



**HAL**  
open science

# Etude expérimentale de la réponse optique de nanostructures métalliques par modulation de polarisation : application à la chiro-plasmonique

Floriane Perrier

► **To cite this version:**

Floriane Perrier. Etude expérimentale de la réponse optique de nanostructures métalliques par modulation de polarisation : application à la chiro-plasmonique. Physique [physics]. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSE1057 . tel-03361361

**HAL Id: tel-03361361**

**<https://theses.hal.science/tel-03361361>**

Submitted on 1 Oct 2021

**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.



Université Claude Bernard



N° d'ordre NNT : 2021LYSE1057

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON**  
opérée au sein de  
**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**École Doctorale ED52**  
**Physique et Astrophysique**

**Discipline : Physique**

Soutenue publiquement le 19/03/2021, par :  
**Floriane Perrier**

---

**Etude expérimentale de la réponse optique de  
nanostructures métalliques par modulation de  
polarisation  
Application à la chiro-plasmonique**

---

Devant le jury composé de :

Clémentine Symonds, Maître de Conférences, Université Lyon 1  
Renaud Bachelot, Professeur, Université de Technologie de Troyes  
Nathalie Destouches, Professeure, Université de Saint-Etienne  
Catherine Schwob, Professeure, Sorbonne Université  
Emmanuel Cottancin, Professeur, Université Lyon 1  
Christophe Bonnet, Maître de Conférences, Université Lyon 1  
Marie-Ange Lebeault, Maître de Conférences, Université Lyon 1

Présidente  
Rapporteur  
Rapporteuse  
Examinatrice  
Directeur de thèse  
Co-directeur de thèse  
Invitée



# Université Claude Bernard – LYON 1

Administrateur provisoire de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Jean-François MORNEX
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

## COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

## COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI





# Remerciements

Enfin ! Enfin, le manuscrit est fini, relu, corrigé. La soutenance est passée, le diplôme délivré (ouf!). Cette aventure extraordinaire touche à sa fin. C'est avec beaucoup d'émotions que je tourne cette page : une grande fierté, beaucoup de joie et quand même un peu de nostalgie de quitter les lieux et les personnes sans qui ce travail n'aurait pas été possible. Je les remercie dans ces quelques lignes.

En tout premier lieu, je voudrais remercier chaleureusement mes directeurs de thèse, Emmanuel Cottancin et Christophe Bonnet, ainsi que Marie-Ange Lebeault : merci d'avoir su me guider pendant ces trois années. Ce manuscrit n'aurait sûrement pas vu le jour sans vos grandes qualités humaines et votre bienveillance.

Je souhaite ensuite remercier Clémentine Symonds d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse. Je remercie Nathalie Destouches d'avoir accepté de rapporter ce travail, tout comme Renaud Bachelot que je remercie également pour l'accueil chaleureux qui m'a été fait lors de mon séjour au L2n à Troyes. Je remercie enfin Catherine Schwob d'avoir accepté de participer à ce jury. Je les remercie grandement pour leurs questions et remarques ainsi que pour le temps consacré à l'étude de mon travail.

Je remercie également l'ensemble des membres de l'équipe Agrégats et Nanostructures : Sylvain Hermelin, Michel Pellarin, Jean Lermé, Julien Laverdant, Matthias Hillenkamp, Christian Clavier et Michel Broyer. Merci pour votre bienveillance.

Je tiens à remercier l'association Team Doc et particulièrement les doctorants qui la font vivre. Merci d'être ce lien précieux entre nous et les différentes instances. Merci aussi pour les événements « sociaux » toujours très appréciés, je pense aux escape game, apéro-pétanques et autres laser game. Ça fait toujours du bien de pouvoir s'épancher sur nos difficultés quotidiennes entre doctorants !

Un grand merci aussi à mes co-bureaux, Quentin au début, suivie de Nhung et Élise. Les pauses entre cruciverbistes ont été de vraies rayons de soleil pour moi. Merci et longue vie au *canapé de la rédaction* !

En parlant de rayons de soleil, comment ne pas évoquer le splendide *Clan des Vastes* : Mathilde, Kévin, Alexis. Merci de m'avoir entraîné dans cette idée folle de courir un marathon ! Les heures d'entraînement furent de grandes bouffées d'oxygène. Grâce à vous je peux affirmer que « une thèse c'est comme un marathon, mais en plus dur ». Merci aussi à Dany Davesne pour avoir pu rendre cette expérience possible et pour avoir eu sa porte toujours ouverte, tant en temps que coach sportif qu'en temps que directeur de l'école doctorale d'ailleurs. Un grand merci pour ton écoute précieuse.

Merci aux copains, aux amis, à toutes celles et ceux qui m'ont encouragé, soutenu ou juste permis de penser à autre chose : Marina (on va courir ?), Pierre (notre Top Chef à nous), Marion et Antoine (toujours prêts pour l'apéro), Élise (l'Essonne c'est trop bien) et bien sur Camille (c'est quand qu'on retourne à la gare?). Un merci particulier à Romain, compagnon fidèle des repas du midi et plus encore depuis de nombreuses années! Merci à toutes et tous d'avoir été simplement là. Merci aussi à mes parents et à mon frère.

Pour finir, merci à toi mon Alexis. Merci d'avoir été là à partager mes peines et mes joies. J'ai déjà hâte de vivre la prochaine aventure avec toi!

Enfin, parce que ma rencontre avec cette enseignante du secondaire motivée et passionnée a changé ma trajectoire, je dédie ce travail de thèse à Mme Dr Cathy Naud. Merci de vous être battue pour cinq élèves qui voulaient faire de la physique. Je vous dois beaucoup, et j'espère vous rendre un peu fière aujourd'hui de votre travail accompli il y a plus de dix ans!



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>13</b>
<b>1 Éléments de théorie sur la réponse optique de nano-objets métalliques</b>	<b>23</b>
1.1 Réponse optique de métaux massifs . . . . .	24
1.2 Réponse optique d'une nanoparticule : cas général . . . . .	26
1.3 Réponse optique d'une nanoparticule métallique sphérique . . . . .	30
1.3.1 L'Approximation quasi-statique . . . . .	31
1.3.2 Au-delà de l'approximation quasi-statique : la théorie de Mie . . . . .	34
1.4 Influence de la forme dans la réponse optique : anisotropie . . . . .	37
1.4.1 Anisotropie linéaire . . . . .	38
1.4.1.1 Ellipsoïde dans l'approximation dipolaire . . . . .	38
1.4.1.2 Dimères de sphères : couplage plasmonique . . . . .	40
1.4.2 Anisotropie circulaire . . . . .	44
1.4.3 Structures plus complexes : méthodes numériques . . . . .	50
1.5 Formalisme de Jones appliqué à une nanoparticule . . . . .	52
1.5.1 Rappels sur le formalisme de Jones . . . . .	53
1.5.2 De la nanoparticule à la matrice de Jones . . . . .	56
1.6 Conclusion . . . . .	60
<b>2 Dispositif expérimental pour la mesure d'anisotropie optique</b>	<b>63</b>
2.1 Mesures de l'extinction de nanoparticules individuelles : Spectroscopie par Modulation Spatiale . . . . .	64
2.1.1 Principe général . . . . .	65

2.1.2	Montage expérimental . . . . .	67
2.1.3	Cartographie de l'échantillon . . . . .	69
2.1.4	Spectres d'extinction . . . . .	72
2.2	Mesures d'anisotropies : Spectroscopie par Modulation de Polarisation . .	74
2.2.1	Principe de la modulation de polarisation . . . . .	74
2.2.2	Détermination des paramètres d'anisotropie . . . . .	79
2.3	Modulation de polarisation : Premiers tests . . . . .	84
2.3.1	Pouvoir rotatoire et dichroïsme circulaire mesurés sur des échan- tillons types . . . . .	84
2.3.2	Anisotropies résiduelles : défauts du dispositif . . . . .	87
2.4	Double modulation : spatiale et de polarisation . . . . .	94
2.5	Conclusion . . . . .	95
<b>3</b>	<b>Anisotropie linéaire : dimères de sphères d'or</b>	<b>97</b>
3.1	Réalisation et caractérisation de l'échantillon . . . . .	100
3.1.1	Préparation de l'échantillon . . . . .	100
3.1.2	Caractérisation par SMS . . . . .	101
3.2	Etudes d'anisotropies par modulation de polarisation . . . . .	104
3.2.1	Spectres bruts obtenus par SMS-PEM . . . . .	104
3.2.2	Etude de l'orientation des dimères . . . . .	106
3.2.3	Etude du dichroïsme linéaire . . . . .	109
3.2.4	Etude de la biréfringence . . . . .	112
3.3	Intérêts des mesures en modulation de polarisation sans analyseur . . . .	114
3.4	Conclusion . . . . .	119
<b>4</b>	<b>Etude de structures chiro-plasmoniques nanolithographiées</b>	<b>121</b>

4.1	Etudes préliminaires et description de l'échantillon . . . . .	123
4.2	Etude de l'extinction et de l'anisotropie optique de gammadions . . . . .	130
4.2.1	Mesures d'extinction par SMS . . . . .	130
4.2.2	Mesure de l'anisotropie par modulation de polarisation . . . . .	133
4.3	Etude de l'extinction et de l'anisotropie optique de « nano- $\uparrow$ » . . . . .	138
4.3.1	Extinction des nano- $\uparrow$ . . . . .	141
4.3.2	Mesures d'anisotropie sur les ensembles . . . . .	145
4.3.3	Mesures d'anisotropie sur des structures uniques . . . . .	148
4.4	Conclusion . . . . .	150
	<b>Conclusion générale</b>	<b>155</b>
	<b>A Formalisme de Jones</b>	<b>158</b>
	<b>B Calculs de paramètres d'anisotropie</b>	<b>162</b>
B.1	Cas d'une anisotropie circulaire (AC) . . . . .	162
B.2	Cas d'une anisotropie linéaire (AL) . . . . .	163
B.3	Influence de la position du PEM dans le cas d'une AL suivie d'une AC . .	164
	<b>C Spectres d'émission des lampes</b>	<b>166</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>169</b>



# Introduction

## Des nano-systèmes à la plasmonique

Le XXI<sup>e</sup> siècle est souvent considéré comme le siècle des nanotechnologies. Ces dernières décennies, les « nano » ont pris une place de plus en plus importante dans les laboratoires de recherche jusqu'à entrer dans notre vie quotidienne : certaines crèmes solaires contiennent des nanoparticules de dioxyde de titane, des skis et cadres de vélo peuvent contenir des nanotubes de carbone, et on trouve des nanoparticules d'argent dans des revêtements de réfrigérateur, voire même dans des pansements. Chacun de ces usages tire partie d'une ou plusieurs des propriétés propres à l'échelle nanométrique, qui peuvent fortement différer de celles du même matériau à l'état massif. Ainsi, le dioxyde de titane devient transparent dans le visible mais absorbe les ultraviolets lorsqu'il est de taille nanométrique, les nanotubes de carbone amènent robustesse et légèreté tandis que les nanoparticules d'argent sont des agents antibactériens efficaces. L'étude des propriétés qui émergent lorsque la dimension des structures devient nanométrique, qu'elles soient optiques, mécaniques, électroniques ou magnétiques est au cœur de la recherche sur les « nano ».

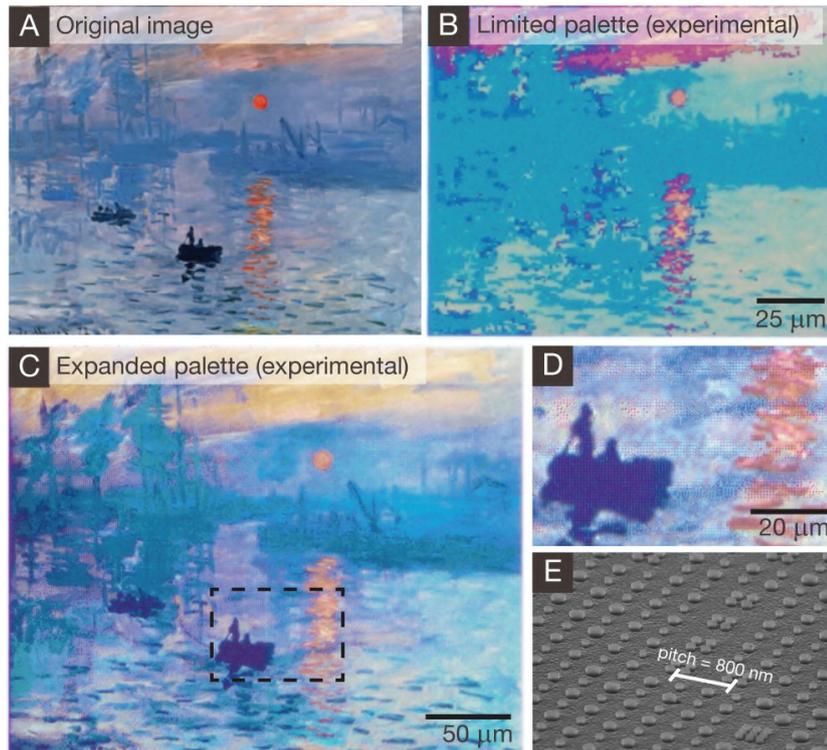
Une nanoparticule au sens large est un objet dont *au moins* une dimension est d'échelle nanométrique. Un tel système présente un rapport surface sur volume particulièrement grand. Dès les années 1900, on a cherché à comprendre la réponse optique de nanoparticules [1-3]. Notamment, Gustav Mie a pu mettre en évidence que les propriétés de diffusion et d'absorption de ces nanoparticules ont pour origine le confinement diélectrique qui survient lorsque leurs diamètres sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière. Plus particulièrement, la réponse optique des nanoparticules composées de métaux simples (comme le sodium, le potassium, l'aluminium ou encore l'indium) ou de métaux nobles (tels que l'or, l'argent ou le cuivre) est dominée par la résonance plasmon de surface localisée. Cette résonance qui apparaît dans le domaine des ultraviolets jusqu'au proche infrarouge provient de l'oscillation collective des électrons de la bande de conduction de la nanoparticule. Ce phénomène physique est au centre de ce travail de thèse.

La position et la largeur spectrale de la résonance plasmon d'une nanoparticule dépendent de sa forme, de sa taille et de son environnement local. L'étude de cette sensibilité appartient au champ de recherche aujourd'hui largement développé de la *plasmonique*. Les liens entre ces paramètres et les propriétés optiques des nanoparticules métalliques ont été abondamment explorés et sont désormais relativement bien compris [4-7]. Les paramètres influant sur la RPSL peuvent être exploités pour manipuler l'interaction *lumière-matière* à l'échelle nanométrique. Cela marque l'entrée dans l'ingénierie de la RPSL. Par exemple, une équipe de recherche de Singapour a pu reproduire une image colorée d'un tableau de Monet en agencant des nano-disques d'aluminium [8]. La figure 1 présente les résultats obtenus par cette équipe. Des piliers recouverts d'aluminium de différents diamètres absorbent différemment la lumière et en conséquence, la couleur réfléchiée par les nanostructures varie d'un « nano-pixel » à l'autre. En faisant également varier la distance entre les piliers en plus du diamètre, il est alors possible d'obtenir plus de 300 couleurs différentes, comme le montre la figure 1.C [8].

D'autres études récentes tirent profit des propriétés optiques des nanoparticules qui sont *choisies et utilisées* pour répondre à des besoins expérimentaux variés (radiothérapie, biosensing,...) [8-20]. Par exemple, il est possible de mettre en forme l'absorption d'un système qui comporte des nanostructures [16], ou même de favoriser l'absorption d'une polarisation de la lumière plutôt qu'une autre [17, 18]. D'un point de vue plus applicatif, on peut tirer partie de la forte dépendance de la RPSL à l'environnement local du système pour détecter optiquement des quantités infimes de molécules [19, 20].

