associée à une sélection spectrale) pour qu'un seul objet soit étudié à la fois.

a) Spectroscopie d'émission de nano-objets individuels

Les techniques de détection et d'analyse de luminescence ont été appliquées avec succés à des objets individuels variés : molécules, nanotubes de carbones, boîtes quantiques semiconductrices [139]. Elles ont fourni de très nombreuses informations sur leurs propriétés.

Ces approches ne sont pas applicables aux nanoparticules métalliques qui lorsqu'elles ne sont pas oxydées ou modifiées ont un rendement de luminescence très faible.

b) Spectroscopie de diffusion de particules métalliques individuelles

La première méthode d'étude en champ lointain des propriétés optiques de nanoparticules métalliques repose sur la détection et l'analyse de la lumière diffusée.

La diffusion d'une particule métallique domine son interaction avec une onde électromagnétique jusqu'à des tailles de l'ordre de la centaine de nanomètres (Chap. 1, §1.5.2). Elle permet, par différentes techniques (réflexion totale interne, microscopie en champ noir, contraste interférentiel) de détecter des particules jusqu'à des diamètres de l'ordre de 20 nm [140, 141] mais il est difficile d'aller au-delà, la section efficace de diffusion variant comme le carré du volume de la particule. Pour de plus faibles tailles, l'absorption domine, et les techniques expérimentales doivent être basées sur sa détection.

c) Technique photothermique

Une méthode d'imagerie de nanoparticules métalliques basée sur l'effet photothermique a récemment été développée au CPMOH [142]. L'échauffement d'une particule induit par absorption d'un laser est détecté par une méthode de contraste interférentiel. Cette méthode a permis de détecter des agrégats d'or jusqu'à des diamètres de 5 nm. Insensible à la diffusion, elle est particulièrement intéressante pour des applications dans le domaine du marquage biologique, les particules métalliques présentant des avantages évidents (pas de photoblanchiment, ni de "blinking"). Toutefois, le signal observé étant proportionnel à l'échauffement induit, il est nécessaire d'utiliser des lasers de puissance moyenne élevée (de l'ordre de la dizaine de mW), incompatible avec des impulsions courtes (les puissances crêtes très élevées conduisant à la destruction de l'échantillon).

Nous avons développé une méthode alternative d'étude de nano-objets individuels basée sur la détection directe de l'extinction d'un faisceau laser due à une nanoparticule métallique individuelle. Elle permet de détecter et de mesurer directement, par une méthode entièrement optique, la section efficace d'extinction d'un nano-objet individuel.

5.2 Détection et mesure de l'absorption d'un nano-objet individuel

5.2.1 Principe

La figure 5.1 présente la section efficace d'extinction de nanoparticules d'or de 5 et 20 nm de diamètre.

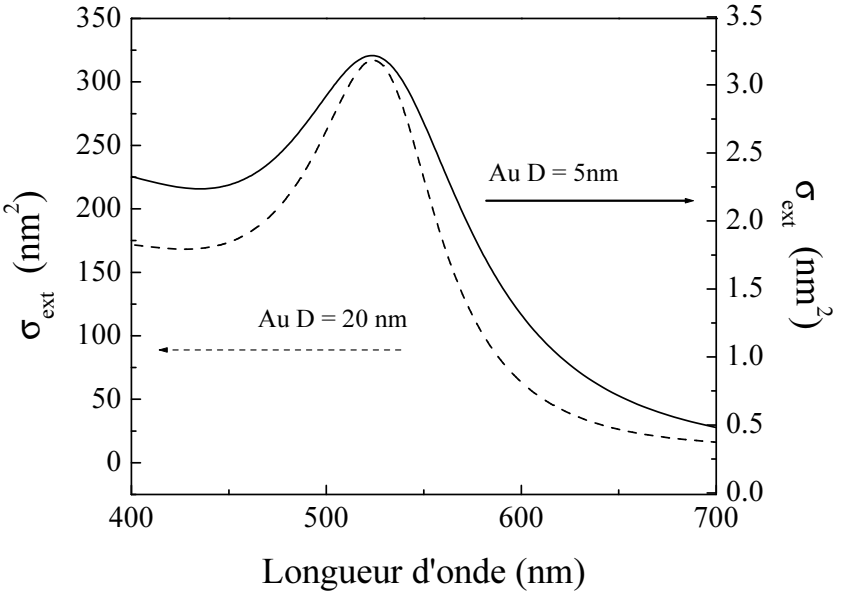


Fig. 5.1: *Section efficace d'extinction théorique de nanoparticules d'or de 5 et 20 nm de diamètre dans une matrice de constante diélectrique* $\varepsilon_m = 1,6$. *La constante diélectrique utilisée pour la nanoparticule métallique a été déduite de celle du métal massif en ajoutant une contribution de surface avec* $g_s = 1$ *(Chap. 1, Eq. 1.32).*

Celle-ci est de quelques centaines de nm^2 pour les nanoparticules de 20 nm et décroît à quelques nm^2 pour celles de 5 nm. Pour ces diamètres, l'extinction est dominée par l'absorption. En effet, le rapport $\sigma_{diff}/\sigma_{abs}$ diminue proportionnellement au volume de la particule (Chap. 1, §1.5.2) et vaut déjà $\sigma_{diff}/\sigma_{abs} = 7.10^{-3}$ à 532 nm pour $D = 20$ nm. Pour un faisceau laser de longueur d'onde 532 nm focalisé sur une tache de largeur totale à mi-hauteur $a = 0,34\ \mu m$ (nos conditions expérimentales) incident sur une nanoparticule d'or, le changement relatif de transmission sera donc de l'ordre de $4\,\sigma_{ext}/\pi a^2 \approx 10^{-3}$ pour $D = 20$ nm et de 10^{-5} pour $D = 5$ nm ($\sigma_{ext}(D = 20$ nm$) \approx 200$ nm^2 et $\sigma_{ext}(D = 5$ nm$) \approx 2$ nm^2, Fig. 5.1). Ces niveaux de signal sont de l'ordre de ceux que nous détectons lors d'expériences pompe-sonde résolues en temps grâce à un système de détection différentielle synchrone. Il peuvent donc

être observés également ici pourvu que le signal soit modulé périodiquement par l'absorption de la nanoparticule.

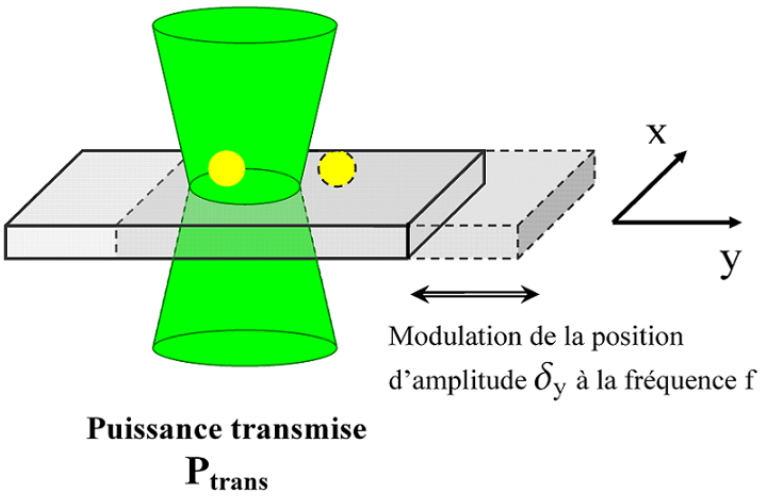


Fig. 5.2: *Principe de la méthode développée pour détecter et mesurer l'absorption de nano-objets individuels.*

La figure 5.2 présente le principe de la méthode. Il consiste à moduler la position d'un nano-objet dans un faisceau focalisé et réaliser une détection synchrone de la modulation de la transmission de ce faisceau induit par ce mouvement. C'est une méthode en champ lointain qui est l'analogue spatial de la détection de l'absorption d'une molécule unique par balayage spectral [143]. La résolution spatiale est de l'ordre de la taille de la tache focale, c'est-à-dire quelques centaines de nanomètres. Pour étudier un objet unique, il faut qu'au maximum une particule se trouve dans la zone éclairée et, comme pour les techniques précédentes, nous utiliserons donc des échantillons dilués constitués de nanoparticules sur une surface avec une densité inférieure à une particule par micromètre carré. S'il est ainsi très improbable que plusieurs individus contribuent simultanément au signal détecté, il faudra toutefois le vérifier (voir §5.3.3).

Plus quantitativement, supposons qu'une nanoparticule se trouve à une position définie par (x_o, y_o) dans un plan perpendiculaire au faisceau incident. Si $I(x_o, y_o)$ est l'intensité du laser au point considéré, la puissance transmise P_{trans} est donnée en fonction de la puissance du faisceau incident P_{inc} par :

$$P_{trans} = P_{inc} - \sigma_{ext} I(x_o, y_o) \tag{5.1}$$

en supposant la taille de la nanoparticule très petite devant celle du faisceau.

Si la position de la nanoparticule est modulée à une fréquence f dans la direction (Oy), $y(t) = y_o + \delta_y \sin(2\pi f t)$, la puissance transmise devient alors :

$$P_{trans} = P_{inc} - \sigma_{ext} I\left(x_o, y_o + \delta_y \sin(2\pi f t)\right) \tag{5.2}$$

Lorsque l'amplitude de modulation δ_y est beaucoup plus faible que la taille du faisceau incident, P_{trans} s'écrit au second ordre en δ_y :

$$\begin{aligned} P_{trans} \approx P_{inc} \;-\; \sigma_{ext} I(x_o, y_o) - \sigma_{ext} \left.\frac{\partial I}{\partial y}\right|_{(x_o,y_o)} \delta_y \sin(2\pi f t) \\ - \frac{1}{2}\,\sigma_{ext} \left.\frac{\partial^2 I}{\partial y^2}\right|_{(x_o,y_o)} \delta_y^2 \sin^2(2\pi f t) \end{aligned} \tag{5.3}$$

Le changement relatif de transmission $(P_{trans} - P_{inc})/P_{inc}$ contient donc un terme oscillant à f (resp. à $2f$), proportionnel à la dérivée première (resp. seconde) du profil d'intensité du faisceau incident par rapport à la direction de déplacement de l'échantillon au point (x_o, y_o) où se situe la particule. En réalisant un balayage de la surface de l'échantillon et en détectant le signal à la fréquence f, nous obtiendrons donc un signal proche de $-(\partial I(x,y)/\partial y)$. De même, en détectant à $2f$, le signal obtenu sera proche de $-(\partial^2 I(x,y)/\partial y^2)$. A mesure que l'on augmente l'amplitude de vibration δ_y, la forme du signal s'éloigne des dérivées du profil d'intensité du faisceau.

Les figures 5.3 a) et b) présentent $-(\partial I(x,y)/\partial y)$ et $-(\partial^2 I(x,y)/\partial y^2)$ dans le cas d'un profil d'intensité gaussien de largeur à mi-hauteur $a = 0,34\ \mu m$. Le signal attendu à f sera donc nul lorsque la particule est au centre du faisceau et présentera deux extrema dans la direction y. A la fréquence $2f$ (Fig. 5.3 c) et d)), le signal détecté sera au contraire maximal lorsque la particule est au centre du faisceau et présentera deux minima de part et d'autre dans la direction y. La résolution spatiale de la méthode est donnée par l'espacement des deux extrema pour la détection à f et par celui entre les deux minima pour la détection à $2f$. Elle est, par conséquent, de l'ordre du diamètre de la tache focale.

L'amplitude du signal obtenu grâce à cette méthode sera proportionnelle à la section efficace d'extinction du nanoobjet étudié. De plus, les amplitudes à f et $2f$ croissent avec les dérivées première et seconde de $I(x,y)$ et seront d'autant plus grandes que le faisceau source sera focalisé. Pour des faibles modulations, l'amplitude des composantes à f et $2f$ croît avec δ_y. Pour déterminer la forme des signaux expérimentaux et la valeur optimale de δ_y (compromis entre amplitude des signaux et résolution spatiale), nous avons réalisé des simulations numériques de P_{trans} pour δ_y quelconque.

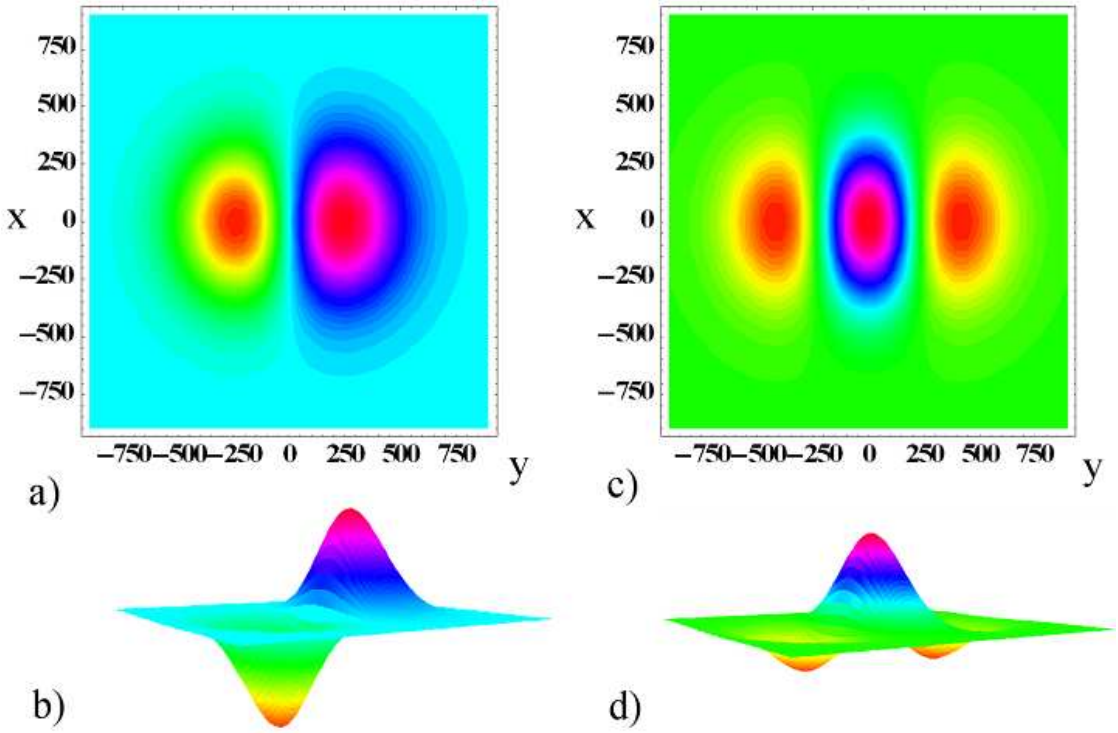


Fig. 5.3: *Allure de* $\{-(\partial I(x,y)/\partial y)\}$ *(a) et (b) et* $\{-(\partial^2 I(x,y)/\partial y^2)\}$ *(c) et (d) dans le cas d'un profil d'intensité* $I(x,y)$ *gaussien de largeur totale à mi-hauteur* $a = 0,34\ \mu m$*. Le faisceau est centré en (0,0).*

5.2.2 Simulations numériques

Les simulations numériques permettent de calculer la composante à f ou $2f$ de la puissance transmise (5.1). La figure 5.4 représente le changement de transmission calculé $\Delta T/T = (P_{trans} - P_{inc})/P_{inc}$ à la fréquence f en fonction de la position de la particule dans la direction y à x fixé. Lorsque δ_y augmente jusqu'à une valeur de l'ordre de a, le signal augmente également. Pour de plus grandes valeurs de δ_y, l'amplitude maximale diminue ainsi que la résolution spatiale du dispositif.

La figure 5.5 donne l'amplitude maximale des signaux détectés à f et $2f$ en fonction de δ_y. La valeur qui maximise le signal à f est obtenue pour $\delta_y \approx 0,8\,a \approx 270$ nm. Le signal à $2f$ est maximisé pour $\delta_y \approx a$, avec une amplitude environ 1,3 fois plus faible que pour une détection à f.

La forme de $\Delta T/T$ ne dépend que du rapport entre l'amplitude de modulation δ_y et la taille du faisceau a. Son amplitude maximale est inversement proportionnelle à a^2 et augmente proportionnellement à σ_{ext}.

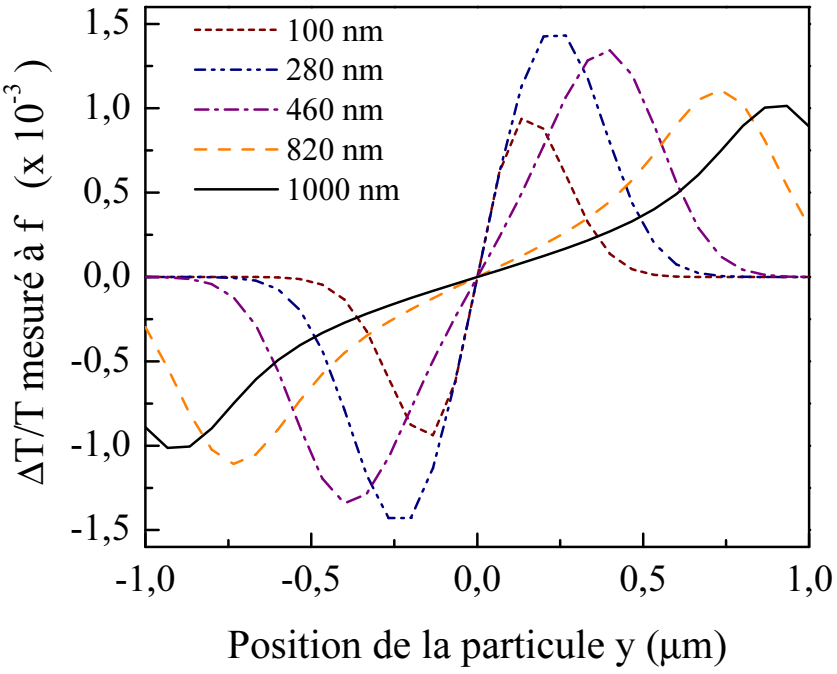


FIG. 5.4: *Evolution de $\Delta T/T = (P_{trans} - P_{inc})/P_{inc}$ détecté à f pour une nanoparticule d'or de 20 nm de diamètre avec un faisceau gaussien de largeur totale à mi-hauteur $a = 0,34\ \mu m$ en fonction de la position y de la particule pour différentes amplitudes de modulation de la position δ_y. Nous avons utilisé pour la simulation $\sigma_{ext} = 215\,\mathrm{nm}^2$ (Fig. 5.1 pour $\lambda = 532$ nm). Le faisceau est centré en (0,0) et la particule en (0,y).*

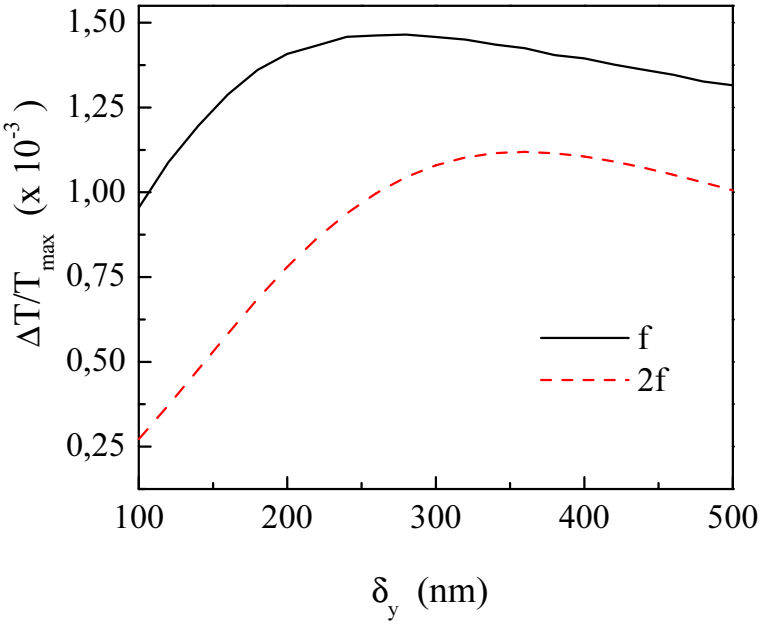


FIG. 5.5: *Amplitude maximale de $\Delta T/T$ calculée à f et $2f$ pour une nanoparticule d'or de 20 nm de diamètre ($\sigma_{ext} = 215\,\mathrm{nm}^2$ et $a = 0,34\ \mu m$) en fonction de l'amplitude de modulation δ_y.*

Par contre, *l'amplitude et la forme du signal sont complétement indépendantes de la puissance incidente* P_{inc}, ce qui nous permettra d'utiliser pour les expériences une puissance qui pourra être inférieure au μW. Ceci permet d'envisager des études résolues en temps du type de celles décrites dans les chapitres précèdents sur une nanoparticule métallique unique en régime de faible perturbation.

Avec cette technique, tout objet induisant une extinction (absorption ou diffusion) du faisceau incident produit un signal. L'amplitude du signal détecté, ainsi que sa dépendance en longueur d'onde, permettront de distinguer les signaux issus de nanoparticules métalliques des signaux parasites (poussières, agrégats de particules,...).

5.2.3 Réalisation expérimentale

a) Les échantillons utilisés

Les échantillons utilisés sont des dépôts très dilués (moins d'une particule par μm^2) de nanoparticules d'or de diamètres compris entre 5 et 20 nm dispersées par spin-coating sur des lamelles de verre de 200 μm d'épaisseur. Des solutions colloïdales commerciales (Sigma) ou synthétisées par Mona Treguer-Delapierre à l'ICMCB ont été utilisées.

b) Dispositif expérimental

Nous avons utilisé deux sources lasers continues : un laser Verdi (Coherent) Nd : YVO_4 doublé en fréquence émettant à $\lambda_{\text{Verdi}} = 532$ nm, et un laser Hélium-Néon à la longueur d'onde $\lambda_{\text{He-Ne}} = 632,8$ nm stabilisé en intensité.