## Vers la plasmonique chirale

Une première modélisation du phénomène de RPSL consiste à représenter les nanoparticules par des dipôles. Cette représentation connue sous le nom d'approximation *quasi-statique* ou *dipolaire* est particulièrement valable pour les nanoparticules de dimensions faibles devant la longueur d'onde. Les nanoparticules approximées à des dipôles peuvent alors s'apparenter à des atomes « modèles » dans le cadre du modèle de l'électron élastiquement lié de Lorentz (dans lequel ce sont les atomes qui sont représentés par des dipôles). Les nanoparticules métalliques peuvent ainsi jouer le rôle d'atomes modèles géants dans lesquels le nuage



**Figure 1** – Reproduction du tableau *Impression, soleil levant* de Claude Monet à base de nano-pixels plasmoniques (20 nm d'aluminium déposé sur des piliers de résine d'hydrogénosilsesquioxane). En faisant varier le diamètre des piliers ainsi que la distance entre ceux-ci, il est possible d'obtenir une palette de couleurs très large comme le montre les images C et D obtenues en réflexion. A : photographie du tableau de Claude Monet. B : image en réflexion obtenue avec une palette réduite composée de pixels pour lesquels seuls les diamètres des piliers varient (de 40 nm à 330 nm). C : image en réflexion utilisant la palette de couleurs étendue, combinant des variations de diamètres des piliers (de 80 nm à 220 nm) et de leurs distances relatives (de 50 nm à 400 nm bord à bord). D : zoom sur l'image C dans laquelle les pixels sont visibles. E : image de microscopie électronique à balayage montrant les piliers de différents diamètres et de différents arrangements géométriques dans l'espace. Figure tirée de [8].

électronique est lié à la « carcasse » ionique de la nanoparticule. Dès lors, pourquoi ne pas imaginer moduler la RPSL des nanoparticules afin de mimer les propriétés optiques de molécules ? De telles nanostructures, qui peuvent être composées d'ensembles de nanoparticules arrangées de manière adéquate dans l'espace peuvent permettre l'étude de propriétés jusque-ici propres aux seules molécules.

Parmi celles-ci, la chiralité est une propriété de grande importance : il s'agit

d'une caractéristique géométrique d'un objet qui le rend non superposable à son image miroir. Par exemple, nos deux mains sont chirales. Les molécules chirales existent donc sous deux formes appelées énantiomère gauche et énantiomère droit (parfois nommés L et D pour Levogyre et Dextrogyre ou encore S et R pour Sinister et Rectus). La figure 2 présente différents exemples de structures chirales. La chiralité est très importante dans la chimie du vivant : la majorité des protéines, les acides aminés et même notre ADN sont des molécules chirales. Chacun des énantiomères interagit différemment avec son environnement. Un exemple dramatique est la molécule de thalidomide dont l'énantiomère D a des effets anti-nauséux et anti-inflammatoires, tandis que l'énantiomère L induit de graves malformations fœtales<sup>1</sup>. Il est donc capital de différencier soigneusement les énantiomères.

Afin de différencier les énantiomères, il est courant d'utiliser leurs réponses optiques car leur chiralité a deux conséquences sur celles-ci : (i) l'existence d'un pouvoir rotatoire : le plan de polarisation d'une onde polarisée linéairement tourne lorsqu'elle traverse le milieu chiral et (ii) l'existence d'un dichroïsme circulaire : une différence d'absorption entre une lumière polarisée circulairement droite et gauche. Les deux énantiomères d'une même molécule présentent un dichroïsme circulaire égal en valeur absolue mais de signe opposé : l'un absorbe significativement plus la lumière polarisée selon l'une des deux polarisations circulaires tandis que l'autre fait l'inverse. Il en est de même pour le pouvoir rotatoire. En conséquence, un mélange à parts égales des deux énantiomères, appelé mélange racémique, présente un dichroïsme circulaire nul et un pouvoir rotatoire nul également.

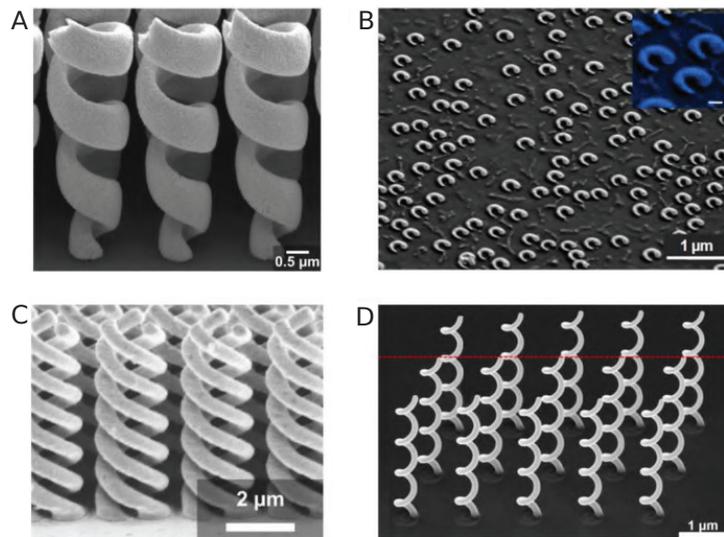
Pour les molécules, ces effets apparaissent généralement dans l'UV, mais on peut imaginer transférer ces effets dans d'autres domaines spectraux en jouant sur la taille des objets chiraux. Ainsi, dans le domaine des métamatériaux, on peut synthétiser des structures chirales dans le domaine du GHz . Pour le domaine optique, l'utilisation de nanostructures chirales pouvant présenter ces propriétés optiques intéresse les chercheurs depuis plusieurs années et a mené à la naissance de la *plasmonique chirale* aussi appelée *chiro-plasmonique* [21-28].

La première branche de la plasmonique chirale s'intéresse à fabriquer des nanostructures présentant de la chiralité intrinsèque, c'est-à-dire des nanostructures elles-mêmes chirales. L'intérêt est que ces nanostructures présentent une réponse chiroptique nettement plus importante que celle de molécules, à quantités de ma-

---

1. Un autre exemple est celui de la molécule de carvone : l'énantiomère droit est responsable de l'odeur de l'aneth tandis que l'énantiomère gauche a l'odeur de la menthe verte.

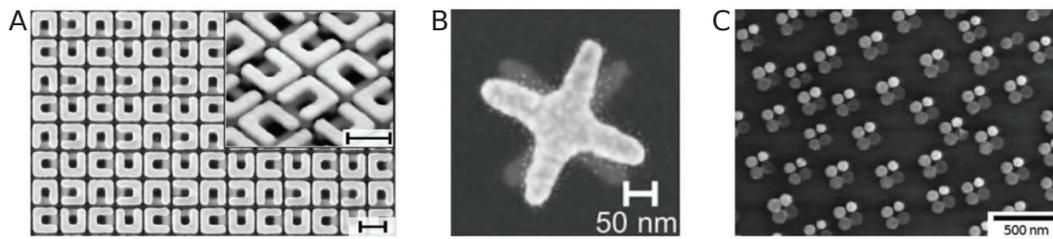
tière égales. Ces nanostructures peuvent présenter une géométrie plus ou moins hélicoïdale, comme l'illustre la figure 2. La plupart sont synthétisées par voie chimique et on trouve des nanostructures 3D de type hélice [29], ou des cubes déformés [30]. Des synthèses par voie physique ont également été développées, comme des dépôts obliques de matière générant des morceaux d'hélices [31], ou des structures aux allures de virgule [25, 32].



**Figure 2** – Différentes nanostructures plasmoniques présentant toutes de la chiralité. A : Nano-hélices fabriquées à base d'or [33]. B : Rampes en spirale constituées d'or [25]. C : Nano-hélices d'or [34]. D : Nano-hélices de platine [35].

Il existe également des nanostructures dont la chiralité provient de l'assemblage de plusieurs « briques » elles-mêmes non chirales à l'échelle individuelle [36-38], comme l'illustre la figure 3. La chiralité de telles structures provient d'un phénomène de couplage entre les différentes briques plasmoniques.

D'autres études ont mis en évidence un comportement chiral dans des structures 2D de géométries variées déposées sur un substrat : des spirales [24], des gammadions [40-44] ou encore des structures en forme de fleurs [45, 46]. L'avantage ici est la possibilité de synthétiser ces structures 2D par lithographie en une seule étape. La précision de la lithographie est très intéressante dans ce cas, puisque cela permet de diminuer grandement les dispersions en tailles et en géométries des nano-objets lithographiés.



**Figure 3** – Trois exemples de nanostructures qui tirent leur chiralité de l’agencement géométrique de briques non chirales individuellement. A : Méta-matériau chiral obtenu par la superposition de deux couches de U tournés de  $90^\circ$  l’un par rapport à l’autre (les U sont en or) [36]. B : Structure composée de deux croix en or isolées par quelques nanomètres de diélectrique [39]. C : Structures chirales composées de 4 nano-disques d’or non chiraux (les différents gris témoignent de la différence de hauteur des disques allant de 40 nm à 10 nm) [38].

La seconde branche de la chiro-plasmonique s’intéresse à exalter la réponse chirale des molécules elles-mêmes par un couplage électromagnétique avec des nanoparticules à proximité immédiate de celles-ci [47-51]. La forte amplification du champ électromagnétique qui existe à la résonance plasmon autour de la nanoparticule est responsable de l’amplification de la réponse optique des molécules [52]. Différentes techniques ont été développées afin de favoriser le dépôt des molécules au plus proche des nanoparticules, allant du simple bain de molécules à des techniques basées sur l’utilisation de brins d’ADN pour positionner de manière déterministe chaque élément [20, 53, 54].

## Problématique : sonder l’anisotropie à l’échelle unique

La principale difficulté de la chiro-plasmonique réside dans la dispersion en tailles et formes des nanoparticules tandis que les molécules sont toutes identiques. La réponse de solutions de molécules chirales est donc homogène et augmenter la quantité sondée n’hétérogénéise pas la réponse. Pour un ensemble de nanoparticules, une dispersion de forme ou de taille dans l’échantillon amène à une hétérogénéité des réponses spectrales. Une stratégie efficace pour s’affranchir de ces effets de moyenne est d’étudier les nanostructures chirales à l’échelle *individuelle*. En contrepartie, les effets optiques de dichroïsme circulaire et de pouvoir rotatoire sont très faibles et un développement instrumental élaboré est nécessaire pour de

telles mesures sur des nanostructures uniques [43, 46, 55-58].

Le premier objectif de cette thèse a été de développer un nouveau dispositif expérimental permettant l'étude des propriétés optiques de nanoparticules chirales à l'échelle individuelle. Ensuite, le dispositif expérimental a été testé sur des nanostructures modèles : les dimères de sphères. Ces structures ont été choisies pour le fort dichroïsme linéaire qu'elles présentent et ont permis de valider l'approche mise en place. Enfin, nous avons étudié des nanostructures intrinsèquement chirales fabriquées par lithographie. Cette expérience a permis de réaliser les premières mesures de dichroïsme circulaire de nanostructures individuelles sur le dispositif développé. Enfin, nous nous sommes intéressés à la réponse chiroptique de nanostructures plasmoniques à deux échelles : d'une part des nanoparticules individuelles et d'autre par celle de dizaines de structures.

## Plan du manuscrit

Le premier chapitre pose les bases du travail de thèse en introduisant les définitions et concepts utilisés par la suite. Après avoir exposé les origines de la résonance plasmon de surface localisée, différents exemples de nanostructures présentant du dichroïsme et/ou du pouvoir rotatoire sont détaillés. Enfin, nous présentons le formalisme de Jones appliqué à des nanoparticules, formalisme que nous utilisons tout au long de ce travail de thèse pour décrire les réponses optiques des nanostructures.

Le deuxième chapitre présente le dispositif expérimental pré-existant permettant l'étude de nanoparticules plasmoniques individuelles. Ensuite, nous présentons notre développement expérimental qui permet aujourd'hui l'étude de la chiralité de nanoparticules individuelles. Le chapitre se termine avec les premiers résultats obtenus avec notre nouveau dispositif sur des échantillons tests et qui valident notre approche.

Le troisième chapitre présente le travail réalisé sur des dimères de sphères d'or - deux sphères très proches l'une de l'autre. Le nouveau dispositif expérimental permet une étude complète de ces nanostructures en offrant une mesure du dichroïsme, de l'orientation spatiale du dimère ainsi que des mesures de la phase à la résonance. Couplé à des caractérisations de microscopie électronique, nous avons pu démontrer la robustesse des résultats expérimentaux sur ces systèmes modèles.

## Introduction

---

Enfin, le quatrième chapitre présente les résultats obtenus au cours de cette thèse sur des nanostructures chirales individuelles composées d'or. Nous avons étudié différentes géométries 2D fabriquées par lithographie, dont des gammadions et des nano- $\uparrow$ . Pour cette dernière géométrie, la réponse optique de structures individuelles est comparée à celle d'assemblées d'une dizaine des mêmes structures. Ce chapitre se conclut sur l'intérêt de poursuivre l'étude déjà en cours d'autres géométries.





# 1

## Éléments de théorie sur la réponse optique de nano-objets métalliques

### Sommaire :

<b>1.1 Réponse optique de métaux massifs . . . . .</b>	<b>24</b>
<b>1.2 Réponse optique d'une nanoparticule : cas général . . . . .</b>	<b>26</b>
<b>1.3 Réponse optique d'une nanoparticule métallique sphérique . . . . .</b>	<b>30</b>
1.3.1 L'Approximation quasi-statique . . . . .	31
1.3.2 Au-delà de l'approximation quasi-statique : la théorie de Mie .	34
<b>1.4 Influence de la forme dans la réponse optique : anisotropie . . . . .</b>	<b>37</b>
1.4.1 Anisotropie linéaire . . . . .	38
1.4.1.1 Ellipsoïde dans l'approximation dipolaire . . . . .	38
1.4.1.2 Dimères de sphères : couplage plasmonique . . . . .	40
1.4.2 Anisotropie circulaire . . . . .	44
1.4.3 Structures plus complexes : méthodes numériques . . . . .	50
<b>1.5 Formalisme de Jones appliqué à une nanoparticule . . . . .</b>	<b>52</b>
1.5.1 Rappels sur le formalisme de Jones . . . . .	53
1.5.2 De la nanoparticule à la matrice de Jones . . . . .	56
<b>1.6 Conclusion . . . . .</b>	<b>60</b>

Le but de ce premier chapitre est d'introduire tous les éléments théoriques permettant de comprendre le travail décrit dans cette thèse. Comme nous nous intéressons aux structures plasmoniques, nous commençons par décrire la réponse des matériaux métalliques massifs. Puis, après avoir rappelé des généralités sur la réponse optique de nano-objets, en particulier la notion de section efficace, nous nous intéresserons à la réponse des nanoparticules métalliques pouvant présenter une résonance plasmon de surface. Enfin, le choix du formalisme utilisé pour étudier ces réponses optiques est justifié dans la dernière partie.

### 1.1 Réponse optique de métaux massifs

L'interaction entre la lumière et la matière à l'échelle d'atomes isolés est régie par leurs niveaux électroniques. Pour les métaux massifs, l'agencement cristallin des atomes conduit à une structure électronique en bandes. Les métaux nobles comme par exemple l'or, l'argent ou encore le cuivre ont en commun une structure électronique dont l'avant-dernière couche est complètement remplie et la dernière couche électronique ne contient qu'un seul électron (structure atomique notée :  $(n - 1)d^{10} ns^1$ ). Les électrons de la couche  $s$  forment alors la bande dite de conduction, bande de plus haute énergie et dont le plus haut niveau occupé à température nulle correspond au niveau de Fermi. Les électrons sont délocalisés dans le réseau cristallin et sont appelés électrons quasi-libres. Leur réponse optique à basse fréquence peut être décrite par le modèle de Drude qui décrit bien le comportement des électrons dans les métaux simples.