Le faisceau laser est focalisé avec un objectif $\times 100$ d'ouverture numérique O.N = 0,8. La largeur totale à mi-hauteur du faisceau mesurée avec une caméra CCD vaut, selon le laser utilisé, $a_{\text{Verdi}} = 340$ nm ou $a_{\text{He-Ne}} = 410$ nm. Ceci correspond à la limite de diffraction, ou la largeur totale à mi-hauteur est donnée par celle de la tache d'Airy :

$$a = \frac{0,515\lambda}{O.N} \tag{5.4}$$

La largeur totale à mi-hauteur de la tache focale mesurée avec une caméra CCD est $a_{\text{Verdi}} = 340$ nm ou $a_{\text{He-Ne}} = 405$ nm. L'échantillon est monté sur un actuateur piézoélectrique vibrant à une fréquence $f \approx 1,5$ kHz. La lumière transmise par l'échantillon est collectée par un second objectif de microscope identique au premier (Fig. 5.6).

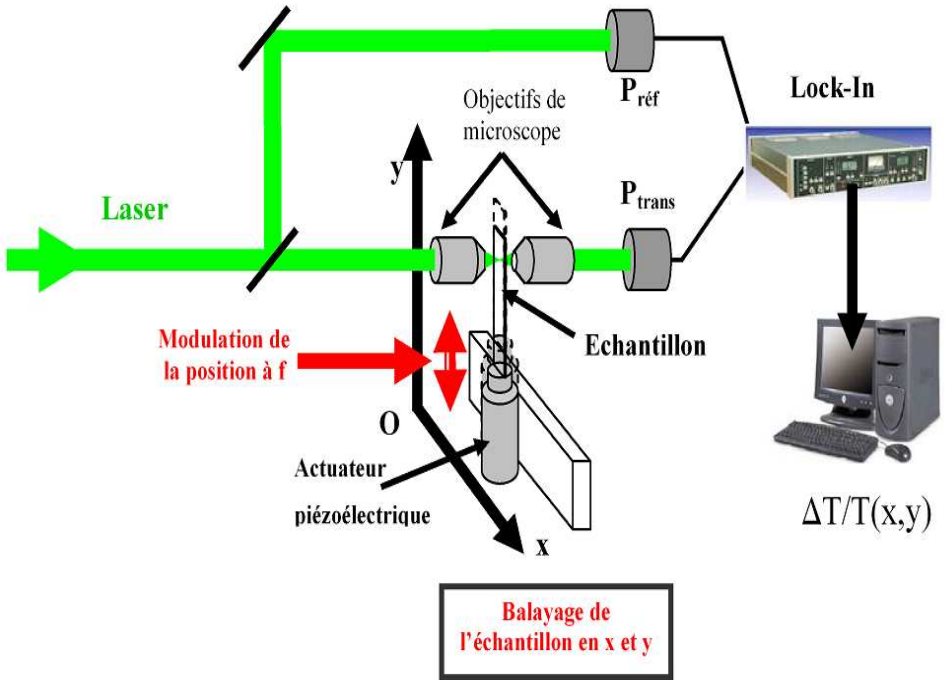


FIG. 5.6: *Dispositif expérimental.*

La modulation de la transmission du faisceau incident par le déplacement périodique de l'échantillon est détectée par un système de détection différentielle synchrone dont le principe a été décrit au chapitre 2. Une première photodiode au silicium mesure la puissance transmise par l'échantillon P_{trans}. Une partie du faisceau laser est prélevée avant l'échantillon et constitue le faisceau de réfèrence dont la puissance est mesurée par une deuxième photodiode et soustraite à P_{trans}. Un amplificateur à détection synchrone numérique mesure la partie de ce signal modulée à f ou à $2f$. Après normalisation, la grandeur expérimentale à laquelle nous accédons est donc la composante de fréquence f ou $2f$ de la variation relative de transmission $\Delta T/T = (P_{trans} - P_{inc})/P_{inc}$. Le niveau de bruit a été estimé à 10^{-5}.

L'échantillon et son actuateur piézoélectrique sont montés sur une platine de translation piézoélectrique XY permettant de balayer la surface de l'échantillon sur une zone de $50\,\mu\text{m} \times 50\,\mu\text{m}$ avec une précision de 0,3 nm. Nous pouvons ainsi enregistrer la variation relative de transmission $\Delta T/T(x, y)$ sur des zones de l'échantillon de plusieurs micromètres carrés. L'acquisition est pilotée par un ordinateur qui gère le déplacement de la platine, l'acquisition de ΔT, l'affichage et l'enregistrement des données. La cartographie d'une région de 10 μm $\times$ 10 μm avec un pas de 0,1 μm dans chaque direction nécessite environ 20 minutes. Il est également possible de réduire le bruit en moyennant plusieurs images. L'ensemble de ce système a été réalisé au laboratoire.

5.3 Résultats expérimentaux

La première partie des expériences a visé à démontrer la technique sur des nanoparticules métalliques d'or de 20 nm de diamètre.

5.3.1 Signaux détectés

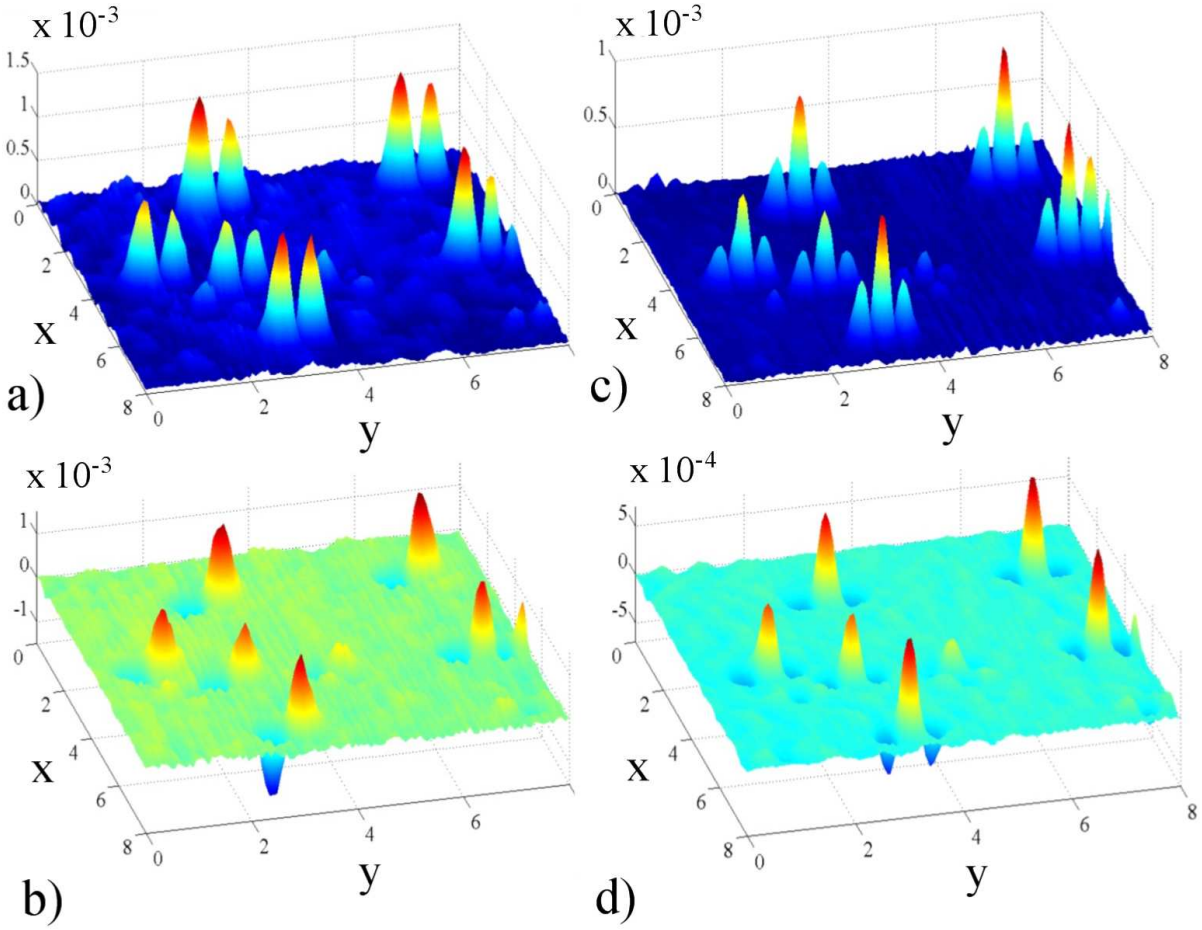


Fig. 5.7: *Détection à $\lambda = 532$ nm de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre déposées sur une lame de verre : $|\Delta T/T|$ (a) et $\Delta T/T$ (b) détectés à f. $|\Delta T/T|$ (c) et $\Delta T/T$ (d) détectés à $2f$ sur une région de $8\,\mu m \times 8\,\mu m$.*

La figure 5.7 présente les résultats obtenus à λ_{Verdi} sur une zone de $8\,\mu$m $\times\, 8\,\mu$m d'un échantillon de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre déposées sur une lamelle de verre. Les amplitudes $\Delta T/T$ mesurées à f et $2f$ (Fig. 5.7-b et d) montrent 6 motifs d'amplitudes comparables, d'allure similaire à ceux des figures 5.3 b) et d) respectivement. La figure 5.8 présente un agrandissement d'un des motifs obtenus en détectant la composante à f de $\Delta T/T$.

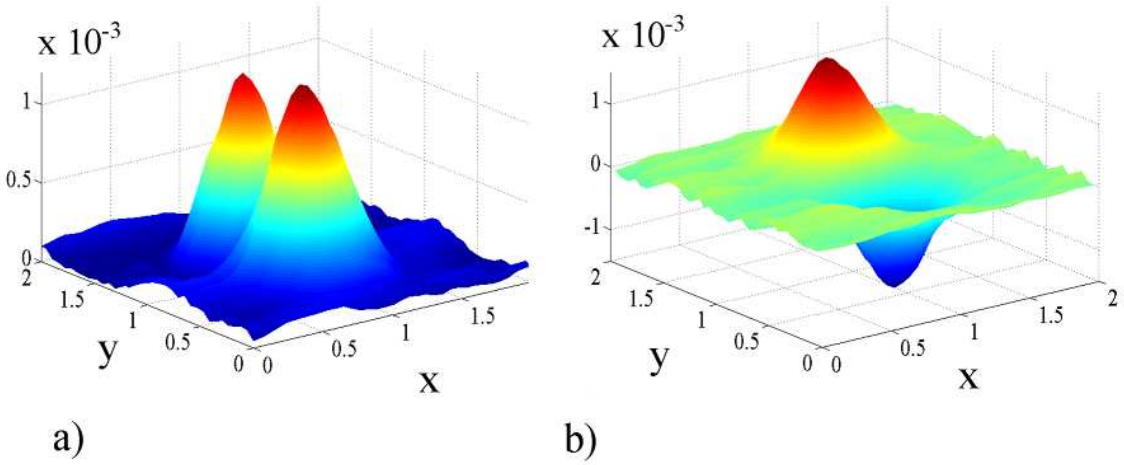


Fig. 5.8: *Module (a) et amplitude (b) de la composante à f de $\Delta T/T$.*

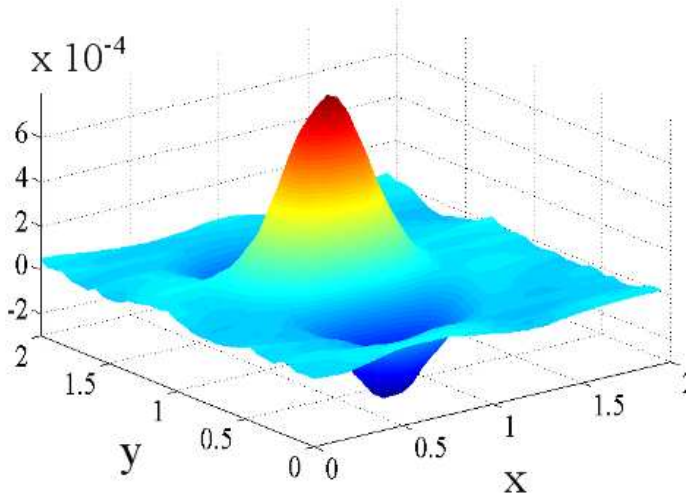


Fig. 5.9: *Amplitude de $\Delta T/T$ détectée à $2f$.*

L'amplitude du signal, de l'ordre de 10^{-3}, est en accord avec celle calculée pour des nanoparticules de 20 nm de diamètre (Fig. 5.5). Le signal détecté à la fréquence double, représenté figure 5.9, est également conforme à nos attentes. La résolution spatiale du dispositif expérimental est donnée par la distance entre les deux extremas à f et par celle entre les deux pics négatifs à $2f$. Les résultats ont été obtenus avec une amplitude de vibration choisie de manière à optimiser le signal détecté à f. Dans ce cas, la résolution peut être estimée à 0,45 μm à f et 0,70 μm à $2f$.