Dans ce modèle, développé par P. Drude en 1900 [59], le métal est considéré comme un réseau ionique fixe baigné d'un gaz d'électrons quasi-libres et indépendants. On peut alors écrire l'équation du mouvement amorti d'un électron soumis à un champ électrique oscillant  $\vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ . La solution stationnaire de cette équation est son vecteur position :

$$\vec{r}(t) = \frac{e}{m_e \omega(\omega + i\gamma_0)} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1.1)$$

où  $m_e$  est la masse effective de l'électron,  $-e$  sa charge et  $\gamma_0$  le taux de collisions ( $\gamma_0$  rend compte de l'ensemble des interactions comme électron-électron, électron-réseau cristallin,...). Le moment dipolaire induit par un électron vaut  $\vec{p} = -e\vec{r}$ , et avec  $N_e$  la densité d'électrons supposés indépendants par unité de volume, on peut écrire la polarisation du milieu comme la somme des moments dipolaires de ces  $N_e$  électrons :

$$\vec{P}(\omega) = -N_e e \vec{r} = \frac{-N_e e^2}{m_e \omega(\omega + i\gamma_0)} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1.2)$$

En introduisant la pulsation de plasma du métal  $\omega_p$  :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}} \quad (1.3)$$

on peut réécrire l'équation (1.2) comme :

$$\vec{P}(\omega) = \frac{-\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} \varepsilon_0 \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1.4)$$

Dans la théorie de la réponse linéaire en électromagnétisme classique, la polarisation  $\vec{P}$  et l'induction électrique  $\vec{D}$  dans un matériau sont définis comme :

$$\vec{P} = \chi_e \varepsilon_0 \vec{E} \quad (1.5)$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (1.6)$$

où  $\chi_e$  est la susceptibilité électrique du matériau et  $\varepsilon_r$  sa fonction diélectrique (ou permittivité relative). On peut alors identifier dans l'équation (1.4) la fonction diélectrique de Drude  $\varepsilon^D$  :

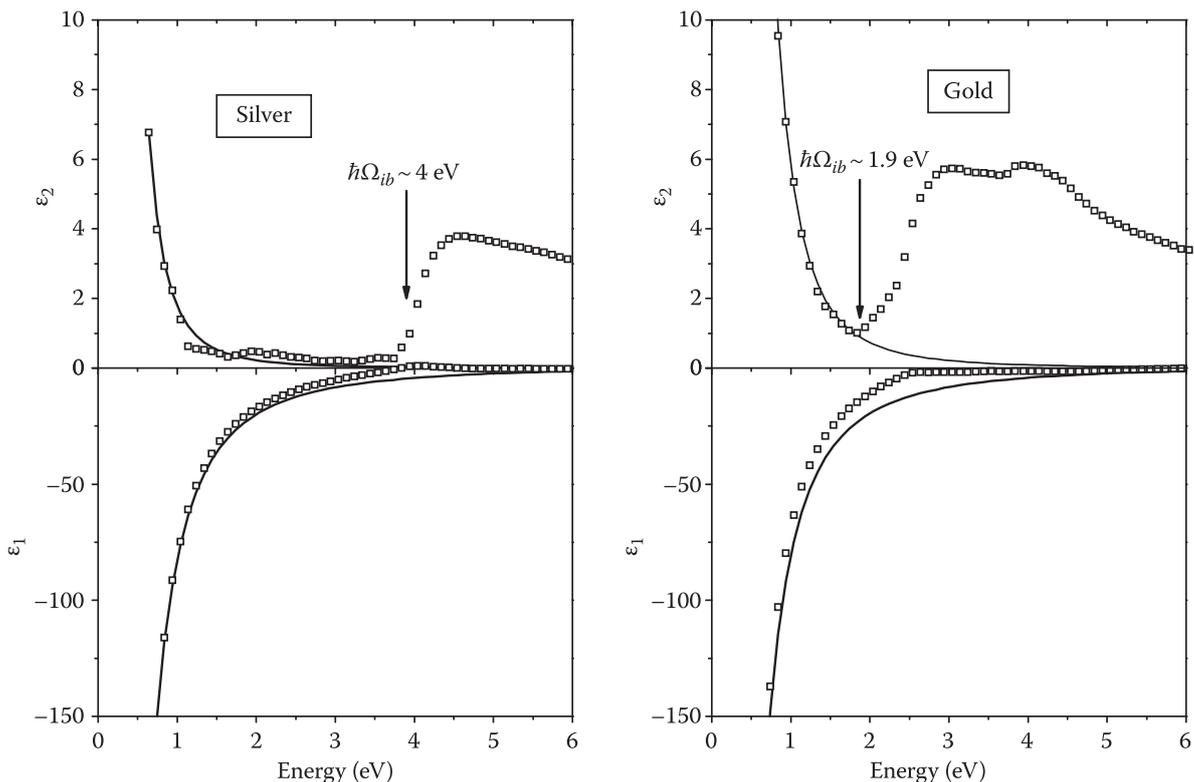
$$\varepsilon^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} \quad (1.7)$$

ou encore en séparant la partie réelle  $\varepsilon_1^D$  de la partie imaginaire  $\varepsilon_2^D$  :

$$\begin{cases} \varepsilon_1^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_0^2} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} & (\text{si } \gamma_0 \ll \omega) \\ \varepsilon_2^D(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma_0}{\omega(\omega^2 + \gamma_0^2)} \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma_0 & (\text{si } \gamma_0 \ll \omega) \end{cases} \quad (1.8)$$

Comme l'illustre la figure 1.1, les prédictions du modèle de Drude sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux pour les métaux nobles comme l'or et l'argent en-dessous d'une certaine énergie seuil. En effet, à partir de 1.9 eV pour l'or et 4 eV pour l'argent, nous pouvons observer un désaccord important pour les parties imaginaires (courbes du haut de la figure 1.1). Cela est lié à la contribution des électrons de cœur à la réponse optique du métal soumis à l'excitation électromagnétique (principalement ceux de la bande  $d$  énergétiquement proche des électrons de conduction). En effet, au-delà de ces énergies seuil (notées  $\hbar\Omega_{ib}$  sur la figure 1.1), les photons incidents ont une énergie suffisante pour faire transiter les électrons de la bande de valence jusqu'à un état inoccupé de la bande de conduction : ce sont les transitions interbandes. Il faut alors ajouter un terme correctif à la fonction diélectrique, qui devient alors :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^D + \chi^{IB} = \varepsilon^D + \varepsilon^{IB} - 1 \quad (1.9)$$



**Figure 1.1** – Parties réelles  $\varepsilon_1^D$  et imaginaires  $\varepsilon_2^D$  des fonctions diélectriques de l’argent (gauche) et de l’or (droite). La ligne continue montre le résultat des calculs du modèle de Drude, tandis que les carrés montrent les valeurs expérimentales de Johnson et Christy [60]. Figure tirée de [61].

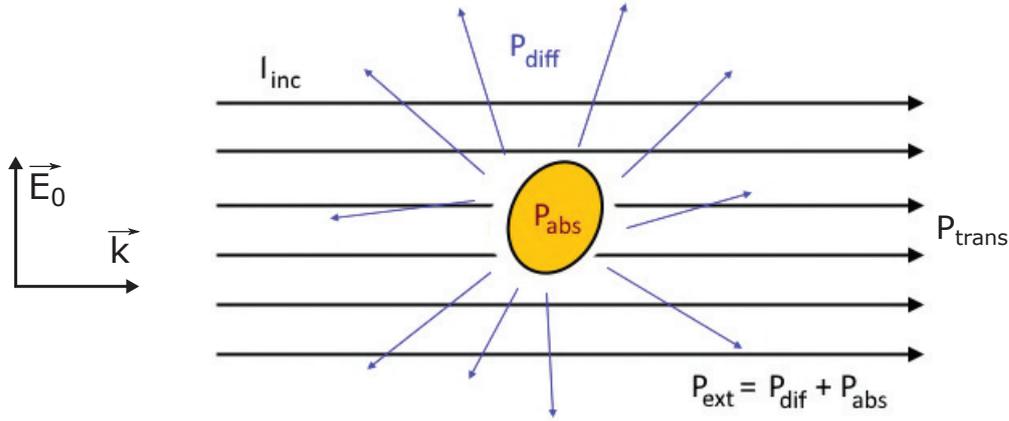
En pratique, la fonction diélectrique des métaux utilisée dans les calculs peut être extraite de données expérimentales, comme celles de Johnson et Christy [60] ou encore Palik [62] pour l’or et l’argent. Par la suite, nous utiliserons uniquement la fonction diélectrique de Johnson et Christy pour l’or.

## 1.2 Réponse optique d’une nanoparticule : cas général

La section précédente a permis de présenter la réponse optique des métaux nobles massifs. L’objectif est maintenant d’introduire les notions générales liées à la réponse optique des nanoparticules, en particulier la notion de section efficace.

Considérons un nano-objet plongé dans un milieu non-absorbant de fonction diélectrique  $\varepsilon_m$  éclairé par une onde plane de la forme  $\vec{E}_{inc}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$ . Une partie

de l'onde incidente est absorbée par l'objet, tandis qu'une autre partie est diffusée, comme on peut le voir sur le schéma 1.2. La somme de ces deux quantités est appelée usuellement extinction et correspond à l'énergie perdue du point de vue de l'onde. La puissance lumineuse transmise en champ lointain  $P_{trans}$  peut donc s'écrire  $P_{trans} = P_{inc} - P_{ext}$  où  $P_{ext}$  est définie comme :  $P_{ext} = P_{abs} + P_{dif}$  avec  $P_{ext}$ ,  $P_{abs}$  et  $P_{dif}$  respectivement les puissances d'extinction, d'absorption et de diffusion.



**Figure 1.2** – Schéma de l'absorption, de la diffusion et de l'extinction d'un nano-objet plongé dans un milieu transparent et non magnétique de fonction diélectrique  $\epsilon_m$ .

Les quantités  $P_{abs}$ ,  $P_{dif}$  et donc  $P_{ext}$  sont proportionnelles à l'intensité incidente moyenne exprimée par  $I_{inc} = \frac{1}{2} \epsilon_0 n c E_0^2$  avec  $n$  l'indice de réfraction du milieu environnant défini par  $n = \sqrt{\epsilon_m}$ . Les coefficients de proportionnalité sont appelés les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction de cet objet et sont définis comme :

$$\sigma_{abs} = \frac{P_{abs}}{I_{inc}} \quad (1.10)$$

$$\sigma_{dif} = \frac{P_{dif}}{I_{inc}} \quad (1.11)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{P_{ext}}{I_{inc}} = \frac{P_{abs} + P_{dif}}{I_{inc}} = \sigma_{abs} + \sigma_{dif} \quad (1.12)$$

L'unité des sections efficaces ainsi définies est homogène à une surface (typiquement en  $\text{nm}^2$ ) bien qu'elles ne représentent pas la surface apparente réelle des nano-objets. On peut se les représenter comme étant la surface apparente d'un nano-objet *équivalent* constitué d'un matériau absorbant ou diffusant.

Les expressions des sections efficaces en fonction du champ diffusé peuvent s'obtenir à partir de considérations sur les champs électromagnétiques (EM) autour d'un nano-

objet plongé dans un milieu non-absorbant [5]. Le champ électrique total est la somme du champ électrique diffusé et du champ électrique incident (idem pour le champ magnétique total) :

$$\vec{E}_{tot} = \vec{E}_{inc} + \vec{E}_{dif} \quad (1.13)$$

$$\vec{H}_{tot} = \vec{H}_{inc} + \vec{H}_{dif} \quad (1.14)$$

La moyenne temporelle du vecteur de Poynting  $\langle \vec{S}_{tot} \rangle$  peut être décrite en tout point du milieu comme étant la somme de trois termes :

$$\begin{aligned} \langle \vec{S}_{tot} \rangle &= \frac{1}{2} \text{Re} \left[ \vec{E}_{tot} \wedge \vec{H}_{tot}^* \right] \\ &= \frac{1}{2} \text{Re} \left[ \left( \vec{E}_{inc} + \vec{E}_{dif} \right) \wedge \left( \vec{H}_{inc} + \vec{H}_{dif} \right)^* \right] \\ &= \frac{1}{2} \text{Re} \left[ \vec{E}_{inc} \wedge \vec{H}_{inc}^* \right] + \frac{1}{2} \text{Re} \left[ \vec{E}_{dif} \wedge \vec{H}_{dif}^* \right] + \frac{1}{2} \text{Re} \left[ \vec{E}_{inc} \wedge \vec{H}_{dif}^* + \vec{E}_{dif} \wedge \vec{H}_{inc}^* \right] \\ &= \langle \vec{S}_{inc} \rangle + \langle \vec{S}_{dif} \rangle + \langle \vec{S}_{ext} \rangle \end{aligned} \quad (1.15)$$

où  $\langle \vec{S}_{inc} \rangle$  est la moyenne temporelle du vecteur de Poynting du champ incident,  $\langle \vec{S}_{dif} \rangle$  l'équivalent pour le champ diffusé, et finalement  $\langle \vec{S}_{ext} \rangle$  qui est le terme résultant de l'interaction entre le champ diffusé et le champ incident et qui correspond à l'extinction.

Le milieu environnant le nano-objet étant non-absorbant, la résultante du flux d'énergie entrant à travers une sphère imaginaire entourant le nano-objet correspond à la puissance absorbée :

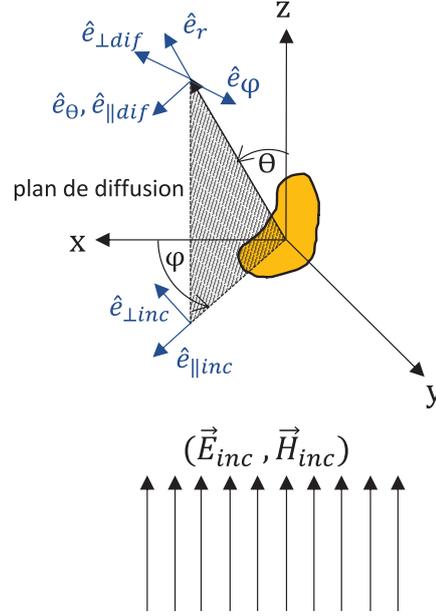
$$\begin{aligned} P_{abs} &= - \iint_A \langle \vec{S}_{tot} \rangle \cdot \vec{n} dA \\ &= - \iint_A \langle \vec{S}_{inc} \rangle \cdot \vec{n} dA - \iint_A \langle \vec{S}_{dif} \rangle \cdot \vec{n} dA - \iint_A \langle \vec{S}_{ext} \rangle \cdot \vec{n} dA \\ &= 0 - P_{dif} - \iint_A \langle \vec{S}_{ext} \rangle \cdot \vec{n} dA \end{aligned} \quad (1.16)$$

où  $\vec{n}$  est le vecteur sortant normal à la sphère arbitraire  $A$ . On note que  $\iint_A \langle \vec{S}_{inc} \rangle \cdot \vec{n} dA$  s'annule puisqu'on intègre sur une surface fermée et que le milieu est non-absorbant. La puissance diffusée est une quantité positive car considérée comme sortant du nano-objet (donc de même sens que le vecteur  $\vec{n}$ ). On peut alors identifier  $P_{ext}$  à partir de l'équation ci-dessus et du fait que  $P_{ext} = P_{abs} + P_{dif}$  :

$$P_{ext} = - \iint_A \langle \vec{S}_{ext} \rangle \cdot \vec{n} dA \quad (1.17)$$

En champ lointain et dans l'hypothèse d'une réponse linéaire, le champ diffusé peut être décrit en fonction du champ incident. Pour cela, nous considérons un repère en

coordonnées sphériques dont les axes sont définis par rapport au champ incident. La figure 1.3 définit les différents repères. La direction de propagation de la lumière diffusée est notée  $\hat{e}_r$  et permet de définir la base orthonormée  $(\hat{e}_r, \hat{e}_\theta, \hat{e}_\phi)$  associée aux coordonnées sphériques du nano-objet. Il est au centre d'un repère cartésien  $(x, y, z)$ , tel que l'axe  $z$  pointe dans la direction de propagation du champ incident. Le plan de diffusion se définit alors par les deux axes  $\hat{e}_r$  et  $z$ .