5.3.2 Effet de la longueur d'onde

Afin de confirmer que les nanoparticules métalliques sont à l'origine des signaux détectés, nous avons cartographié la même zone en changeant le laser utilisé. La figure 5.10 donne un exemple des résultats obtenus à $\lambda_{\text{Verdi}} = 532$ nm et à $\lambda_{\text{He-Ne}} = 632,8$ nm. La section efficace d'extinction $\sigma_{ext}(\lambda_{\text{Verdi}})$ est environ 10 fois plus grande que $\sigma_{ext}(\lambda_{\text{He-Ne}})$ du fait de l'exaltation de l'absorption autour de 520 nm due à la résonance plasmon de surface (Fig. 5.1). A λ_{Verdi}, cinq nanoparticules sont détectées. L'amplitude des pics est diminuée d'un ordre de grandeur à 632,8 nm, en accord avec la diminution de σ_{ext}[1]. Le signal (deux pics) saturant le détecteur est observé aux deux longueurs d'onde et est attribué à la diffusion par une poussière ou par un agrégat de nanoparticules d'or.

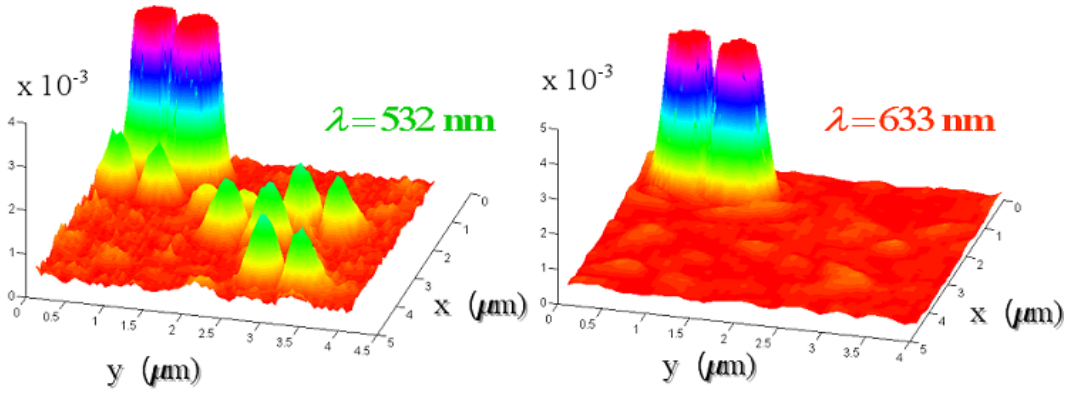


Fig. 5.10: *$|\Delta T/T|$ à f mesuré à 532 nm et 633 nm pour des nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre.*

5.3.3 Détection de nano-objets métalliques individuels

Afin de confirmer que nous observons des objets individuels, nous avons réalisé une statistique des amplitudes maximales des signaux présentant un comportement dépendant de la longueur d'onde. En effet, l'amplitude maximale $\Delta T/T_{max}$ est proportionnelle à la section efficace d'extinction de l'objet à l'origine du signal (§5.2.2). Elle est donc proportionnelle au volume de la particule métallique et sa dispersion doit refléter la distribution en volume des solutions colloïdales initiales. La figure 5.11 présente les résultats obtenus sur des nanoparticules de 20 nm à λ_{Verdi} pour une détection à f.

[1] La modification de la largeur à mi-hauteur du faisceau utilisé avec la longueur d'onde contribue légèrement à la diminution du signal observé.

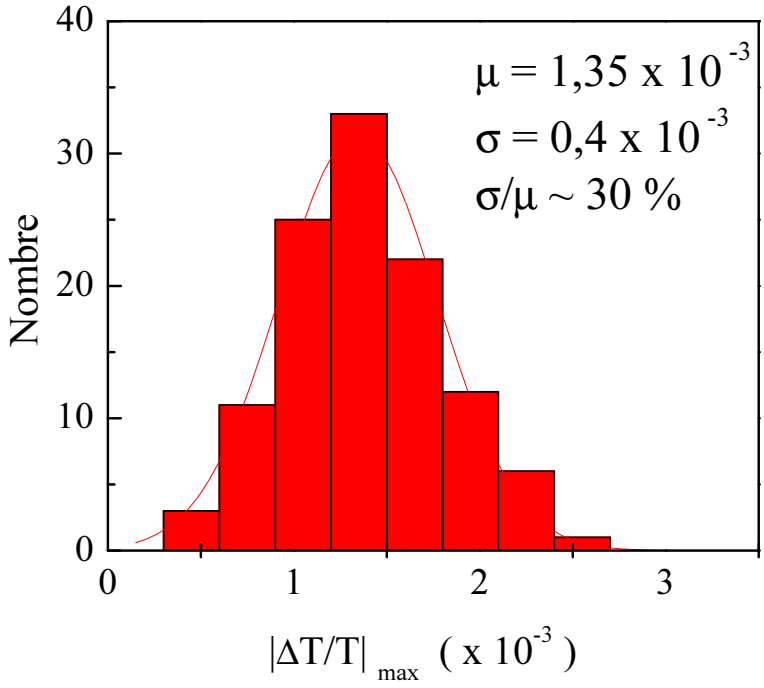


FIG. 5.11: *Distribution statistique de $\Delta T/T_{max}$ mesuré sur un échantillon de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre.*

La distribution de $\Delta T/T_{max}$ obtenue est monomodale et symétrique, indiquant que les signaux détectés sont tous dûs à des objets composés du même nombre de particules. La valeur moyenne de cette distribution, $\Delta T/T_{moy} = 1,35.10^{-3}$, conforme au signal attendu pour une seule nanoparticule d'or de cette taille, permet d'affirmer que les signaux peuvent être attribués à des nano-objets individuels. De plus, l'écart-type obtenu (environ 30 %) est égal à celui de la distribution en volume des particules utilisées pour réaliser les échantillons. En effet, les mesures effectuées en TEM donnent un écart-type sur la distribution de taille de environ 10 %, ce qui équivaut à environ 30 % sur le volume. Cet accord, ainsi que l'absence de signaux plus faibles, permet de dire que nous détectons des nanoparticules métalliques individuelles.

Nous avons répété ces mesures sur des dépôts de nanoparticules de 10 nm de diamètre (Fig. 5.12), et obtenu des résultats similaires. La valeur moyenne du signal mesuré est cette fois plus faible d'un ordre de grandeur par rapport au cas de nanoparticules de 20 nm.

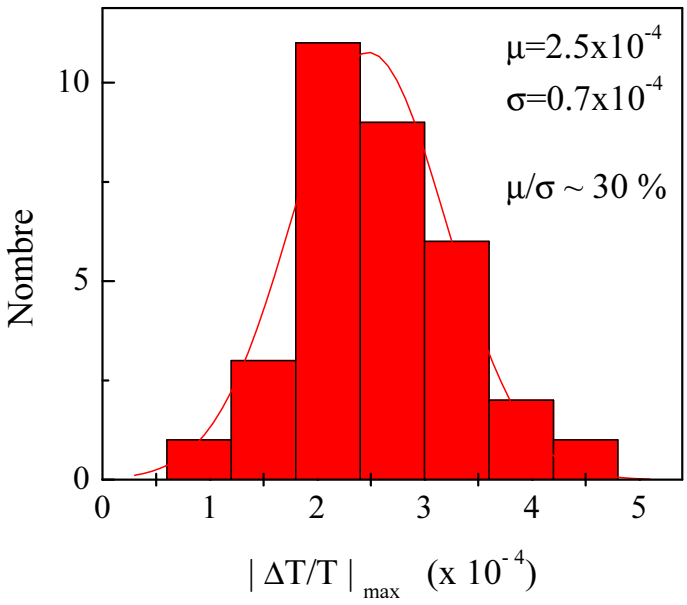


FIG. 5.12: *Distribution statistique de $\Delta T/T_{max}$ mesuré sur un échantillon de nanoparticules d'or de 10 nm de diamètre.*

5.3.4 Mesure de la section efficace d'absorption de nanoparticules métalliques individuelles

Lorsque la largeur à mi-hauteur de la tache focale et l'amplitude de modulation de la position de l'échantillon δ_y sont fixées, la forme du signal est déterminée et son amplitude maximale $\Delta T/T_{max}$ ne dépend que de la section efficace d'extinction σ_{ext}. Il est donc possible de *mesurer la section efficace d'absorption $\sigma_{abs} \approx \sigma_{ext}$ d'une nanoparticule métallique unique.*

La figure 5.13 présente les résultats d'une expérience réalisée sur des nanoparticules d'or de 10 nm à $\lambda_{\text{Verdi}} = 532$ nm. Nous avons optimisé la valeur de δ_y afin de maximiser l'amplitude des signaux observés (Fig. 5.5). L'allure de $\Delta T/T(x, y)$ est en très bon accord avec les profils attendus donnés figure 5.3. Les simulations, réalisées avec la largeur totale à mi-hauteur du faisceau $a = 0,34\ \mu m$ (déterminée par ailleurs) et avec δ_y=0,27 μm (amplitude optimale théorique), permettent d'extraire σ_{ext} en reproduisant les mesures (Fig. 5.14). Nous avons ainsi pu estimer quantitativement $\sigma_{ext} = 53 \pm 2\ nm^2$ pour la nanoparticule observée. Cette valeur permet de reproduire à la fois les mesures obtenues à f et à $2f$.

Ces mesures ont été effectuées pour des nanoparticules de diamètre compris entre 5 et 20 nm. Comme anticipé, les signaux mesurés $(\Delta T/T)_{max}$ varient comme le volume des particules ($(\Delta T/T)_{max}^{1/3} \propto D$), confirmant que des nanoparticules individuelles sont observées (Fig. 5.15).