**Figure 1.3** – Définition de différents repères d'intérêt pour un nano-objet soumis à un champ incident se propageant selon la direction  $\hat{e}_z$ .

N'importe quelle direction  $(\theta, \phi)$  peut dès lors être réexprimée dans le repère orthonormé du plan de diffusion constitué des axes  $\hat{e}_\parallel$  et  $\hat{e}_\perp$ , ce qui permet d'exprimer le champ incident dans le repère du champ diffusé :

$$\vec{E}_{inc} = E_{\parallel inc} \hat{e}_{\parallel inc} + E_{\perp inc} \hat{e}_{\perp inc} \quad (1.18)$$

$$\text{avec } \hat{e}_{\parallel inc} = \cos(\phi) \hat{e}_x + \sin(\phi) \hat{e}_y \quad (1.19)$$

$$\hat{e}_{\perp inc} = \sin(\phi) \hat{e}_x - \cos(\phi) \hat{e}_y \quad (1.20)$$

La relation mathématique reliant le champ diffusé au champ incident dans ce repère fait alors apparaître la matrice de diffusion  $\mathbf{S}$  :

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel dif} \\ E_{\perp dif} \end{pmatrix} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel inc} \\ E_{\perp inc} \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

où  $S_j (j = 1, 2, 3, 4)$  sont les quatre éléments de la matrice de diffusion définie par cette relation. Ces quatre éléments dépendent de  $\theta$  et  $\phi$ . Cette équation montre que le champ diffusé peut s'exprimer en fonction du champ incident grâce à une matrice et cela est à la base de l'utilisation du formalisme de Jones comme cela est expliqué dans la section 1.5.2.

Cette matrice permet aussi de définir le vecteur amplitude de diffusion pour le cas d'un champ polarisé linéairement selon  $\hat{e}_x$  tel que  $\vec{E}_{inc} = E_{inc}\hat{e}_x$  :

$$\vec{X} = (S_2 \cos(\phi) + S_3 \sin(\phi)) \hat{e}_{\parallel dif} + (S_4 \cos(\phi) + S_1 \sin(\phi)) \hat{e}_{\perp dif} \quad (1.22)$$

On peut alors calculer les expressions des sections efficaces d'extinction et de diffusion en fonction de ce vecteur :

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} \operatorname{Re} \left[ \left( \vec{X} \cdot \hat{e}_x \right)_{\theta=0} \right] \quad (1.23)$$

$$\sigma_{dif} = \iint_{4\pi} \frac{|\vec{X}|^2}{k^2} d\Omega \quad (1.24)$$

De ces deux équations, on peut déduire  $\sigma_{abs}$  telle que  $\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{dif}$ . Nous soulignons que la section efficace d'extinction ne dépend que du vecteur amplitude dans la direction de propagation ( $\theta = 0$ ) [5]. De plus, la section efficace d'extinction peut être connue à partir de la matrice  $\mathbf{S}$  en  $\theta = 0$ .

### 1.3 Réponse optique d'une nanoparticule métallique sphérique

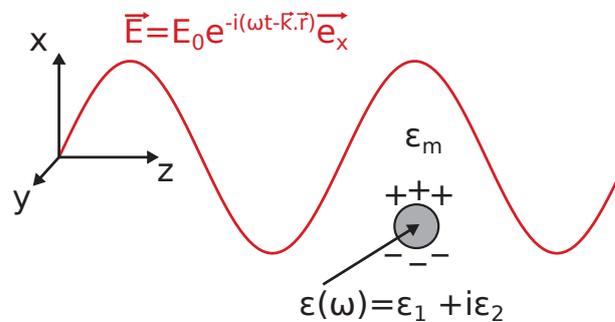
Dans le paragraphe précédent, nous avons introduit la notion de section efficace et de matrice de diffusion pour une nanoparticule. Le but de ce paragraphe et des suivants est de déterminer comment il est possible de prévoir et modéliser la réponse optique d'une nanoparticule métallique. En particulier, nous verrons que ces nano-objets présentent une résonance correspondant à l'excitation d'un plasmon de surface localisé, appelée réponse plasmonique.

Le calcul des sections efficaces de diffusion, d'absorption et d'extinction peut être réalisé analytiquement dans le cas d'une nanoparticule (NP) sphérique soumise à l'excitation d'une onde plane : c'est la théorie de Mie développée au début du siècle dernier. Cette théorie permet l'accès aux sections efficaces quelle que soit la taille de la sphère. Cependant lorsque la sphère est petite devant la longueur d'onde de l'onde excitatrice, le problème se simplifie et peut être résolu dans le cadre de l'approximation quasi-statique.

Ce cas particulier pour une sphère métallique fait l'objet de la prochaine section et permet la mise en évidence du phénomène de résonance plasmon de surface localisée.

### 1.3.1 L'Approximation quasi-statique

Soit une nanoparticule sphérique de fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  soumise à une onde plane monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ . Le milieu environnant la nanoparticule est défini par sa fonction diélectrique  $\varepsilon_m$ . Le rayon  $R$  de la NP est tel que  $R \ll \lambda$ . La nanoparticule ressent alors un champ uniforme et oscillant sur l'ensemble de son volume, comme représenté dans la figure 1.4. Ce champ amène les électrons de conduction à osciller de manière collective autour du réseau ionique de la NP.



**Figure 1.4** – Schéma de la nanoparticule soumise à une onde électromagnétique se propageant selon  $z$  et dont le champ électrique est polarisé selon  $x$ . Puisque  $R \ll \lambda$ , nous pouvons supposer que le champ électrique est le même en tout point de la nanoparticule.

En résolvant l'équation de Poisson pour le potentiel associé à un champ incident  $\vec{E}_{inc}$  à l'intérieur et en dehors de la NP et en respectant les conditions de continuité, on peut montrer que le champ interne  $\vec{E}_{int}(\omega)$  peut s'écrire :

$$\vec{E}_{int}(\omega) = 3 \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \vec{E}_{inc} \quad (1.25)$$

Le champ externe peut être vu comme la somme du champ incident et de celui créé par un dipôle fictif [5, 63] dont le moment dipolaire s'écrit :

$$\vec{p} = 4\pi R^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \vec{E}_{inc}(t) = \alpha(\omega) \vec{E}_{inc}(t) \quad (1.26)$$

où  $\alpha(\omega)$  est la polarisabilité dynamique de la particule.

## Introduction

---

Le dipôle émet un champ, le champ diffusé, qui s'écrit en champ lointain en fonction du vecteur amplitude de diffusion :

$$\vec{E}_{dif} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \vec{X} E_0 e^{ikz} \quad (1.27)$$

$$\text{avec } \vec{X} = \frac{ik^3}{4\pi} \alpha(\omega) \hat{e}_r \wedge (\hat{e}_r \wedge \hat{e}_x) \quad (1.28)$$

On peut alors exprimer les sections efficaces d'absorption et de diffusion en fonction de la polarisabilité :

$$\sigma_{abs} = k_0 \sqrt{\varepsilon_m} \text{Im} [\alpha] \quad (1.29)$$

$$\sigma_{dif} = \frac{3k_0^4}{2\pi} \varepsilon_m^2 |\alpha|^2 \quad (1.30)$$

Et ainsi :

$$\sigma_{dif}(\lambda) = \frac{24\pi^3 \varepsilon_m^2}{\lambda^4} V^2 \frac{(\varepsilon_1(\lambda) - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2}{(\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2} \quad (1.31)$$

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{18\pi \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} V \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{(\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2} \quad (1.32)$$

où  $V$  est le volume de la nanoparticule.

Enfin,  $\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$  pour les petites nanoparticules. En effet,  $\sigma_{ext} \propto V$  tandis que  $\sigma_{dif} \propto V^2$  et que  $\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{dif}$ . Les sections efficaces sont données en fonction de la longueur d'onde, avec  $\lambda = 2\pi c/\omega$ . Elles dépendent de la fonction diélectrique du métal  $\varepsilon$  et de celle du milieu environnant  $\varepsilon_m$ . Nous pouvons observer dans ces expressions que les sections efficaces sont maximales lorsque le dénominateur est minimisé, ce qui peut être obtenu lorsque :

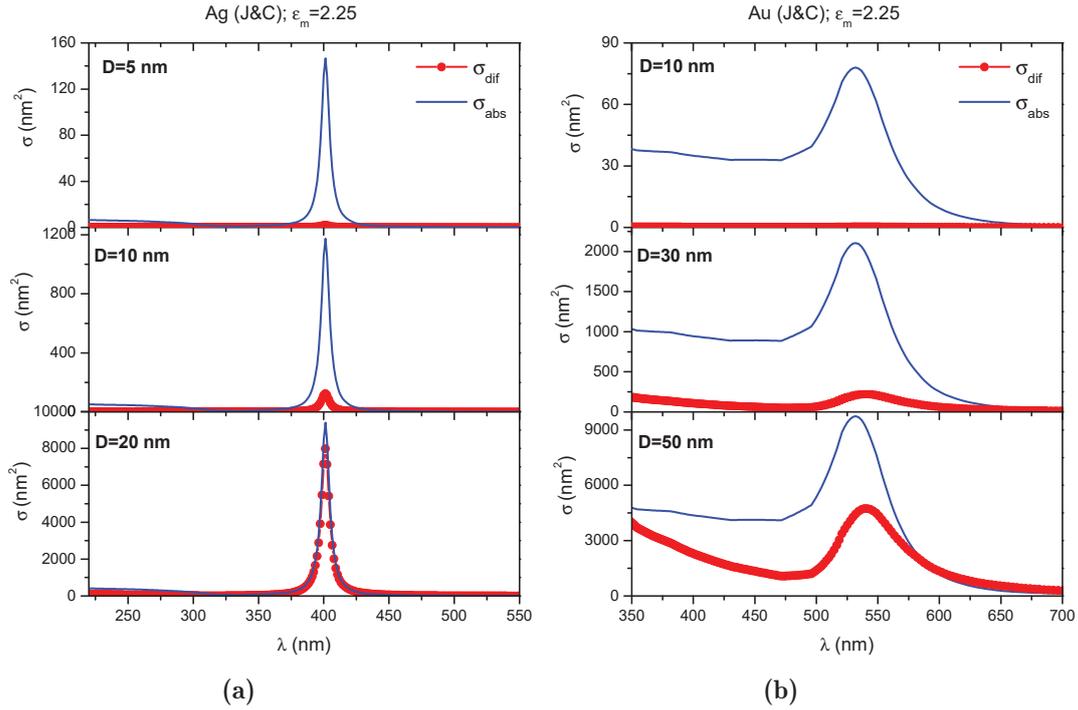
$$\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m \rightarrow 0 \quad (1.33)$$

si  $\varepsilon_2$  varie peu comparativement à  $\varepsilon_1$  sur la gamme spectrale qui nous intéresse (du proche UV au proche IR). Lorsque cette condition se présente, on observe une résonance de l'oscillation collective des électrons : c'est la résonance plasmon de surface localisée (RPSL). En tenant compte des équations 1.8 et 1.9, on peut montrer que la résonance apparaît lorsque la pulsation est approximativement autour de [5] :

$$\omega_{RPSL} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^{IB} + 2\varepsilon_m}} \quad (1.34)$$

Pour illustrer ce phénomène de RPSL, la figure 1.5 présente plusieurs exemples de spectres pour des nanoparticules sphériques d'argent et d'or de différents diamètres dans lesquels la RPSL est visible respectivement à 400 nm et 525 nm. La résonance de l'argent

est piquée, tandis que celle de l'or est bien plus large : les transitions interbandes visibles aux hautes fréquences sur le spectre de l'or participent à l'élargissement. La seconde raison de cet élargissement est que la partie imaginaire  $\varepsilon_2$  de la fonction diélectrique de l'or est plus importante que celle de l'argent. La plus grande contribution à la section efficace d'extinction provient clairement de l'absorption pour les petites tailles, la diffusion étant négligeable pour ces diamètres. Ainsi, nous observons bien que  $\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$  pour les plus petites NP. Pour des diamètres plus importants, la composante de diffusion n'est plus négligeable et l'approximation quasi-statique devient de moins en moins justifiée.



**Figure 1.5** – Spectres d'absorption (points rouges) et de diffusion (lignes bleues) calculées dans l'approximation quasi-statique pour des nanoparticules de différents rayons plongées dans un environnement d'indice  $n_m = 1.5$  (typique de la silice) et constituées d'argent (a) ou d'or (b). On observe une nette évolution de l'importance de la diffusion en fonction du rayon.

Il est possible de faire un parallèle entre la RPSL et le modèle de l'oscillateur de Lorentz. Dans ce modèle, un électron de masse  $m_e$  et de charge  $q$  gravite autour d'un cœur ionique de charge opposée mais égale en valeur absolue. Cet électron est soumis à une force de rappel ( $-k\vec{r}$ ) et à une force de frottement ( $-m_e\gamma d\vec{r}/dt$ ) en plus du champ électrique  $\vec{E}$ . Ainsi, le mouvement de l'électron par rapport à sa position d'équilibre est donnée par :

$$-m_e\omega^2\vec{r} = -k\vec{r} + im_e\omega\gamma\vec{r} + q\vec{E} \quad (1.35)$$

Le moment dipolaire s'écrit alors :

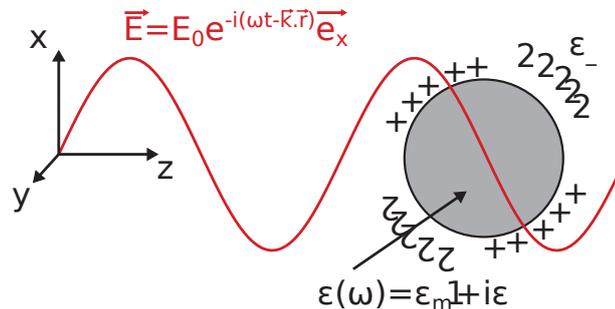
$$\vec{p} = q\vec{r} = \frac{q^2\vec{E}/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\gamma} \quad (1.36)$$

Cette expression fait apparaître l'existence d'un terme d'amortissement et d'une résonance pour le cas où  $\omega_0 = \omega$ . Dans le cas de la nanoparticule, c'est le nuage électronique des électrons de conduction qui joue le rôle de l'électron. La force de rappel est induite par le cœur ionique et les frottements par les collisions du nuage électronique avec le réseau cristallin. Cette analogie avec le modèle de Lorentz s'avère très utile pour aider à l'interprétation de la réponse optique des nanoparticules, en particulier sur les questions de couplage entre deux nano-objets ou encore pour expliquer les propriétés du champ diffusé.

### 1.3.2 Au-delà de l'approximation quasi-statique : la théorie de Mie

L'approximation quasi-statique prédit correctement les sections efficaces d'extinction des petites nanoparticules. Pour les nanoparticules dont la taille n'est plus négligeable devant la longueur d'onde, cette approximation n'est plus valable, et la contribution de la diffusion à l'extinction devient importante comme nous venons de le voir. La théorie de Mie permet alors le calcul exact des sections efficaces.

La théorie de Mie, développée en 1908 par G. Mie [3] permet en effet de tenir compte de certains effets tels que les effets de retard qui apparaissent lorsque le champ électrique n'est pas homogène sur le volume de la nanoparticule. Cette inhomogénéité est schématisée sur la figure 1.6.



**Figure 1.6** – Schéma de la nanoparticule soumise à une onde EM. Puisque  $D \approx \lambda$ , la distribution du champ à l'intérieur de la NP n'est pas uniforme. On voit ici la représentation d'une distribution de charge quadripolaire.

Cette théorie décrit l'interaction entre une nanoparticule sphérique homogène et une onde plane monochromatique et permet de donner une expression analytique des sections efficaces de la nanoparticule, quelle que soit sa taille. Pour ce faire, les champs électromagnétiques incident, interne et diffusé sont décomposés en des combinaisons linéaires d'ondes électromagnétiques adaptées aux coordonnées sphériques, appelées harmoniques sphériques vectorielles (HSV) qui forment une base orthonormée. Les coefficients  $a_n$  et  $b_n$  correspondant aux amplitudes des différentes HSV du développement du champ diffusé sont ensuite obtenus en résolvant l'équation de Helmholtz avec les conditions de continuité des composantes transverses du champ à la surface de la NP. L'expression de ces coefficients peut être trouvée dans l'ouvrage de Bohren et Huffman [5]. Les sections efficaces de diffusion et d'extinction s'écrivent alors [5] :

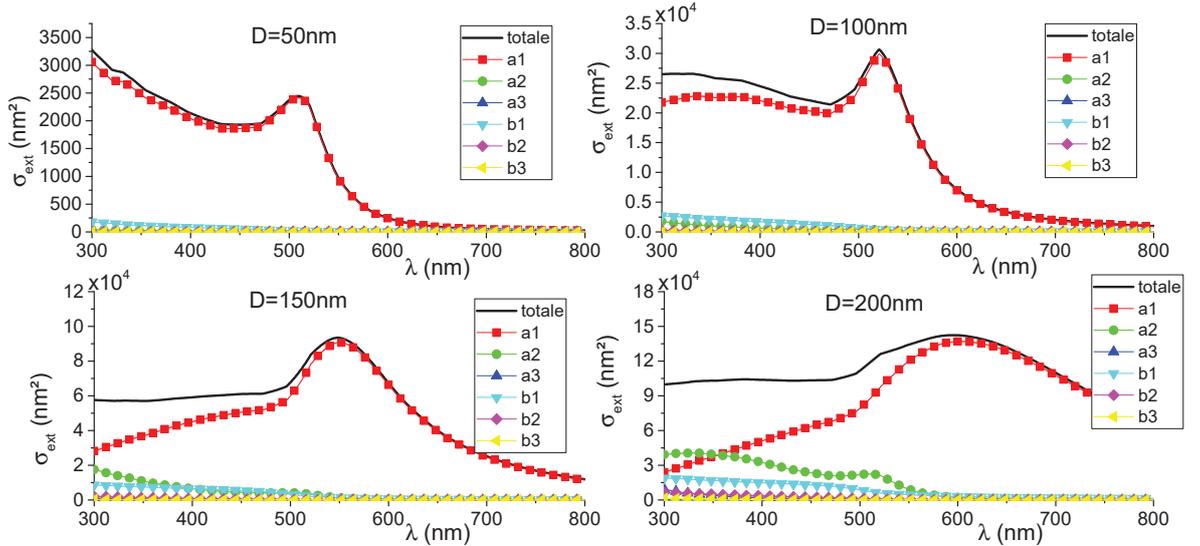
$$\begin{aligned}\sigma_{dif} &= \frac{1}{2I_{inc}} \iint_A \operatorname{Re} \left[ \vec{E}_{dif} \wedge \vec{H}_{dif}^* \right] \cdot \vec{n} dA \\ &= \frac{1}{I_{inc}} \iint_A \langle \vec{S}_{dif} \rangle \cdot \vec{n} dA \\ &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left( |a_n|^2 + |b_n|^2 \right)\end{aligned}\tag{1.37}$$

$$\begin{aligned}\sigma_{ext} &= \frac{1}{2I_{inc}} \iint_A \operatorname{Re} \left[ \vec{E}_{inc} \wedge \vec{H}_{dif}^* + \vec{E}_{dif} \wedge \vec{H}_{inc}^* \right] \cdot \vec{n} dA \\ &= \frac{1}{I_{inc}} \iint_A \langle \vec{S}_{ext} \rangle \cdot \vec{n} dA \\ &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re} [a_n + b_n]\end{aligned}\tag{1.38}$$

Selon le système étudié, le développement du calcul numérique des sections efficaces données en 1.37 et 1.38 est développé à des ordres  $n$  plus ou moins élevés. Le coefficient  $a_n$  correspond au mode du multipôle *électrique* d'ordre  $n$ , et  $b_n$  correspond lui au mode multipolaire *magnétique*. Le premier ordre électrique  $a_1$  correspond donc à la distribution dipolaire électrique, ce qui peut s'avérer suffisant pour étudier la réponse de sphères de petites tailles ( $D \leq 40$  nm pour de l'or). Cependant, pour des sphères de tailles supérieures, il devient nécessaire de tenir compte des ordres supérieurs : le mode quadripolaire électrique  $a_2$ , le mode octupolaire électrique  $a_3$ , ainsi que le mode dipolaire magnétique  $b_1$ , le mode quadripolaire magnétique  $b_2$ , et ainsi de suite.

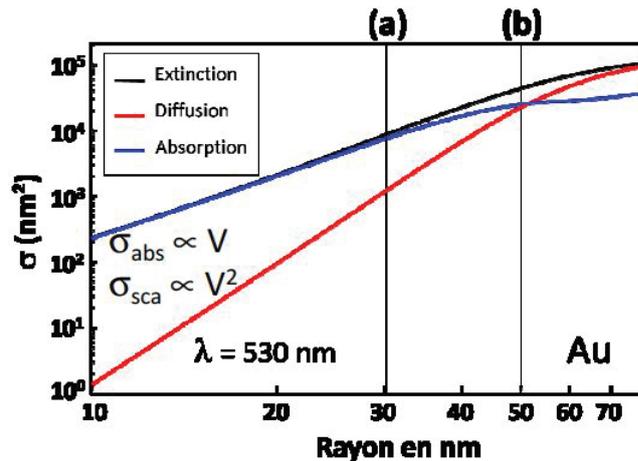
La figure 1.7 montre l'importance de chacun des 3 premiers ordres des coefficients  $a_n$  et  $b_n$  dans la section efficace d'extinction d'une sphère d'or pour différents diamètres. On voit que pour le rayon le plus petit, l'extinction est très majoritairement composé du mode dipolaire électrique correspondant au coefficient  $a_1$ . Plus le rayon augmente, plus les contributions des ordres supérieurs sont importantes. En particulier pour le plus

grand rayon, le mode quadripolaire électrique présente lui aussi une résonance, et celle-ci contribue à la section efficace totale d'extinction par l'épaulement observé autour de 520 nm.



**Figure 1.7** – Contributions des différents ordres des coefficients  $a_n$  et  $b_n$  dans la section efficace d'extinction calculées pour des nanoparticules d'or de différents diamètres (de  $D = 50\text{ nm}$  à  $D = 200\text{ nm}$ ). La fonction diélectrique du milieu est  $\epsilon_m = 1$ .

L'évolution de l'importance de la section efficace de diffusion en fonction du rayon précédemment décrite dans le cadre de l'approximation quasi-statique est toujours vérifiée. En effet, la figure 1.8 présente l'évolution des sections efficaces d'extinction, diffusion et absorption à 530 nm calculées en fonction du rayon d'une nanoparticule d'or. L'évolution décrite précédemment est de nouveau observable : aux petits rayons, la diffusion est négligeable, puis devient de plus en plus importante. À partir de 30 nm de rayon, la diffusion et l'absorption sont du même ordre de grandeur et il n'est plus légitime de négliger la diffusion. Enfin, au-delà de 50 nm de rayon, la diffusion devient la composante principale de l'extinction et l'absorption augmente beaucoup plus lentement que la diffusion. Il est intéressant de noter que la zone de transition dans laquelle le processus majoritaire change varie en fonction du matériau constitutif de la nanoparticule.



**Figure 1.8** – Évolution des sections efficaces d’extinction, diffusion et absorption à 530 nm en fonction du rayon de la NP d’or. On observe bien qu’aux petits rayons l’absorption domine tandis que la diffusion devient la composante majoritaire au-delà de 50 nm de rayon.

## 1.4 Influence de la forme dans la réponse optique : anisotropie

Dans le cas de la nanosphère, l’orientation de celle-ci par rapport au champ incident n’a pas d’impact sur sa réponse optique. Par contre, pour toute autre forme, on peut s’attendre à ce que l’orientation de la nanoparticule vis-à-vis du champ incident ait une importance pour deux raisons : (i) le champ incident excite la NP dans la direction du champ électrique et (ii) les effets de retard issus de l’inhomogénéité du champ sur le volume de l’objet dépendent de l’orientation de l’objet par rapport au champ. Cette propriété est appelée *anisotropie* et peut avoir plusieurs origines qui seront discutées dans cette section. Le premier cas est celui évoqué ci-dessus de l’anisotropie de forme. En particulier nous nous intéresserons au cas de la forme ellipsoïdale. Une deuxième origine de l’anisotropie d’un nano-objet, peut être l’assemblage de plusieurs sous-structures, elles-mêmes isotropes ou non : nous verrons que deux sphères très proches l’une de l’autre (quelques nm de distance) ont une réponse optique qui dépend fortement de la polarisation de l’onde incidente. Enfin, un troisième cas possible mais qui ne sera pas discuté ici est lorsque le matériau constituant la NP plasmonique est lui-même anisotrope (matériau biréfringent ou dichroïque)<sup>1</sup>.

1. Une discussion sur le sujet peut être trouvée dans le chapitre 8 de l’ouvrage de Bohren et Huffmann [5].

## 1.4.1 Anisotropie linéaire

### 1.4.1.1 Ellipsoïde dans l'approximation dipolaire

Nous avons vu les réponses optiques pour des sphères parfaites, mais expérimentalement, il arrive que les nanoparticules soient déformées, devenant alors des objets plus ou moins oblongs. On s'intéresse à la réponse de telles structures déformées dans l'approximation quasi-statique, en les modélisant par des ellipsoïdes de demi-axes  $a \geq b \geq c$ . Ce cas permet toujours la résolution analytique du problème dans le cadre de l'approximation quasi-statique [5] (la résolution exacte du problème pour des dimensions arbitraires étant possible par la théorie de Mie généralisée aux ellipsoïdes).

Considérons un ellipsoïde constitué d'un matériau de fonction diélectrique  $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda)$  plongé dans un milieu de fonction diélectrique  $\varepsilon_m$ , et excité par un champ électrique polarisé selon l'un de ses axes propres  $i$  ( $i = x, y, z$ ). Dans l'approximation quasi-statique, la section efficace d'extinction pour une polarisation de la lumière selon l'axe  $i$  s'écrit :

$$\sigma_{ext,i}(\lambda) = \frac{2\pi\varepsilon_m^{3/2} V}{\lambda} \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{L_i^2 \left( \varepsilon_1(\lambda) + \frac{1-L_i}{L_i} \varepsilon_m \right)^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2} \quad (1.39)$$

où  $V = \frac{4}{3}\pi abc$  est le volume de l'ellipsoïde, et  $L_i$  un facteur géométrique dépendant de  $a, b$  et  $c$  et égal à  $1/3$  pour la sphère.

La condition de résonance selon l'axe  $i$  de l'ellipsoïde est donc obtenue pour :

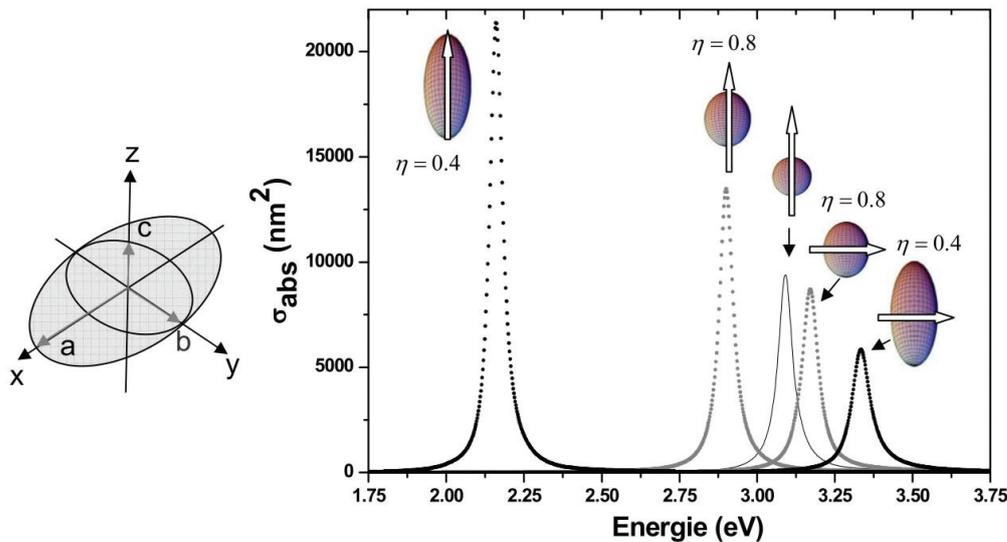
$$\varepsilon_1(\lambda)L_i + \varepsilon_m(1 - L_i) = 0 \quad (1.40)$$

La longueur du demi-axe influence la résonance et on peut observer jusqu'à 3 résonances distinctes si la polarisation incidente n'est colinéaire à aucun des 3 axes de l'ellipsoïde (ou dans le cas d'une lumière incidente non polarisée).

Intéressons-nous maintenant à deux cas particuliers d'ellipsoïdes : les sphéroïdes *oblates* ( $a < b = c$ , aplatis) et les sphéroïdes *prolates* ( $a > b = c$ , allongés). Ces sphéroïdes présentent alors 2 résonances distinctes, en réponse à deux polarisations linéaires orthogonales. Une polarisation quelconque excitera les deux résonances pondérées par un facteur égal à la projection de la polarisation incidente sur chacune des deux polarisations propres. Ces objets présentent une anisotropie qu'on qualifie alors de linéaire, et qui est d'autant plus forte que le rapport d'aspect  $\eta$  est petit devant 1 ( $\eta = \frac{\text{petit axe}}{\text{grand axe}}$ ).

La figure 1.9 montre les spectres d'absorption d'une nanoparticule d'argent prolate pour différents rapports d'aspect :  $\eta = \{ 1, 0.8, 0.4 \}$  pour un volume constant corres-

pondant à une sphère de 20 nm de diamètre. On observe les spectres pour chaque rapport d'aspect et pour deux polarisations linéaires de la lumière : l'un selon  $x$  et l'autre selon  $y$ , les deux axes propres de la nanoparticule. On observe une levée de dégénérescence de la résonance de la sphère : lorsque la lumière est polarisée selon le grand axe, la résonance est décalée vers le rouge (redshift, vers les plus basses énergies) par rapport au cas de la sphère. À l'inverse, lorsque la polarisation est selon le petit axe, la résonance est décalée vers le bleu, (vers les plus hautes énergies) mais plus faiblement. Ces décalages sont d'autant plus marqués que le rapport d'aspect  $\eta$  est petit.



**Figure 1.9** – Section efficace d'absorption d'une nanoparticule d'argent sphérique de 20 nm de diamètre, qui est ensuite déformée de manière prolatae et excitée par une lumière polarisée linéairement selon les axes  $x$  ou  $y$ . Les schémas représentent la nanoparticule déformée et la flèche représente la polarisation d'excitation correspondante au spectre obtenu. Figure extraite de [64].

De manière générale, une tendance peut être observée pour tous les objets dont on peut définir un grand axe et un petit axe (bâtonnet, bipyramides, ...) : lors d'une excitation par une onde polarisée selon le grand axe, la résonance est décalée dans le rouge par rapport à un système isotrope de même volume tandis qu'une excitation parallèle au petit axe génère une résonance décalée dans le bleu. Cela peut donc s'avérer utile pour permettre une première interprétation qualitative de spectres de nano-objets anisotropes.