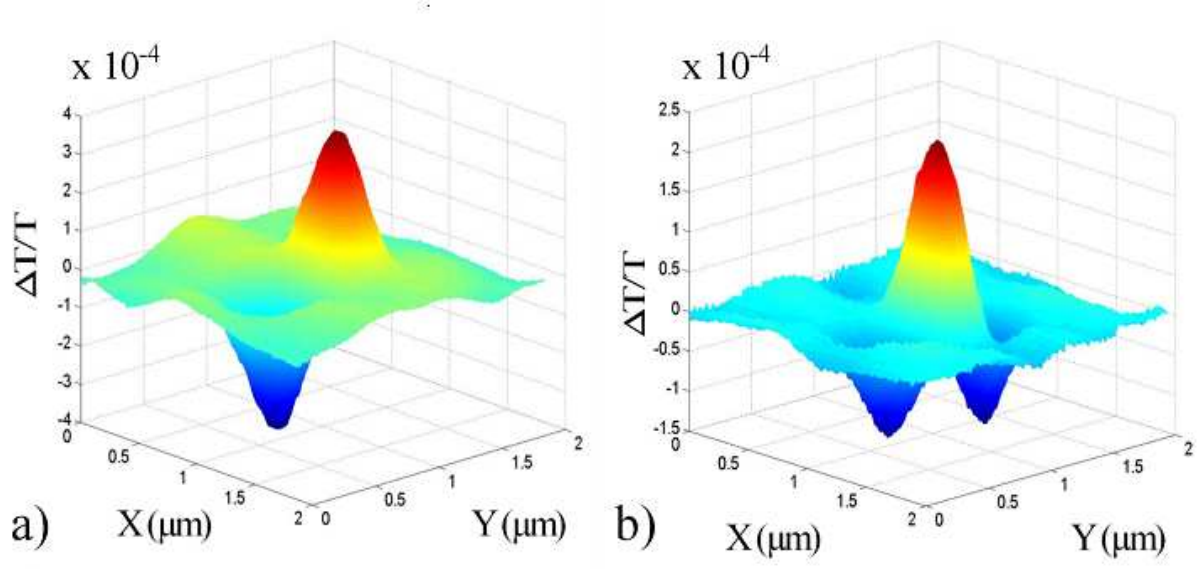


FIG. 5.13: *$\Delta T/T$ à f (a) et $2f$ (b) pour une nanoparticule d'or de 10 nm.*

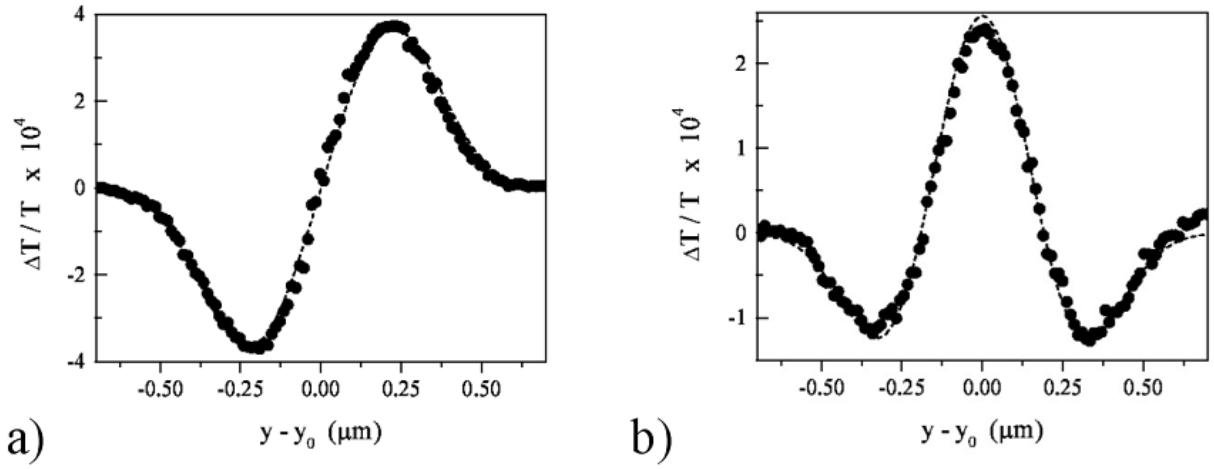


FIG. 5.14: *Profil de $\Delta T/T$ mesuré à f (a) et $2f$ (b) pour une nanoparticule d'or d'environ 10 nm de diamètre. Les figures présentent des coupes de ces signaux le long de la direction y (pour $x_o = 1\ \mu m$). Les lignes pointillées sont les signaux calculés avec les valeurs suivantes : $a = 0,34\ \mu m$, $\delta_y = 270$ nm et $\sigma_{ext} = 53\ nm^2$.*

Les simulations permettent d'extraire la section efficace d'extinction σ_{ext} à λ_{Verdi}= 532 nm qui donne le signal $\Delta T/T$ obtenu expérimentalement.

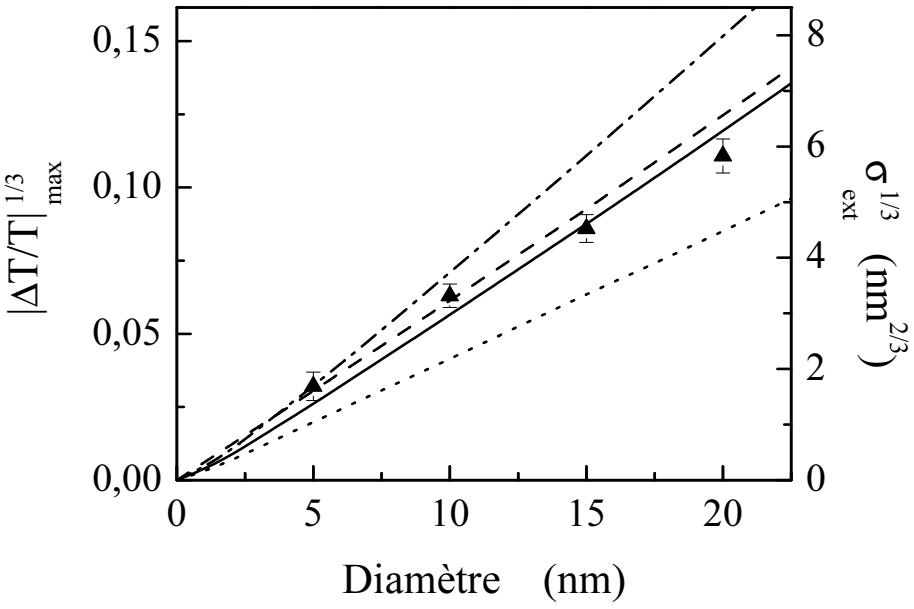


Fig. 5.15: *Triangles : racine cubique de $\Delta T/T_{max}$ (moyenne statistique) mesuré à f en fonction du diamètre moyen des particules d'or. Valeur théorique de $\sigma_{ext}^{1/3}$ calculée à λ_{Verdi} avec $g_s = 1$ et $\varepsilon_m = 1$, 1,6 et 2,25 (pointillés, trait plein et trait-point respectivement) et $g_s = 0$ et $\varepsilon_m = 1,6$ (tirets).*

Il est difficile de comparer les valeurs obtenues de σ_{ext} à un modèle théorique (Chap. 1) car contrairement aux nanoparticules dans une matrice, l'environnement est ici asymétrique (air d'un côté, verre de l'autre) avec, de plus, la présence résiduelle de tensio-actifs. Nous avons évalué la section efficace de nanoparticules d'or en fonction du diamètre pour différentes valeurs de la constante diélectrique de l'environnement ε_m et du coefficient g_s intervenant dans le terme de collisions avec les surfaces (Chap. 1, §1.5.1). La figure 5.15 présente les résultats des différentes estimations théoriques. Pour les différentes tailles, l'accord le plus satisfaisant est obtenu lorsque le milieu effectif est décrit par une constante diélectrique intermédiaire entre celle de l'air ($\varepsilon_{\text{Air}} = 1$) et celle du verre ($\varepsilon_{\text{Verre}} = 2,25$) : $\varepsilon_{\text{effective}} = 1,6$. Des études plus complètes à différentes longueurs d'onde sont cependant nécéssaires afin de mieux comprendre l'influence de l'environnement sur la forme de la RPS (position et largeur). L'acquisition d'un spectre d'absorption permettrait, par comparaison avec les simulations numériques, de bien analyser ces effets.

5.4 Conclusion et perspectives

La méthode que nous avons développé a permis la détection optique directe de l'absorption de nanoparticules métalliques en champ lointain. Elle nous a permis de détecter des nanoparticules d'or jusqu'à un diamètre de 5 nm et de mesurer leur section efficace d'absorption en fonction de la taille pour un environnement asymétrique (interface air-verre). Le système de détection conçu ne demande que de très faibles puissances lumineuses (inférieures au μW).

Associée à un laser accordable ou à une lampe blanche (développement mené au laboratoire LASIM à Lyon) elle devrait permettre de réaliser des études spectroscopiques de nanoparticule unique (métallique ou semi-conductrice). Dans le cas de l'argent pour lequel la résonance plasmon de surface est plus forte d'environ un ordre de grandeur, nous pouvons anticiper une limite de détection d'environ 2 nm.

Par ailleurs cette technique, associée à un système de spectroscopie résolue en temps de type pompe-sonde, devrait permettre l'étude femtoseconde de nano-objets métalliques uniques jusqu'à une dizaine de nanomètres. Pour une nanoparticule de 20 nm, le changement d'absorption photoinduit devrait en effet être de l'ordre de 10^{-5} et donc tout à fait détectable (Chap. 2).

Conclusion générale

Le développement des sources lasers femtosecondes a rendu possible l'étude résolue en temps de la dynamique électronique et vibrationnelle des milieux métalliques, objet de ce travail de thèse. Trois axes principaux ont été développés. Le premier concernait l'étude de la dynamique du transfert d'énergie du gaz d'électrons vers le réseau dans les milieux métalliques confinés, le second était consacré à l'étude des modes de vibration acoustiques de nanoparticules métalliques et le troisième visait le développement d'un dispositif optique dédié à la détection et la mesure de l'extinction de nanoobjets individuels. Les deux premiers se sont appuyés sur des résultats expérimentaux obtenus au moyen d'un dispositif pompe-sonde utilisant une source laser Titane-Saphir délivrant des impulsions d'une vingtaine de femtosecondes dans le proche infrarouge. La brièveté des impulsions fournies et la haute cadence de répétition en font l'outil idéal pour les études sur la dynamique ultrarapide dans les milieux métalliques. Au cours d'une expérience pompe-sonde, l'absorption d'une première impulsion de pompe sur une échelle de temps courte devant le temps de transfert électrons-réseau permet d'exciter sélectivement le gaz d'électrons. Une seconde impulsion permet de suivre les différentes étapes de l'évolution du système à travers le changement des propriétés optiques du milieu. L'accordabilité de cette source est le degré de liberté qui nous a permis d'étudier différentes facettes de la dynamique d'un système métallique hors-équilibre.