Le cas de l'ellipsoïde nous a permis d'illustrer la réponse optique d'objets spatialement allongés. Nous allons voir dans la suite comment une assemblée d'objets isotropes peut aussi avoir une réponse optique anisotrope.

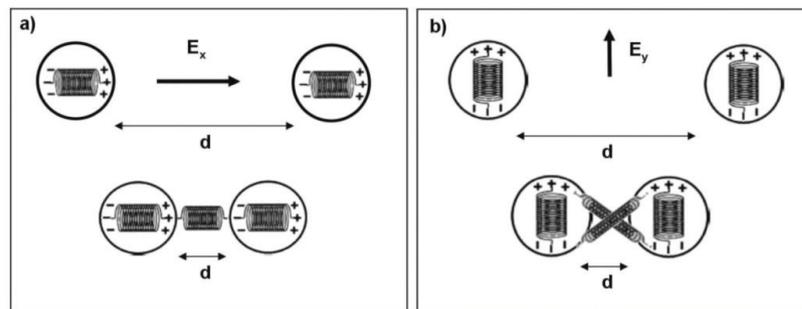
### 1.4.1.2 Dimères de sphères : couplage plasmonique

Un dimère est composé de deux nanoparticules espacées d'une distance relativement faible, de l'ordre de quelques nanomètres. A une telle distance, lorsque la RPSL d'une des deux particules est excitée, un couplage entre les deux nanoparticules est observable. En effet, chaque nano-objet ressent alors le champ incident *et* le champ diffusé par l'autre particule.

En particulier, le dimère de sphères a été très étudiée ces dernières années [65-69], également au sein de notre équipe de recherche [64, 70, 71]. L'un de ses intérêts est le point chaud qui se forme entre les deux nanoparticules et dans lequel le champ électrique peut être exalté d'un facteur pouvant atteindre  $10^6$  [72], ouvrant les portes à la biodétection de quantités très faibles de molécules (jusqu'à la molécule unique) [47, 73, 74].

#### ■ Modèle de l'hybridation de plasmons

Dans un premier temps, on peut décrire qualitativement les conséquences de la présence de deux sphères suffisamment proches l'une de l'autre sur leur réponse optique en restant dans le cadre de l'approximation quasi-statique. On considère donc deux sphères métalliques de rayon  $R$  espacées l'une de l'autre d'une distance  $d < R$  et soumise à un champ électromagnétique longitudinal polarisé linéairement  $\vec{E}_x(t)$  (parallèlement à l'axe reliant les deux centres des particules), comme sur la figure 1.10.a. Chacune de ces sphères est alors modélisée par un dipôle, comme précédemment. En les rapprochant l'une de l'autre, le couplage électromagnétique entre les deux sphères s'amplifie : la distribution de charges surfaciques dipolaire de l'une interagit avec celle de l'autre. Le comportement de l'ensemble diffère de celui de 2 monomères isolés, comme des oscillateurs couplés.

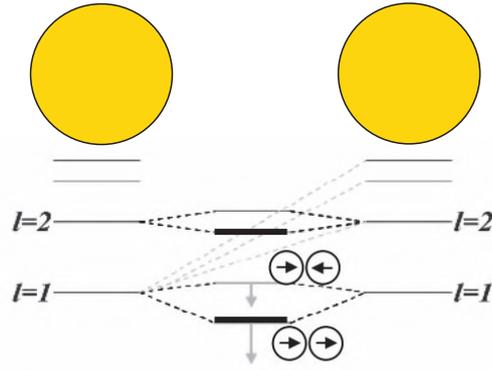


**Figure 1.10** – Représentation du couplage électrostatique qui apparaît quand deux sphères métalliques se rapprochent l'une de l'autre en étant soumises à un champ électrique longitudinal (a) ou transversal (b). Figures extraites de [75].

Dans le cas d'une excitation longitudinale comme schématisé en figure 1.10.a, l'interaction dipôle-dipôle est d'autant plus forte que la distance interparticule  $d$  diminue (jusqu'à la limite du contact électrique). Il y a alors à chaque instant une forte interaction attractive entre les charges de signes opposés situées sur les faces en regard. Cette interaction électrostatique varie approximativement en  $1/(d + 2R)^3$  : elle sera donc d'autant plus forte que la distance  $d$  sera faible. Cela modifie la condition de résonance plasmon de surface de chaque particule et diminue la fréquence de résonance de l'ensemble. Ainsi, la RPSL du dimère est décalée vers le rouge par rapport à celle des monomères isolés, et ce décalage est d'autant plus fort que les deux particules sont proches. Par contre, dans le cas d'une excitation transverse (1.10.b), l'effet est faible. L'interaction entre les charges de chacune des sphères et sa dépendance à la distance  $d$  est beaucoup plus limitée mais non nulle : un léger décalage vers le bleu de la résonance plasmon est observé expérimentalement. Ainsi, à une longueur d'onde donnée, le dimère ne présente pas la même extinction en fonction de la polarisation de la lumière incidente. C'est ce qui explique pourquoi le dimère a un comportement d'anisotropie linéaire.

Pour une approche plus poussée, Peter Nordlander *et al.* ont développé en 2004 [76] un modèle basé sur le concept d'hybridation de plasmons. Dans ce modèle, une nanoparticule en interaction avec le champ électromagnétique peut être vue comme un atome géant possédant des niveaux d'énergie quantifiés : il s'agit des modes propres d'oscillation du nuage électronique. Ainsi à chaque niveau d'énergie correspond un ordre polaire (dipolaire, quadripolaire,...). Le nuage électronique est considéré comme un liquide chargé négativement et incompressible, entourant un noyau dur chargé positivement qui représente le cœur ionique de la nanoparticule. Les modes de résonances sont donc des déformations du liquide électronique qui ont pour effet la formation d'une densité de charge surfacique non nulle. Cette densité pour une nanoparticule excitée peut être développée comme une somme de modes propres eux-mêmes exprimés sur une base d'harmoniques sphériques permettant ensuite le calcul de l'interaction entre deux sphères dans un même référentiel. Dans le cas d'un dimère de *petites* nanoparticules ( $d + 2R < \lambda/4$ ), le couplage entre les différents niveaux d'énergie de chacune des sphères est régi par l'interaction coulombienne entre les charges de surface des particules. Ce potentiel dépend donc directement de la distance entre les particules.

Pour chaque ordre polaire, le système peut être assimilé à deux oscillateurs mécaniques couplés dont la force de couplage dériverait du potentiel d'interaction. Deux oscillateurs couplés présentent deux modes propres : (i) le premier où les deux oscillateurs se meuvent en phase, (ii) le second mode propre pour lequel les oscillateurs sont en opposition de phase. Cela permet de prédire l'existence de deux modes de résonance du dimère pour chaque ordre polaire  $l$  : un mode où les deux nanoparticules ont leurs nuages électroniques



**Figure 1.11** – Illustration du couplage des niveaux d'énergie des nanoparticules. On considère ici une excitation selon l'axe longitudinal. Les états en gras sont les états accessibles expérimentalement. Figure adaptée de [76].

qui oscillent en phase, et un second mode où ils sont en opposition de phase. La figure 1.11 montre pour l'ordre dipolaire ( $l = 1$ ) une représentation de ces deux modes. On remarque que seul le mode de plus basse énergie est accessible avec une excitation par une onde plane, celui-ci est donc appelé bright mode, en opposition au dark mode, le second mode.

Ce modèle permet de prendre en considération des effets de couplages du niveau  $l = 1$  de la première particule avec les autres niveaux de la deuxième particule et ainsi d'obtenir des prédictions spectralement quantitatives sur la résonance des dimères, sans prédire l'amplitude de celle-ci.

D'autre part, le modèle d'hybridation des plasmons n'est valable que dans l'approximation quasi-statique, car il néglige tout effet de retard entre les particules.

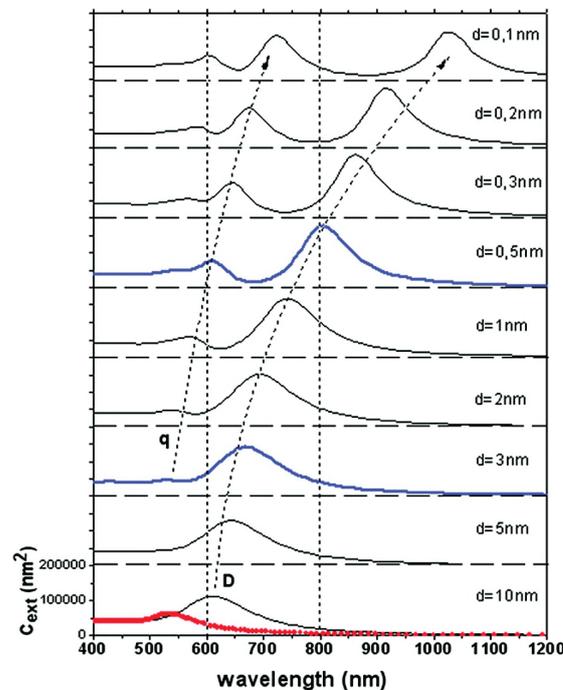
### ■ Théorie de Mie généralisée

Pour tenir compte des effets de retard entre les particules, il faut faire appel à un autre modèle. Dans cet objectif, Jean Lermé, directeur de recherche au sein de notre équipe, a développé en 2009 un formalisme et un programme [70, 77] dans le cadre de la théorie de Mie généralisée permettant le calcul des sections efficaces d'extinction et de diffusion pour des systèmes de dimères de particules. En effet, la théorie de Mie généralisée permet de calculer l'extinction de  $N$  sphères en interaction.

Le principe est d'utiliser les résultats de la théorie de Mie évoquée précédemment pour chacune des particules pour calculer le champ diffusé. En effet, le champ ressenti par chacune des particules est la somme du champ électrique incident et des champs

diffusés par les autres particules. Pour résoudre le problème pour les  $N$  sphères, il faut procéder à de nombreux changements de repère afin d'exprimer dans un repère de référence (arbitrairement centré sur une particule) les champs électromagnétiques développés dans chacun des repères des  $N - 1$  autres sphères. La résolution numérique des équations couplées est affectée par trois facteurs principaux : le nombre de particules à considérer, leur taille et enfin leur proximité. En effet, plus elles sont grandes ou proches et plus il faut considérer d'ordres dans les développements multipolaires.

Le programme développé dans l'équipe a été utilisé pour obtenir les spectres théoriques d'extinction d'un dimère en fonction de la distance interparticule donnés en figure 1.12. Les résultats théoriques issus de ce programme ont également aidé à la compréhension de spectres expérimentaux de dimères à l'échelle de nanostructures uniques [71].



**Figure 1.12** – Spectres d'extinction d'un dimère de sphères d'or de rayon  $R = 50\text{nm}$  soumis à une excitation longitudinale pour différentes distances interparticules  $d$  calculés par la théorie de Mie généralisée. On observe le décalage vers le rouge de la résonance dipolaire (D) et du pic quadripolaire (q) lorsque la distance  $d$  diminue. Le spectre rouge en pointillés correspond à une excitation transversale du dimère. Figure extraite de [70].

Lorsque le dimère est excité avec une polarisation longitudinale (en noir et en bleu sur la figure 1.12), on observe nettement le décalage dans le rouge de la résonance dipolaire

(notée D) lorsque la distance interparticule diminue. Cet effet de redshift dans le cas d'une polarisation selon le grand axe ressemble à celui vu dans le cas de l'ellipsoïde. On observe également un second pic repéré par la lettre **q** qui apparaît autour de 525 nm puis se décale de plus en plus dans le rouge. Il s'agit de la résonance quadripolaire qui est de plus haute énergie et qui apparaît donc à des longueurs d'ondes plus basses que la résonance dipolaire. Cette résonance est issue du couplage d'ordres multipolaires supérieurs. On observe que plus les particules se rapprochent, plus on voit apparaître de pics de résonance d'ordres supérieurs. Le spectre correspondant à une polarisation transverse à l'axe du dimère montre une seule résonance, autour de 530 nm. La fréquence de résonance plasmon est légèrement décalée vers le bleu par rapport à une celle d'une sphère isolée (autour de 550 nm) pour cette direction de polarisation. L'interaction entre les modes des NP étant faible pour cette polarisation d'excitation, le décalage observé est faible.

La théorie de Mie généralisée permet donc une étude complète de la réponse optique d'un dimère de sphères. Plus généralement, elle est utile pour étudier la réponse de  $N$  objets de symétrie sphériques, ainsi que des systèmes de type cœur-coquilles. Cependant, pour des objets plus complexes il est nécessaire d'utiliser d'autres méthodes numériques qui seront présentées plus loin.

Nous avons décrit la réponse optique de systèmes présentant une anisotropie linéaire. En particulier nous avons présenté le dimère de nanoparticules, objet d'étude du chapitre 3 et structure modèle dans laquelle le couplage de deux constituants génère une anisotropie linéaire.

### 1.4.2 Anisotropie circulaire

L'étude des propriétés optiques plasmoniques d'ensemble de nano-objets permet de réaliser un parallèle entre les propriétés optiques de ces nanostructures plasmoniques et des molécules décrites comme un ensemble d'atomes qui rayonnent les uns sur les autres. Ainsi, l'idée de reproduire certaines propriétés des molécules grâce à des structures plasmoniques s'est développée.

En particulier, de nombreuses molécules du vivant présentent une structure chirale qui entraîne des propriétés optiques particulières. De telles molécules peuvent faire tourner le plan de polarisation d'une onde polarisée linéairement les traversant, c'est-à-dire qu'elles présentent du *pouvoir rotatoire*. Elles peuvent également absorber différemment une onde incidente en fonction de si celle-ci est polarisée circulairement droite ou gauche, phénomène appelé *dichroïsme circulaire*. De récentes études ont montré que ces deux

propriétés peuvent être observées sur des structures plasmoniques, donnant naissance à la chiro-plasmonique [26, 78]. Pour comprendre et modéliser ces effets, certains modèles chiro-plasmoniques s'appuient sur les modèles initialement développés pour décrire la réponse chirale des molécules. Le but de ce paragraphe est de décrire trois modèles permettant de comprendre l'origine de la chiralité pour les nanoparticules. Nous présenterons successivement trois modèles en nous appuyant sur la description détaillée donnée dans cette référence [79] : (i) le modèle de couplage statique, (ii) le modèle de couplage dynamique et (iii) le modèle quantique de Rosenfeld qui utilise la théorie des perturbations. Nous discuterons du lien entre ce dernier modèle et les deux précédents. Dans une dernière partie, le modèle du couplage dynamique sera appliqué à un cas particulier de nanostructure chirale.

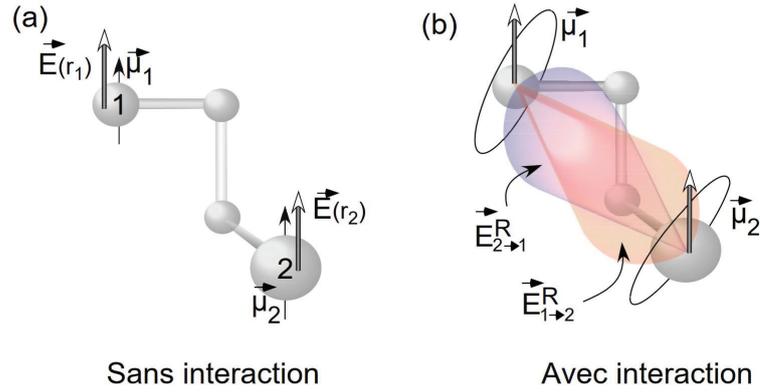
### ■ Modèle de couplage statique

Ce premier modèle a été développé dès 1900 par Drude, puis amélioré par Condon dans les années 1920. Le principe est de considérer que les électrons de la molécule sont spatialement contraints par leur environnement à se déplacer selon une trajectoire hélicoïdale. Ainsi, un champ électrique incident polarisé linéairement selon un axe met en mouvement les électrons et crée un dipôle électrique sur les *trois* axes. Condon propose d'expliquer l'origine de cette contrainte : le champ statique ressenti par chaque électron est un champ moyen généré par les noyaux et les autres électrons. En utilisant un potentiel dissymétrique, on fait ainsi apparaître le pouvoir rotatoire associé [80]. Ce modèle simpliste est finalement très peu utilisé de nos jours.