Les premières expériences réalisées visaient à tester l'influence du confinement sur la dynamique du transfert électrons-réseau. Dans certaines conditions expérimentales, le changement de transmission d'un faisceau laser incident sur un milieu composite reproduit l'évolution de l'énergie stockée dans le gaz d'électrons : la décroissance du signal découle de la diminution de l'énergie par transfert vers le réseau. Des études préliminaires nous ont permis de mettre en évidence deux types de comportement dépendant de l'excitation du système. Pour de fortes énergies de l'impulsion de pompe, la dynamique de thermalisation électrons-réseau dépend de la perturbation induite par l'impulsion pompe. Pour des élévations de température

plus faibles, de l'ordre de la centaine de degrés Kelvin, l'interaction électrons-réseau induit une décroissance monoexponentielle de l'énergie électronique avec un temps caractéristique τ_{e-ph}. L'indépendance de τ_{e-ph} en fonction de l'énergie de pompe, caractéristique du régime de faible perturbation, en fait une mesure de la vitesse de transfert de l'énergie des électrons vers le réseau. Nous avons réalisé des mesures de τ_{e-ph} dans des milieux composites contenant des nanoparticules de métaux nobles (or et argent), de tailles variables, dispersées dans différentes matrices (solides, liquides, déposées). Les techniques de synthèse des échantillons utilisées sont basées sur des procédés physiques (radiolyse, LECBD,fusion et traitement thermique) ou chimiques (micelles inverses,Turkevitch). Les temps mesurés en régime de faible perturbation se révèlent être indépendants à la fois de la technique de synthèse des nanoparticules et de leur matrice permettant d'attribuer sans équivoque la décroissance du signal observée au transfert intrinsèque d'énergie des électrons vers le réseau de la nanoparticule. En revanche, ils présentent une forte dépendance en fonction de la taille des nanoparticules. Les mesures réalisées révèlent une accélération de la thermalisation électrons-réseau lorsque la taille du système diminue. Comme dans le cas thermalisation interne du gaz d'électrons, il est possible d'expliquer cette accélération par un écrantage de l'interaction coulombienne moins efficace au voisinage des surfaces de l'agrégat. Des simulations théoriques prenant en compte l'effet de la répartition spatiale des fonctions d'onde électroniques (spill-out et localisation des électrons d) confirment l'influence de la modification de l'écrantage de l'interaction coulombienne mais ne permettent pas d'exclure la contribution d'autres phénomènes. Les effets de surface semblent donc jouer un rôle important dans la dynamique de nanoparticules métalliques. Afin d'étudier leur impact, nous avons mené des études sur des nanoparticules dont la surface a été modifiée par le greffage de différents composés chimiques. Des études préliminaires ont été menées dans le cas où le composé greffé est une molécule aromatique. D'autres études ont été réalisées sur des agrégats d'argent dont on a recouvert la surface d'ions Ag^+ afin de modifier artificiellement la densité électronique. Nous avons mis en évidence une modification du temps de transfert τ_{e-ph} induite par le greffage pour les plus petites d'entre elles confirmant le rôle de la réduction de l'écrantage dans la modification du transfert d'énergie électrons-réseau. Ces études, suggérant un possible transfert de charge entre les ions adsorbés et la nanoparticule, restent cependant à approfondir.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés aux vibrations acoustiques de nanoparticules métalliques sphériques. Le changement de transmission d'un faisceau de lon-

gueur d'onde voisine de la résonance plasmon de surface présente, sur une échelle de temps picoseconde, des oscillations. Ces oscillations sont attribuées à la modulation de la position de la RPS, consécutive à l'excitation en phase du mode de vibration radial fondamental par l'absorption de l'impulsion pompe. Nous avons amélioré le niveau de sensibilité de notre dispositif expérimental. Cela nous a permis de mettre en évidence une déviation systématique entre les signaux expérimentaux et des calculs effectués en ne prenant en compte que le mode radial fondamental, suggérant la contribution de modes radiaux d'ordre supérieurs. Cette contribution a été confirmée dans le domaine des fréquences en effectuant la transformée de Fourier du changement de transmission. Le contrôle optique du mouvement vibratoire des nanoparticules au moyen d'une seconde impulsion de pompe permet de stopper les oscillations du mode radial et de renforcer celles du mode harmonique d'ordre 1, permettant l'étude sélective de ce dernier. Les périodes mesurées sont en bon accord avec les valeurs théoriques. Les temps d'amortissement, en revanche, présentent bien la dépendance linéaire anticipée, mais les valeurs mesurées sont supérieures à celles calculées, comme pour le mode fondamental. Cet écart peut être attribué à un mauvais couplage à l'interface nanoparticule-matrice. Des études futures pourront être menées sur des systèmes plus complexes, du type coeur-couronne, mais elles exigent la synthèse d'échantillons présentant un bon couplage acoustique aux interfaces.

Enfin, le dernier thème abordé visait le développement d'un dispositif expérimental capable de détecter et de mesurer, par une méthode entièrement optique en champ lointain, la section efficace d'extinction de nanoparticules d'or individuelles, en collaboration avec le laboratoire LASIM de Lyon. L'idée sous-jacente à cette méthode, la modulation de la position de l'échantillon, permet d'utiliser les techniques classiques de détection différentielle synchrone pour détecter le faible changement de transmission d'un faisceau laser induit par l'extinction d'un seul nanoobjet. De très faibles puissances (inférieures au microwatt) peuvent être utilisées pour la détection. Nous avons calculé la forme et l'amplitude des signaux attendus en fonction de l'amplitude de modulation de la position de l'échantillon, de la taille de la tache focale, et de la section efficace d'extinction du nanoobjet illuminé. La comparaison avec les résultats expérimentaux a permis la première mesure directe de la section efficace d'extinction d'une nanoparticule individuelle. Une étude de la répartition statistique de l'amplitude des signaux permet de conclure à la détection de nanoparticules d'or individuelles jusqu'à des diamètres de l'ordre de 5 nm.

L'utilisation de cette méthode permet de s'affranchir des effets de moyenne présents dans les études que nous avons réalisées sur la dynamique du transfert électrons-réseau et sur les vibrations acoustiques de nanoparticules métalliques, où un très grand nombre de particules sont excitées et contribuent au signal expérimental. En couplant le dispositif développé avec un montage de type pompe-sonde, des études résolues en temps sur un agrégat métallique unique pourront être réalisées. En utilisant une source de lumière blanche (expérience développée au LASIM), l'acquisition du spectre d'absorption de nanoparticules métalliques individuelles est possible. Ceci permettra d'analyser en détail l'influence de l'environnement local sur les propriétés optiques d'un agrégat métallique unique grâce à des comparaisons avec les prévisions théoriques.

Bibliographie

Références du chapitre 1

[1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin

Solid state physics

Holt Saunders International Editions (1976)

[2] P. B. Johnson and R. W. Christy

Optical constants of the noble metals

Phys. Rev. **128**, 1622 (1962)

[3] Landolt-Borstein

Metals : phonon and electron states, Fermi surfaces

Vol. III/13c

[4] H. Ehrenreich and H. R. Philipp

Optical constants of Ag and Cu

Phys. Rev. **128**, 1622 (1962)

[5] U. Kreibig and M. Vollmer

Optical properties of metal clusters

Springer-Verlag, Berlin (1995)

[6] Landolt-Borstein

Phonon states of elements, ...

Vol. III/13a

[7] J. H. Collet

Screening and exchange in theory of the femtosecond kinetics of electron-hole plasma

Phys. Rev. B **1**, 2362 (1970)

[8] C. F. Bohren et D. R. Huffman

Absorption and Scattering of Light by Small Particles

John Wiley, New-York (1998)

[9] M. Kaveh and N. Wiser

Electron-electron scattering in conducting materials

Adv. in Phys. **33**, 257 (1984)

[10] Drude

Annalen der Physic **1**, 566 and **3**, 369 (1900)

[11] H. Ehrenreich and H. R. Philipp

Optical properties of Ag and Cu

Phys. Rev. B **6**, 4370 (1962)

[12] J. M. Ziman

Principles of the theory of solids

Cambridge, (1969)

[13] D. Pines and P. Nozieres

The theory of quantum liquids, Vol I : normal Fermi liquids

W. A. Benjamin Inc., New York (1966)

[14] J. J. Hopfield

Infrared properties of transition metals

A. I. P. Conf. Proc. **4**, 358 (1972)

[15] J. B. Smith and H. Ehrenreich

Frequency dependence of the optical relaxation time of metals

Phys. Rev. B **6**, 1226 (1972)

[16] W. E. Lawrence and J. W. Wilkins

Electron-electron scattering in the transport coefficients of simple metals

Phys. Rev. B **7**, 2317 (1973)

[17] W. E. Lawrence

Electron-electron scattering in the low resistivity of the noble metals

Phys. Rev. B **13**, 5316 (1976)

[18] U. Kreibig

Anomalous frequency and temperature dependence

of the optical absorption of small gold particles

J. Phys. **38**, C2-97 (1977)

[19] R. N. Gurzhi

Mutual electron correlations in metal optics

Sov. Phys. JETP **35** (8), 673 (1959)

[20] F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis

Optical nonlinearities of small metal particles :

surface-mediated resonance and quantum size effects

Journ. Opt. Soc. Am. B **3**, 1647 (1986)

[21] L. Genzel, T. P. Martin, U. Kreibig

Dielectric function and plasma resonances of small metal particles

Z. Physik B **21**, 339 (1975)

[22] N. E. Christensen and B. O. Seraphin

Phys. Rev. B **4**, (1971) 3321

[23] M. G. Mason and R. C. Baetzold

ESCA and molecular orbital studies of small silver particles

J. Chem. Phys. **64** (1976) 271

[24] P. N. Butcher and T. P. Mc Lean

The non-linear constitutive relation in solids at optical frequencies

Proc. Phys. Soc. **81**, 219 (1963)

[25] A. Kawabata and R. Kubo

Electronic properties of fine metallic particles II. Plasma resonance absorption

Jour. Phys. Soc. Japan **21**, 1765 (1966)

[26] J. A. A. J. Perenboom, P. Wyder and F. Meier

Electronic properties of small metallic particles

Physics Reports **78**173-292 (1981)

[27] N. Del Fatti

Dynamique électronique femtoseconde dans les systèmes métalliques massifs et confinés

Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique (1999)

Références du chapitre 2

[28] E. P. Ippen and C. V. Shank

Techniques for measurement

Topics in Applied Physics, Vol 18, S. L. Shapiro Eds., Springer Verlag (1977)

[29] P. F. Moulton

Spectroscopic and laser characteristics of $Ti : Al_2O_3$

Journ. Opt. Soc. Am. B **3**, 125 (1986)

[30] D. E. Spence, P. N. Kean and W. Sibbett

60-fs pulse generation from a self-mode-locked Ti :Sapphire laser

Opt. Lett. **16**, 42 (1991)

[31] H. A. Haus, J. G. Fujimoto and E. P. Ippen

Analytic theory of additive pulse and Kerr-lens mode-locking

IEEE Journ. Quant. Electr. **28**, 2086 (1992)

[32] O. E. Martinez, J. P. Gordon and R. L. Fork

Negative group velocity dispersion using refraction

Journ. Opt. Soc. Am. A **1**, 1003 (1984)

[33] R. L. Fork, O. E. Martinez and J. P. Gordon

Negative dispersion using pairs of prisms

Opt. Lett. **9**, 150 (1984)