### ■ Modèle de couplage dynamique

Le deuxième modèle présenté ici est celui du couplage dynamique, qui a été développé à partir du milieu des années 1910 [81-85]. Le principe est de considérer la molécule comme étant composée de  $n$  sous-structures distinctes et fixes les unes par rapport aux autres, comme cela est illustrée par la figure 1.13. L'onde incidente polarise ces différentes structures et les dipôles induits rayonnent alors les uns sur les autres. Ainsi, chaque sous-structure ressent l'interférence entre le champ incident et les champs rayonnés et c'est par ce champ rayonné qu'a lieu le couplage entre les différentes structures. Nous retrouvons ici un modèle d'oscillateurs couplés, comme celui présenté dans la section 1.4.1.2.

Born et Oseen proposent en 1915 d'utiliser des électrons soumis à des forces de rappel élastiques non plus *indépendants* mais liés par une force de couplage qui leur permet d'interagir par induction mutuelle [81, 82]. Dès lors, ce problème peut être résolu en



**Figure 1.13** – Illustration du couplage dynamique. **(a)** L’excitation par un champ électrique  $\vec{E}$  des sous-structures 1 et 2 génère les dipôles  $\vec{\mu}_1$  et  $\vec{\mu}_2$ . **(b)** Ces dipôles rayonnent et se perturbent alors mutuellement. Les champs induits par ces dipôles sont notés  $\vec{E}_{1 \rightarrow 2}^R$  et  $\vec{E}_{2 \rightarrow 1}^R$ . Figure tirée de [79].

déterminant les modes propres d’oscillation de plusieurs oscillateurs de Lorentz couplés dans le cadre de la mécanique classique. On peut alors calculer les dipôles induits par un champ électrique. Il s’agit là d’un couplage par rayonnement : le couplage provient du rayonnement des dipôles de chaque zone sur les dipôles induits des autres zones. Ce modèle a été appliqué pour 2 oscillateurs couplés par Kuhn en 1930 [86] et par Born en 1935 pour 4 oscillateurs couplés [87]. C’est l’origine du modèle désormais appelé *modèle de Born et Kuhn*, qui sera présenté plus tard et appliqué à une structure chirale. Le modèle de couplage dynamique est aujourd’hui appliqué à différentes structures chiro-plasmoniques [88-90].

### ■ Modèle quantique de Rosenfeld

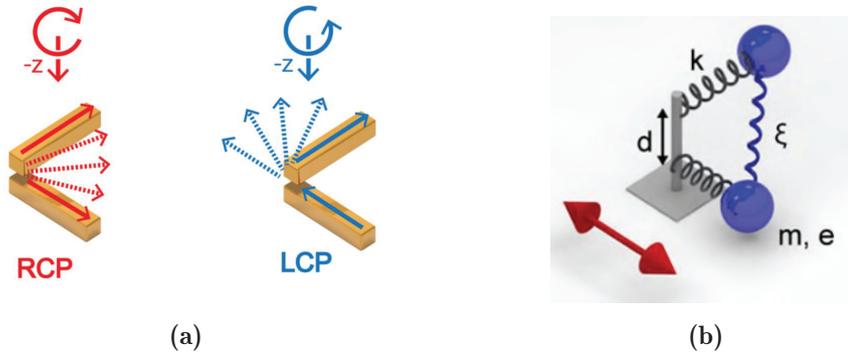
Le modèle quantique de l’activité optique a été développé en 1928 par Rosenfeld [91]. On utilise la théorie des perturbations pour calculer les valeurs moyennes des moments dipolaires électriques et magnétiques induits. Ce sont ces moments qui sont responsables de l’activité optique. Après des calculs, on peut les réécrire en faisant apparaître trois termes. Le premier correspond alors à l’interaction d’un dipôle électrique et d’un dipôle magnétique induits sur la même zone, ce qui correspond au modèle du couplage statique. Le deuxième terme rend compte d’un couplage entre deux dipôles électriques induits sur deux zones différentes. Cela correspond donc au modèle de couplage dynamique. Enfin, le troisième terme correspond lui à un couplage entre un dipôle électrique et un dipôle magnétique induits sur deux zones différentes. Cette composante là n’est pas présente dans les modèles classiques précédents. Ce modèle est donc plus complet que

les deux précédents [92] et est également beaucoup utilisé pour décrire des structures chiro-plasmoniques [93-96].

### ■ Application à une structure chirale

Pour illustrer comment les effets de couplage peuvent faire apparaître une anisotropie circulaire sur une structure plasmonique, nous allons reprendre le modèle de Born et Kuhn. Ce modèle simple repose sur le couplage entre deux nanoparticules représentées comme des oscillateurs de Lorentz. Il permet d'introduire des paramètres pertinents dans la description d'anisotropies utilisés dans le chapitre 4.

Un exemple simple de structure chirale est la superposition en 3 dimensions de deux bâtonnets orientés selon un angle non nul l'un par rapport à l'autre dans le plan orthogonal à la propagation de la lumière. En accordant la distance verticale  $d$  entre eux par rapport à la longueur d'onde, la condition particulière de résonance schématisée à gauche sur la figure 1.14 peut être obtenue. Dans le cadre du modèle de Born et Kuhn, chaque nano-bâtonnet est représenté par un oscillateur amorti ayant un mouvement linéaire, et l'origine de la réponse chirale (donc circulaire) du système vient du couplage entre les deux oscillateurs. Cette représentation est visible à droite sur la figure 1.14.



**Figure 1.14** – Structure constituée de deux bâtonnets identiques disposés selon un angle de  $90^\circ$ , avec  $d = \lambda/4$ . On observe deux modes de résonance (en fonction de la polarisation circulaire droite (RCP) ou circulaire gauche (LCP) de la lumière incidente). A droite, représentation de la structure de gauche par deux oscillateurs harmoniques classiques couplés par une constante de couplage  $\xi \equiv \omega_c^2$ . Figures extraites de [97].

Les oscillateurs sont soumis à un champ électrique incident  $\vec{E}_0 e^{-i(\omega t - kz)}$  où  $\vec{E}_0 =$

$E_{0x}\hat{e}_x + E_{0y}\hat{e}_y$ . Les équations couplées du mouvement des oscillateurs sont :

$$\ddot{x}(t) + \gamma\dot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) + \omega_c^2 y(t) = -\frac{e}{m} E_{0,x} e^{-i(\omega t - k(z_0 + d/2))} \quad (1.41)$$

$$\ddot{y}(t) + \gamma\dot{y}(t) + \omega_0^2 y(t) + \omega_c^2 x(t) = -\frac{e}{m} E_{0,y} e^{-i(\omega t - k(z_0 - d/2))} \quad (1.42)$$

où  $\omega_0$  est la fréquence propre de chacun des oscillateurs,  $\omega_c^2$  est la constante de couplage entre les deux oscillateurs,  $m$  leur masse,  $e$  leur charge,  $z_0$  la position de leur centre,  $d$  la distance les séparant et  $\gamma$  la constante d'amortissement. L'expression de la phase varie entre les deux expressions :  $z_0 \pm d/2$ . Nous soulignons que le couplage est ici introduit artificiellement par la constante  $\omega_c^2$ , tandis que d'autres modèles permettent de calculer cette constante.

Ce système peut être découplé par un changement de variables et la solution de deux oscillateurs découplés peut être obtenue après quelques calculs. Le premier mode apparaît à une fréquence de résonance plus basse que  $\omega_0$  et correspond au cas de l'oscillation en phase des deux oscillateurs (notée  $u_-$ ), et l'autre mode, de plus haute fréquence, correspond au cas de l'oscillation en opposition de phase ( $u_+$ ) :

$$u_{\pm} = -\frac{1}{(\omega_0^2 \pm \omega_c^2) - i\gamma\omega - \omega^2} \frac{e}{m\sqrt{2}} \left( E_{0x} e^{ikd/2} \pm E_{0y} e^{-ikd/2} \right) e^{-i(\omega t - kz_0)} \quad (1.43)$$

Ainsi, pour une distance  $d = \lambda/4$  et un retard entre les deux directions de  $\pi/2$  (c'est-à-dire une polarisation circulaire de l'onde incidente), un seul mode propre des oscillateurs couplés est excité [97]. Toutes les autres polarisations vont exciter une superposition de ces modes, en particulier une polarisation linéaire peut être décomposée comme la somme des deux polarisations circulaires et peut donc exciter les deux modes en même temps, le système présentant alors une réponse moyenne.

Cet effet peut être également intuité au travers de l'exemple des deux bâtonnets. Le champ électrique tourne en même temps que l'onde se propage, et pour  $d = \lambda/4$ , le premier bâton est excité longitudinalement. Ensuite, selon la polarisation est circulaire droite ou gauche, le second entre en résonance à son tour en phase (LCP : left-handed circularly polarized) ou en opposition de phase (RCP : right-handed circularly polarized) avec le premier. Le champ total transmis est une combinaison entre le champ incident et la somme des deux champs rayonnés par les deux structures et puisque ces derniers sont soit en phase (LCP) soit en opposition de phase (RCP), leur somme dépend de la polarisation circulaire incidente. Finalement, le champ total transmis varie en fonction de la polarisation circulaire incidente. C'est la signature d'une anisotropie circulaire et dans ce cas, le couplage entre deux sous-structures en est l'origine.

Afin d'accéder à l'équation constitutive permettant de relier l'induction électrique au champ électrique, il faut commencer par replacer le système dans des coordonnées

cartésiennes puis calculer la polarisation de l'ensemble de  $N$  molécules identiquement orientées dans l'espace. Enfin, la dernière étape mathématique consiste à moyenner selon toutes les orientations des oscillateurs et permet d'écrire l'équation constitutive du modèle de Born et Kuhn :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_{BK} \vec{E} + \varepsilon_0 \Gamma \nabla \wedge \vec{E} \quad (1.44)$$

où :

$$\varepsilon_{BK} = 1 + \frac{2}{3} \frac{\omega_p^2 (\omega_0^2 - i\gamma\omega - \omega^2)}{(\omega_0^2 - i\gamma\omega - \omega^2)^2 - \omega_c^4} \quad (1.45)$$

et :

$$\Gamma = -\frac{d}{2} \frac{1}{3} \frac{\omega_p^2 \omega_c^2}{(\omega_0^2 - i\gamma\omega - \omega^2)^2 - \omega_c^4} \quad (1.46)$$

On peut alors en déduire l'expression de l'indice [98] :

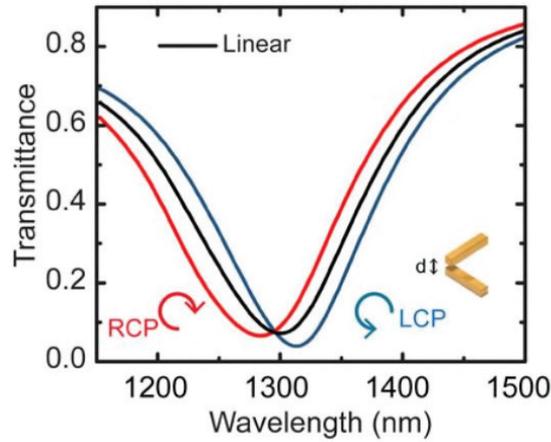
$$n_{D,G}^2 = \bar{n}^2 \pm \Gamma \bar{n} \quad (1.47)$$

où  $\bar{n} = (n_D + n_G)/2$  correspond à l'indice de réfraction moyen. L'indice ressenti par l'onde dépend donc de sa polarisation. Ainsi, le champ transmis est différent entre les deux polarisations circulaires gauche et droite.

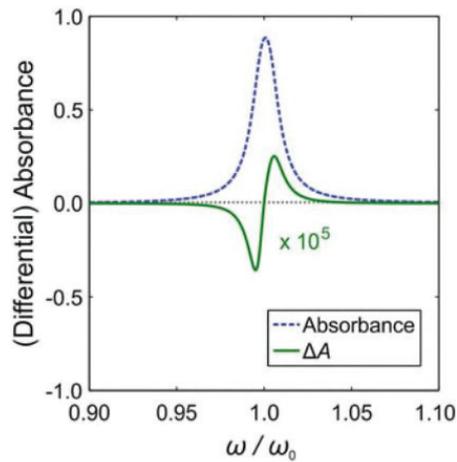
Enfin, les équations 1.43 prédisent l'existence de deux résonances spectralement de part et d'autre de la résonance propre ( $\omega_0$ ). Ce phénomène de décalage de résonance est bien observé dans la figure 1.15 qui correspond à une simulation de la transmission de la structure à deux bâtonnets, comme présentée en insert.

La figure 1.16 donne l'absorbance de la structure à deux bâtonnets (en traits pointillés) ainsi que la quantité  $\Delta A$  correspondant à l'absorbance différentielle entre les deux polarisations circulaires (trait continu). L'absorbance est une quantité directement reliée à la transmission par  $A = -\log_{10}(T)$ . Ainsi, bien qu'il ne s'agisse pas de l'extinction, l'allure de la courbe est la même que pour l'extinction. En particulier, le dichroïsme circulaire présente généralement cette allure typique de deux lobes de signes opposés, courbe dite *bisignée*.

Ce modèle permet donc une compréhension qualitative des réponses dichroïques des structures chiro-plasmoniques. Pour aller plus loin dans la prédiction du comportement de ces structures il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes de calculs numériques, discutées dans la section suivante.



**Figure 1.15** – Spectres de transmission des oscillateurs couplés pour 3 polarisations de la lumière : en noir une polarisation linéaire, en rouge circulaire droite et en bleu circulaire gauche. On observe les deux résonances correspondant aux excitations circulaires : une de plus basse énergie (LCP) et une de plus haute énergie (RCP) par rapport à la résonance en noir. Figure extraite de [98].



**Figure 1.16** – En bleu (pointillé) : le spectre d’absorbance moyen (polarisation linéaire) pour les oscillateurs couplés. En vert (trait plein) : la différence d’absorbance entre les deux polarisations circulaires multipliée par un facteur  $10^5$ .

### 1.4.3 Structures plus complexes : méthodes numériques

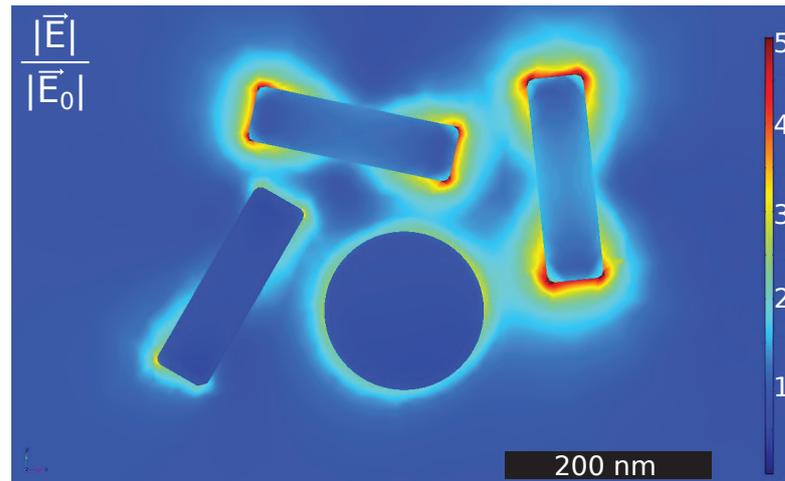
Les paragraphes précédents ont permis d’introduire des modèles utiles pour décrire des anisotropies linéaires puis circulaires. Nous présentons ici les méthodes numériques approchées utiles pour étudier le comportement d’anisotropies quelconques, et plus lar-

gement de tous types de nano-objets. Parmi les nombreuses possibilités, nous présentons ici brièvement les 3 plus courantes que sont la méthode DDA (pour Discrete Dipole Approximation), la FDTD (pour Finite-Difference Time-Domain) ou encore la méthode par éléments finis. Un comparatif des performances de ces différentes méthodes peut être trouvé dans l'article de Parsons et al. [99].