[34] E. B. Treacy

Optical pulse compression with diffraction gratings

IEEE Journ. Quant. Elect. **QE-5**, 454 (1969)

[35] Melles Griot

Catalogue

[36] R. W. Boyd

Nonlinear optics

Academic Press (1992)

[37] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E. K. Graham, A. Zalkin
Optical, mechanical and thermal properties of barium barate
Journ. Appl. Phys. **62**, 1968 (1987)

[38] H. Liu, J. Yao, A. Puri
Second and third harmonic generation in BBO by femtosecond Ti : sapphire laser pulses
Opt. Comm. **109**, 139 (1994)

[39] E. Miloti
Le bruit en 1/f
Pour la science **246** (1998)

[40] K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara, A. J. Ikushima, T. Tokisaki, and A. Nakamura
Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass : copper and silver particles
Journ. Opt. Soc. Am. B **11**, 1236 (1994)

[41] P. Milani and W. A. de Heer
Improved pulsed laser vaporization source for production of intense beams of neutral and ionized clusters
Rev. Sci. Instrum. **61**, 1835 (1990)

[42] J. L. Vialle, B. Baguenard, A. Bourgey, E. Cottancin, J. Lermé, B. Palpant, M. Pellarin, F. Valadier and M. Broyer
A cylindrical reflectron time-of-flight mass spectrometer
Rev. Sci. Instrum. **68**, 2312 (1997)

[43] A. Perez, P. Mélinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prével, J. Tuaillon, L. Bardotti, C. Martet, M. Treillaux, M. Broyer, M. Pellarin, J. L. Vialle, B. Palpant and J. Lermé
Cluster assembled materials : a novel class of nanostructured solids with original structures and properties
Journ. Phys. D : Appl. Phys. **30**, 709 (1997)

[44] A. Taleb, C. Petit and M. P. Pileni
Synthesis of highly monodisperse silver nanoparticles from AOT reverse micelles : a way to 2D and 3D self-organization
Chem. Mater. **1997**, 950-959

[45] K. C. Grabar, R. G. Freeman, M. B. Hommer and M. J. Natan

Preparation and characterization of au colloid monolayers

Anal. Chem. **67**, 735 (1995)

[46] J. W. Slot and H. J. Geuze

Eur. J. Cell Biol. **38**, 87 (1985)

[47] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig and M. Vollmer

Width of cluster plasmon resonances : Bulk dielectric functions and chemical interface damping

Phys. Rev. B 48, 18178 (1993)

[48] B. N. J. Persson

Polarizability of small spherical metal particles : influence of the matrix environment

Surf. Sci. 281, 153 (1993)

[49] M. Tréguer, C de Cointet, H. remita, J. Khatouri, J. Amblard, J. Belloni et R. De Keyzer

Dose rate effects on radiolytic synthesis of gold-silver bimetallic clusters in solution

J. Phys. Chem.B **102**, 4310 (1998)

[50] J.Creighton, C.Blatchford, M. Albrecht

J.Chem.Soc. **75**, 790 (1979)

[51] Enustun.B.V, J.Turkevitch

Coagulation of colloïdal gold

J.Am.Chem.Soc. **85**, 3317-3328 (1963)

Références du chapitre 3

[52] F. Vallée

Ultrafast spectroscopy of metals

C. R. Acad. Sci. Paris **2** 1469

[53] H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot and G. A. Mourou

Time resolved observation of electron-phonon relaxation in copper

Phys. Rev. Lett. **58**, 1212 (1987)

[54] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto and G. L. Eesley

Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals

Phys. Rev. Lett. **58**, 1680 (1987)

[55] C. K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto
Femtosecond investigation of electron thermalisation in gold
Phys. Rev. B **48**, 12365 (1993)

[56] C. K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto
Femtosecond-tunable measurement of electron thermalisation in gold
Phys. Rev. B **50**, 15537 (1994)

[57] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, A. Lagendijk
Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au
Phys. Rev. B **51**, 11433 (1995)

[58] N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos and F. Vallée
Nonequilibrium electron dynamics in noble metals
Phys. Rev. B **61**, 16956 (2000)

[59] S. Link and M. A. El-Sayed
Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods
J. Phys. Chem. B **103**, 8410 (1999)

[60] M. B. Mohamed, T. S. Ahmadi, S. Link, M. Braun, and M. A. Elsayed
Chem. Phys. Lett. **343**, 55 (2001)

[61] Y. Hamanaka, J. Kuwabata, I. Tanahashi, S. Omi, and A. Nakamura
titre
Phys. Rev. B **63**, 104 302 (2001)

[62] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, and M. Broyer
Size dependent electron-electron interactions in metal nanoparticles
Phys. Rev. Lett. **85**, 2200 (2000)

[63] J. H. Hodack, I. Martini, G. V. Hartland
Ultrafast study of electron/phonon coupling in colloidal gold nanoparticles
Journ. Phys. Chem. B **102**, 6958 (1998)

[64] N. Del Fatti, F. Vallée, C. Flytzanis, Y. Hamanaka and A. Nakamura
Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles
J. Chem. Phys. **251**, 215 (2000)

[65] C. Voisin
Etude femtoseconde de la dynamique électronique et vibrationnelle dans des nanoparticules métalliques
Thèse de doctorat, Université paris XI- Orsay (2001)

[66] N. Del Fatti, R. Bouffanais, F. Vallée and C. Flytzanis
Nonequilibrium electron interactions in metal films
Phys. Rev. Lett. **81**, 922 (1998)

[67] G. Tas and H. J. Maris
Electron diffusion in metals studied by picosecond ultrasonics
Phys. Rev. B **49**, 15046 (1994)

[68] C. Guillon, P. Langot, N. Del Fatti and F. Vallée
Nonequilibrium electron energy-loss kinetics in metal clusters
N. Journ. Phys. **5**, 13-1 (2003)

[69] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovitch and T. L. Perel'man
Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses
Sov. Phys. JETP **39**, 375 (1974)

[70] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz and L. V. Tanatarov
Relaxation between electrons and the crystalline lattice
Sov. Phys. JETP **4**, 173 (1957)

[71] P. B. Allen
Theory of thermal relaxation of electrons in metals
Phys. Rev. Lett. **59**, 1460 (1987)

[72] G. Grimvall
The electron-phonon interaction in metals
North-Holland, Amsterdam

[73] J. M. Ziman
Electrons and phonons
Clarendon Press, Oxford (1960)

[74] S. D. Brorson, J. G. Fujimoto and E. P. Ippen
Femtosecond electronic heat transport dynamics in thin gold films
Phys. Rev. Lett. **59**, 1962 (1987)

[75] E. M. Conwell
high field transport in semiconductors
Academic press, New York-London (1967)

[76] A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M. P. Pileni, M. Treguer
Electron-phonon scattering in metal clusters
Phys. Rev. Lett. **90**, 177401 (2003)

[77] J. Y. Bigot, J. C. Merle, O. Cregut and A. Daunois
Electron dynamics in copper metallic nanoparticles probed with femtosecond optical pulses
Phys. Rev. Lett. **75**, 4702 (1995)

[78] J. Z. Zhang
Acc. Chem. Res. **30**, 423 (1997)

[79] V. Halté, B. Palpant, B. Prével, J. C. Merle, M. Broyer, A. Perez, J. Y. Bigot
International conference on ultrafast phenomena
Ultrafast Phenomena XI, T. Elsaesser, J. G. Fujimoto, D. A. Wiersma, W. Zinth Eds (Springer Verlag) p.353 (1998)

[80] V. Halté and J. Y. Bigot, B. Palpant and M. Broyer, B. Prével and A. Perez
Size dependence of the energy relaxation in silver nanoparticles embedded in dielectric matrices
Appl. Phys. Lett. **75**, 3799 (1999)

[81] N. Del Fatti, C. Flytzanis and F. Vallée
Ultrafast induced electron-surface scattering in a confined metallic system
Appl. Phys. B **68**, 433 (1999)

[82] R. D. Averitt, S.L. Wescott and N. J. Hallas
Phys. Rev. B **58**, R10203 (1998)

[83] T. S. Ahmadi, S. Logunov, and M. A. El-Sayed
Picosecond dynamics of colloidal gold nanoparticles
J. Phys. Chem. **100**, 8053 (1996)

[84] A. Stella, M. Nisoli, S. De Silvestri, O. Svelto, G. Lanzani, P. Cheyssac, R. Kofman
Size effects in the ultrafast electronic dynamics of metallic tin nanoparticles
Phys. Rev. B **53**, 15497 (1996)

[85] M. Nisoli, S. Stagira and De Silvestri, A. Stella and P. Tognigni, P. Cheyssac and R. Kofman
Ultrafast electronic dynamics in solid and liquid gallium nanoparticles
Phys. Rev. Lett. **78**, 3575 (1997)

[86] C. Bréchignac, Ph. Cahusac, J. Leygnier et A. Sarfati
Optical response of large lithium clusters : evolution toward the bulk
Phys. Rev. Lett. 70, 2036 (1993)

[87] J. Lermé, B. Palpant, B. Prével, M. Pellarin, M. Treilleux, J. L. Vialle, A. Perez, and M. Broyer
Quenching of the size effects in free and matrix embedded silver clusters
Phys. Rev. Lett. 80, 5105 (1998)

[88] W. Ekardt
Work function of small metal particles : self-consistent spherical jellium-background model
Phys. Rev. B 29, 1558 (1984)

[89] A. Liebsch
Surface plasmon dispersion and size dependence of Mie resonance : silver versus simple metal
Phys. Rev. B 48, 11317 (1993)

[90] E. D. Belotskii and P. M. Tomchuk
Surface electron-phonon energy exchange in small metallic particles
Int. Journ. Elect. **73**, 955 (1992)

[91] E. D. Belotskii and P. M. Tomchuk
Electron-phonon interaction and hot electrons in small metal islands
Surf. Science 239, **143** (1990)

[92] A. Henglein

Physicochemical properties of small metal particles in solution : "microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition

J. Phys. Chem. **97**, 5747, 1993

[93] T. Linnert, P. Mulvaney, and A. Henglein

Surface chemistry of colloïdal silver : Surface plasmon damping by chemisorbed I^-, SH^- and $C_6H_5S^-$.

J. Phys. Chem. **97**, 679, (1993)

Références du chapitre 4

[94] A. Tamura, K. Higeta, and T. Ichinokawa

Lattice vibrations and specific heat of a small particle

Journ. Phys. C : Solid State Phys. **15**, 4975 (1982)

[95] A. Tamura, K. Higeta, and T. Ichinokawa

Frequency spectrum of a small particle

Journ. Phys. C : Solid State Phys. **16**, 4779 (1983)

[96] Y. Satô and T. Usami

Basic study on the oscillation of a homogeneous elastic sphere (I,II,III)

Geophysical Magazine **31**, 15 (1962)

[97] N. Nishiguchi and T. Sakuma

Vibrationnal spectrum and specific heat of fine particles

Solid State Comm. **38**, 1073 (1981)

[98] V. A. Dubrovskiy, V. S. Morochnik

Natural vibrations of a spherical inhomogeneity in a elastic medium

Isv. Earth Physics, **17**, 494, (1984)

[99] E.Duval, A.Boukenter and B.Champagnon

Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass : observation by very-low-frequency Raman scattering

Phys. Rev. Lett. 56, 2052 (1986)

[100] A.Tanaka, S.Onari, and T.Arai
Low-frequency Raman scattering from CdS microcrystals embedded in a germanium dioxide glass matrix
Phys. Rev. B 47, 1237 (1993)

[101] L.Saviot, B.Champagnon, E.Duval, A.I.Ekimov
Size-selective resonant Raman scattering in CdS doped glasses
Phys. Rev. B 57, 341 (1998)

[102] G. Mariotto, M. Montagna, G. Viliani, E. Duval, S. Lefrant, E. Rzepka, C. Mai
Europhys. Lett. **6**, 239, (1988)

[103] M. Fujii, T. Nagareda, S. Hayashi and K. Yamamoto
Low frequency Raman scattering from small silver particles embedded in SiO_2 *thin films*
Phys. Rev. B **44**, 6243 (1991)

[104] M. Ferrari, L. M. Gratton, A. maddalena, M. Montagna and C. Tosello
J. Non-Cryst. Solids **191**, 101 (1995)

[105] B. Palpant, H.Portales, L. Saviot, J. Lermé, B. Prével, M. Pellarin, E. Duval, A. Perez and M. Broyer
Quadrupolar vibrational mode of silver clusters from plasmon-assisted Raman scattering
Phys. Rev. B **60**, 17107 (1999)

[106] H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Fujii, N. Del Fatti, F. Vallée
Resonant Raman scattering by breathing modes of metal nanoparticles
J. Chem. Phys. **115**, 3444 (2001)

[107] E. Duval
Far infrared and vibrational transitions of a solid sphere : selection rules
Phys. Rev. B **46**, 5795 (1992)

[108] T. D. Krauss and F. W. Wise
Coherent acoustic phonons in a semi-conductor quantum dot
Phys. Rev. Lett. **79**, 5102 (1997)

[109] E. R. Thoen, G. Steinmeyer, P. Langlois, E. P. Ippen, G. E. Tudury, C. H. Brito Cruz, L. C. Barbosa and C. L. Cesar
Coherent acoustic phonons in PbTe quantum dots
Appl. Phys. Lett. **73**, 2149 (1998)

[110] M. Nisoli, S. De Silvestri, A. Cavalleri, A. M. Malvezzi, A. Stella, G. Lanzani, P. Cheyssac and R. Kofman
Coherent acoustic oscillations in metallic nanoparticles generated with femtosecond optical pulses
Phys. Rev. B **55**, R13424 (1997)

[111] J. H. Hodak, I. Martini, G. V. Hartland
Observation of acoustic quantum beats in nanometer sized Au particles
J. Chem. Phys. **108**, 9210 (1998)

[112] J. H. Hodak, A. Henglein, G. V. Hartland
Size dependent properties of Au particles : coherent excitation and dephasing of acoustic vibrational modes
J. Chem. Phys. **11**, 8613 (1999)

[113] N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallée and C. Flytzanis
Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles
J. Chem. Phys. **110**, 11484 (1999)

[114] N. Del Fatti, C. Voisin, D. Christofilos, F. Vallée and C. Flytzanis
Acoustic vibrations of metals films and nanoparticles
J. Phys. Chem. A **104**, 4321 (2000)

[115] C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos and F. Vallée
Appl. Surf. Sci. **164**, 131 (2000)

[116] C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos and F. Vallée
Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles
J. Phys. Chem. B **105**, 2264 (2001)

[117] Landau et Lifschitz
Théorie de l'élasticité
Editions Mir (1967)

[118] *Handbook of Chemistry and Physics*
56th Edition, page E-47
CRC Press (1975)

[119] H. Scholze
Le verre : nature, structure et propriétés
Institut du verre, Paris (1980)

[120] *Chronological Scientific Tables*
National Astronomical Observatory-Tokyo (1991)

[121] B. Perrin, C. Rossignol, B. Bonello, J. C. Jeannet
Interferometric detection in picosecond ultrasonics
Physica B **263-264**, 571 (1999)

[122] M. Perner, S. Grésillon, J. März, G. Von Plessen, J. Feldmann, J. Porstendorfer, K. J. Berg and G. Berg
Observation of hot-electron pressure in the vibration dynamics of metal nanoparticles
Phys. Rev. Lett. **85**, 792 (2000)

[123] H. Lamb
On the vibrations of an elastic sphere
Proc. Lond. Math. Soc. **13**, 189 (1882)

[124] Y. X. Yang, E. B. Gamble, Jr., and K. A. Nelson
Impulsive stimulated scattering : general importance in femtosecond laser pulse interactions with matter, and spectroscopic applications
J. Chem. Phys. **83**, 5391 (1985)

[125] A. I. Lobad and A. J. Taylor
Coherent phonon generation mechanism in solids
Phys. Rev. B **64**, R180301 (2001)

[126] T. K. Cheng, J. Vidal, H. J. Zeiger, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus
Mechanism for displacive excitation of coherent phonons in Sb, Bi, Te
Appl. Phys. Lett. **59**, 1923 (1991)

[127] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus
Theory of displacive excitation of coherent phonons
Phys. Rev. B **45**, 768 (1991)

[128] G. A. Garret, T. F. Albrecht, J. F. Whitaker and R. Merlin
Coherent terahertz phonons driven by light pulses and the Sb problem : what is the mechanism
Phys. Rev. Lett. **77**, 3661 (1996)

[129] R. Merlin
Generating coherent Thz phonons with light pulses
Solid State Comm. **102**, 207 (1997)

[130] A. V. Kuznetsov and C. J. Stanton
Theory of coherent phonon oscillations in semiconductors
Phys. Rev. Lett. **73**, 3243 (1994)

[131] V. Gusev
On the duration of acoustic pulses excited by subpicosecond laser action on metals
Opt. Comm. **94**, 76 (1992)

[132] O. B. Wright
Ultrafast nonequilibrium stress generation in gold and silver
Phys. Rev. B **49**, 9985 (1994)

[133] T. Barron, J. G. Collins, and G. K. White
Adv. Phys. **29**, 609 (1980)

Références du chapitre 5

[134] T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. Von Plessen, W. Spirkl, and J. Feldmann
Surface plasmon resonances in single metallic nanoparticles
Phys. Rev. Lett. **80**, 4249, (1998)

[135] G. A. Wurtz, J. S. Im, S. K Gray and G. P. Wiederrecht
Optical scattering from isolated metal nanoparticles and arrays
J. Phys. Chem. B **2003**, 107, 14191-14198

[136] J. Seidel, S. Grafström, Ch. Loppacher, S. Trogisch, F. Schlaphof, and L. M. Eng
Near-field spectroscopy with white light illumination
Apll. Phys. Lett. **77**,2949 (2000)

[137] A. A. Mikhailovsky and M. A. Petruska
M. I. Stockman
V. I. Klimov
Broadband near-field interference spectroscopy of metal nanoparticles using a femtosecond white-light continuum
Opt. Lett. **79**,2291 (2001)

[138] R. Hillebrand and F. Keilmann
Optical oscillation modes of plasmon particles observed in direct space by phase-contrast near-field microscopy
Appl. Phys. B **73**,239-243 (2001)

[139] S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi
Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dot
Phys. Rev. Lett. **77**, 3873 (1996)

[140] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. Von Plessen, and J. Feldmann
Plasmon resonances in large noble-metal clusters
New Journal of physics **4**, 93.1 (2002)

[141] C. Sönnichsen, S. Geier, N. E. Hecker, G. Von Plessen, and and J. Feldmann
H.Ditlbacher, B. Lamprecht, J. R. Krenn, and F. R. Aussenegg
V. Z-H. Chan, J. P. Spatz, and M. Möller
Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy
Appl. Phys. Lett. **79**,2291 (2001)

[142] D. Boyer, Ph. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, and M. Orrit
Photothermal imaging of nanometer-sized metal particles among scatterers
Science **297**, 1160 (2002)

[143] W. E. Moerner and L. Kador
Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid
Phys. Rev. Lett. **61**, 2535 (1989)

Résumé :

Ce travail a porté sur l'étude expérimentale de la dynamique électronique et vibrationnelle dans les nanoparticules de métaux nobles par des techniques pompe/sonde femtosecondes basées sur un oscillateur titane-saphir.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la thermalisation électrons-réseaux. Une étude en fonction de l'énergie des impulsions de pompe montre la transition entre un régime de forte perturbation et un régime de faible perturbation. Dans ce dernier cas, les temps caractéristiques mesurés sont indépendants de la puissance de pompe et diminuent avec la taille de la nanoparticule pour des diamètres inférieurs à 10 nm. Cette accélération du transfert d'énergie électrons-réseau a été attribuée à une diminution de l'écrantage de l'interaction coulombienne au voisinage des surfaces. Des études préliminaires sur des nanoparticules dont la surface a été modifiée ont été réalisées.

Nous avons ensuite étudié les modes de vibrations acoustiques de nanoparticules métalliques. La contribution au signal dans le domaine temporel de modes radiaux d'ordres supérieurs a été mise en évidence. En réalisant le contrôle optique de ces oscillations, nous avons pu observer sélectivement le mode harmonique radial d'ordre 1 et extraire ses caractéristiques.

Parallèlement, une méthode optique de détection et de mesure directe de l'extinction d'une nanoparticule individuelle a été développée. Elle consiste à moduler périodiquement la position d'un échantillon formé par des nanoparticules déposées sur un substrat transparent à très faible densité. L'absorption par une nanoparticule d'un faisceau laser fortement focalisé se traduit par une modulation de l'énergie transmise, qui est détectée. Cette méthode a été utilisée pour mesurer la section efficace d'extinction de nanoparticules d'or isolées jusqu'à un diamètre de 5 nm. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les prédictions de la théorie de Mie réalisées en prenant une constante diélectrique effective.

Mots-clés :

laser femtoseconde	Electrons-phonons
pompe-sonde	Vibrations acoustiques
Nanoparticules, agrégats métalliques	contrôle optique
Interaction électroniques	nanoparticule individuelle

Abstract :

Electronic and vibrational dynamics have been studied in noble metal nanoparticles with high-sensitivity femtosecond pump-probe techniques using a Ti :Sapphire oscillator.

The electron-lattice thermalization has first been studied. The evolution from a weak excitation to a strong excitation regime has been analyzed performing measurement as a function of the pump pulse energy. In the former case, the measured characteristic times are independent of the pump power and decrease with the particle size for diameters smaller than 10 nm. This acceleration of the energy transfer from the electron gas to the lattice has been ascribed to the reduction of the screening of the coulomb interaction close to the surface.

The acoustic vibrations of metal nanoparticles have then been studied. Contribution of higher order modes to the time-domain signal has been demonstrated. Optical control of the acoustic motion of the particles has permitted selective investigation of the n = 1 radial mode and direct determination of its characteristics, period and damping time.

Finally, a new optical method to detect individual nanoparticles and quantitatively measure their extinction cross section has been developed. This method consists in periodically modulating the position of a sample made of nanoparticles deposited on a glass substrate with low density. Absorption by a single nanoparticle of a tightly focused laser beam leads to a modulation of the transmitted energy, that is detected by a lockin amplifier. The extinction cross section of single gold nanoparticles of diameters down to 5 nm has thus been determined. The obtained values are in good agreement with those calculated from the Mie theory using an effective dielectric constant approach.