La méthode DDA discrétise l'ensemble du système étudié en un grand nombre de dipôles ponctuels représentés par des cellules cubiques. Le moment dipolaire de chacun est ensuite calculé pour en déterminer le champ diffusé total. Cette méthode a été développée initialement pour étudier les propriétés optiques des poussières interstellaires [100] et permet finalement une grande adaptabilité si la discrétisation est suffisante. Cependant la discrétisation cubique imposée peut poser problème pour les structures les plus complexes.

La méthode FDTD discrétise elle aussi l'ensemble du système spatialement mais aussi temporellement. La résolution des équations de Maxwell se fait ensuite pour chaque point et pour chaque instant de manière itérative jusqu'à ce que le système converge vers un état d'équilibre. Cette méthode numérique est très robuste mais peut nécessiter une discrétisation spatiale très fine pour certaines géométries, ce qui peut mener à des temps de calcul très long.

Enfin, la méthode par éléments finis passe elle aussi par une discrétisation du système, mais en des domaines de tailles et de géométries variables ce qui permet d'augmenter la résolution sur certaines zones particulièrement intéressantes (pointes, interstices,...). Une fois les différents domaines définis, il s'agit de résoudre des équations aux dérivées partielles en respectant des conditions aux bords. Il existe différents logiciels utilisant la méthode des éléments finis, dont le logiciel commercial COMSOL Multiphysics®. C'est sur ce dernier logiciel que nous avons réalisé les simulations présentées dans le chapitre 4, dont une nanostructure appelée « soleil » est présentée sur la figure 1.17. La couleur code la norme du champ électrique dans le cas d'une polarisation circulaire droite de l'onde incidente à 1000 nm. Un des avantages de cet outil est qu'il permet de faire des cartes du champ électrique pour chaque longueur d'onde calculée, comme on peut le voir sur la figure 1.17. Ces images permettent de mettre en évidence le concept de *point chaud*, c'est-à-dire des zones où le champ électromagnétique est fortement amplifié, rendant ces zones particulièrement sensibles à des effets d'environnement. Ce principe est très largement étudié pour les recherches autour de la biodétection par objets plasmoniques [19, 53, 101]. En pratique, nous nous intéresserons à simuler les sections efficaces d'extinction des nanostructures pour différentes polarisations de l'onde incidente afin d'étudier les éventuels dichroïsmes linéaire et circulaire.



**Figure 1.17** – Carte de la norme du champ électrique autour d’une nanostructure de type « soleil ». La nanostructure est soumise à une polarisation circulaire droite à la longueur d’onde de 1000 nm. On observe une amplification du champ électrique à proximité de certaines arêtes des bâtons.

Dans les paragraphes précédents, nous avons présenté tout d’abord la notion de section efficace d’extinction de nanoparticule plasmonique. Nous avons ensuite discuté de cas où cette quantité évolue avec la polarisation de la lumière, introduisant les notions d’anisotropie linéaire et circulaire. Nous nous sommes ensuite intéressés à deux cas particuliers : le dimère de sphères, qui est l’objet central de l’étude du chapitre 3, et les structures chirales composées de bâtonnets étudiées à travers le modèle de Born et Kuhn et que l’on retrouve dans le chapitre 4.

## 1.5 Formalisme de Jones appliqué à une nanoparticule

Les deux types d’anisotropie (linéaire et circulaire) introduits précédemment se rencontrent communément en optique dans les milieux anisotropes et permettent de réaliser de nombreux composants optiques pour contrôler la nature de la polarisation de la lumière.

Dans ce paragraphe, nous allons présenter le formalisme de Jones qui permet de décrire d’une part l’état de polarisation d’une onde et d’autre part la propagation à travers les milieux anisotropes. Nous ferons ensuite une analogie entre ce formalisme et la réponse optique des nanoparticules étudiées. Cela permet d’avoir un unique formalisme pour décrire la réponse anisotrope quelconque d’une nanoparticule et de la caractériser

à travers ses vecteurs propres et valeurs propres. Enfin, nous définirons les notions de dichroïsme et biréfringence d'un nano-objet en précisant le lien entre celles-ci et celle de section efficace.

### 1.5.1 Rappels sur le formalisme de Jones

La lumière est caractérisée par plusieurs paramètres : son intensité, sa longueur d'onde et sa polarisation. Entre autres, la polarisation peut être modifiée par l'interaction avec un milieu et cette interaction peut être décrite au travers de plusieurs formalismes. Le formalisme de Jones, développé à partir de 1941 par Robert Clark Jones [102] est celui que nous avons adopté au cours de cette thèse. L'état de polarisation de la lumière y est décrit par un vecteur  $2 \times 1$ , et les propriétés optiques de la matière par une matrice de Jones  $2 \times 2$  écrite dans un système de vecteurs adaptés à la nature de la polarisation de l'onde incidente. Nous proposons ici de rappeler succinctement le principe de ce formalisme, en nous appuyant sur l'ouvrage de Serge Huard [103]; des compléments peuvent être trouvés dans l'annexe A. Dans un second temps nous discuterons de la pertinence de ce modèle pour décrire des nano-objets.

Une onde électromagnétique plane et monochromatique peut être décrite par son champ électrique qui s'écrit :  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - kz)}$ . Comme il s'agit d'une onde transverse, cette formulation permet d'introduire le vecteur de Jones  $\vec{J}$ , vecteur colonne à deux lignes qui caractérise l'état de polarisation de la lumière :

$$\vec{E}(t) = \begin{pmatrix} E_x^0 \\ E_y^0 \end{pmatrix} e^{-i(\omega t - kz)} \quad (1.48)$$

$$= E_0 \vec{J} e^{-i(\omega t - kz)} \quad (1.49)$$

où les deux composantes de  $\vec{J}$  sont des quantités complexes telles que  $E_0 \vec{J} = \vec{E}_0$ . Les vecteurs de Jones sont habituellement normés à 1. Ainsi, une onde polarisée linéairement selon l'axe  $x$  est décrite par  $\vec{E} = E_0 \vec{e}_x e^{-i(\omega t - kz)}$  et son vecteur de Jones associé dans le référentiel du laboratoire est :

$$\vec{J} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.50)$$

Dans le cadre de l'étude d'effets de polarisation, seules les amplitudes et phases relatives entre les deux composantes du vecteur sont intéressantes et c'est pourquoi le formalisme de Jones n'utilise que le vecteur  $\vec{J}$ .

## Introduction

---

L'intensité lumineuse de l'onde peut s'écrire :

$$I = \frac{\varepsilon_0 c}{2} E_0^2 [\vec{J}^\dagger \vec{J}] \quad (1.51)$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide,  $c$  est la célérité de la lumière dans le vide et  $E_0^2$  le carré de la composante réelle commune aux deux composantes du champ électrique, défini par l'équation 1.49. De la même manière que seul le vecteur  $\vec{J}$  est utilisé dans le formalisme de Jones, l'intensité transmise est calculée à un facteur près en faisant le produit scalaire hermitien du vecteur de Jones :  $I_{Jones} = \vec{J}^\dagger \vec{J}$ .

D'autre part, le formalisme de Jones permet de décrire les propriétés optiques d'un milieu par une matrice. L'état de polarisation de l'onde qui s'est propagée dans ce milieu se calcule par *le produit entre la matrice du milieu et le vecteur de Jones de l'onde incidente*. Dans le cas de  $N$  matériaux traversés, le vecteur de Jones de l'onde transmise est le produit matriciel entre le vecteur de Jones de l'onde incidente et les  $N$  matrices  $M_i$ . On donne ici un exemple pour 3 matériaux traversés successivement par une onde incidente caractérisée par son vecteur  $\vec{J}_{inc}$  :

$$\begin{aligned} \vec{J}_{out} &= M_3 M_2 M_1 \vec{J}_{inc} \\ \vec{J}_{out} &= M_3 M_2 \vec{J}_1 \\ \vec{J}_{out} &= M_3 \vec{J}_2 \end{aligned} \quad (1.52)$$

où  $\vec{J}_1$  décrit l'état de polarisation de l'onde après avoir traversé le matériau 1 et  $\vec{J}_2$ , la polarisation de l'onde après avoir traversé le matériau 1 puis le matériau 2. Il est également possible de calculer le vecteur de Jones sortant du système de  $N$  matériaux si la matrice *équivalente* de l'ensemble des matériaux est connue, comme ici en reprenant l'exemple précédent :

$$\begin{aligned} \vec{J}_{out} &= M_3 M_2 M_1 \vec{J}_{inc} \\ \vec{J}_{out} &= M_{equivalente} \vec{J}_{inc} \end{aligned} \quad (1.53)$$

La matrice décrivant un milieu d'épaisseur  $l$  dans le formalisme de Jones est une matrice à deux colonnes et deux lignes. Dans le cas général d'un milieu anisotrope d'indice de réfraction complexe traversé par une onde lumineuse, l'indice a deux valeurs  $n_1$  et  $n_2$  selon ses deux axes propres orthogonaux  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$  respectivement.

Les propriétés optiques du milieu peuvent alors être décrites dans la base  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$  par une matrice diagonale qui correspond à la propagation de l'onde dans le milieu :

$$M = \begin{pmatrix} e^{ik_1 l} & 0 \\ 0 & e^{ik_2 l} \end{pmatrix}_{(\vec{J}_1, \vec{J}_2)} \quad (1.54)$$

où  $k_i = 2\pi n_i/\lambda$  est le vecteur d'onde dans le milieu selon l'axe  $i$ . En introduisant ensuite les expressions :

$$\begin{cases} k_1 = \kappa_1 + ia_1 \\ k_2 = \kappa_2 + ia_2 \end{cases} \quad (1.55)$$

où  $\kappa_i$  et  $a_i$  sont des grandeurs réelles, la matrice de Jones du milieu notée  $\mathbf{M}$  peut alors s'écrire :

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} e^{i\kappa_1 l} e^{-a_1 l} & 0 \\ 0 & e^{i\kappa_2 l} e^{-a_2 l} \end{pmatrix}_{(\vec{J}_1, \vec{J}_2)} \quad (1.56)$$

L'annexe A présente quelques matrices de Jones d'éléments optiques courants.

L'expression de la matrice de Jones d'un milieu sous la forme de l'équation 1.56 permet de distinguer deux types d'effets du milieu sur la lumière :

- **le dichroïsme** : le terme  $e^{-a_i l}$  est une composante d'absorption, si  $a_i \neq 0$  l'intensité transmise est inférieure à l'intensité incidente. De plus, si  $a_1 \neq a_2$ , l'absorption de l'onde par le milieu n'est pas la même pour les deux directions de polarisation orthogonales de l'onde incidente, c'est la définition du *dichroïsme*.
- **la biréfringence** : le terme  $e^{i\kappa_i l}$  est la composante de phase. Si  $\kappa_1 \neq \kappa_2$ , les termes  $e^{i\kappa_1 l}$  et  $e^{i\kappa_2 l}$  introduisent un déphasage entre les deux polarisations orthogonales de la lumière. Ils traduisent mathématiquement la différence entre les parties réelles des indices des deux axes. L'intensité totale n'est pas modifiée par ces termes, seule la phase entre les composantes est modifiée. C'est la notion de *biréfringence*.

Dans ce manuscrit, nous distinguons principalement deux types d'anisotropie : les anisotropies linéaires dans le cas de vecteurs propres linéaires et les anisotropies circulaires dont les vecteurs propres sont circulaires. De la même manière, le dichroïsme peut être linéaire ou circulaire en fonction des vecteurs propres du milieu. La biréfringence peut également être linéaire ou circulaire, bien qu'il soit fréquent de trouver dans la littérature la notion de biréfringence circulaire sous l'appellation d'*activité optique* ou encore de *pouvoir rotatoire*. Cette deuxième appellation provient du fait que son effet décrit dans une base linéaire est une matrice de rotation [103].

Dans ce formalisme, la biréfringence comme le dichroïsme dépendent de l'épaisseur de matériau traversée  $l$ . Ainsi, la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour l'absorption : plus le matériau est épais, plus l'intensité en sortie est inférieure à celle en entrée. De la même manière, une onde polarisée linéairement qui traverse un matériau biréfringent circulairement subit une rotation de polarisation d'autant plus importante que l'épaisseur traversée est importante.

Enfin, la matrice  $\mathbf{M}$  peut être donnée dans la base de vecteurs propres du milieu, mais

il est souvent nécessaire de pouvoir exprimer les matrices dans un référentiel commun, typiquement celui du laboratoire. En particulier, la multiplication de plusieurs matrices nécessitent qu'elles soient exprimées dans le même référentiel. Ce point est développé dans l'annexe A.

Nous précisons que pour pouvoir décrire une onde dans le formalisme de Jones, il est nécessaire qu'elle soit totalement polarisée. Ainsi, une onde partiellement polarisée, une lumière naturelle (non polarisée) ne pourront être décrits dans ce formalisme. Conséquemment, des éléments dépolarisants ne peuvent pas non plus être définis dans ce formalisme. Pour toutes ces situations, il faut avoir recours à un autre formalisme, comme par exemple celui de Stokes-Mueller, également utilisé pour décrire la polarisation. Dans ce formalisme, la polarisation de l'onde est décrite par un vecteur réel  $4 \times 1$  appelé vecteur de Stokes et les propriétés optiques d'un système se décrivent par une matrice réelle  $4 \times 4$  appelée matrice de Mueller [103]. Il est possible de passer de ce formalisme à celui de Jones. Il existe toujours une matrice de Mueller équivalente à une matrice de Jones mais pas l'inverse [104]. Nous utilisons dans ce travail uniquement le formalisme de Jones, d'une part puisque nous ne travaillons qu'en lumière totalement polarisée et d'autre part parce que ce formalisme permet de faire apparaître plus explicitement les termes de phase.

### 1.5.2 De la nanoparticule à la matrice de Jones

La section précédente a permis d'introduire les concepts fondamentaux du formalisme de Jones mais celui-ci a été développé pour des matériaux continus, macroscopiques et d'épaisseur  $l$ . Nous présentons ici comment ce formalisme peut également s'appliquer à une nanostructure pour obtenir une matrice de Jones *effective* de celle-ci.

Pour cela, nous rappelons que lorsqu'une nanoparticule est soumise à une onde incidente, le champ électrique total en champ lointain est la somme du champ électrique diffusé par celle-ci et du champ électrique incident. Or, le champ diffusé dépend du champ incident, et ainsi l'un peut être exprimé en fonction de l'autre en utilisant la matrice de diffusion (comme dans l'équation 1.21). On peut alors écrire :

$$\vec{E}_{tot} = \vec{E}_{dif} + \vec{E}_{inc} \quad (1.57)$$

$$= \left[ \frac{e^{ik(r)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} + \mathbb{1} \right] \vec{E}_{inc} \quad (1.58)$$

$$= \mathbf{M}_{NP} \vec{E}_{inc} \quad (1.59)$$

où  $\mathbb{1}$  est la matrice identité et  $\mathbf{M}_{NP}$  une matrice  $2 \times 2$  qui peut alors être assimilée à la matrice de Jones effective permettant de décrire la réponse optique de la nanoparticule étudiée. En développant l'analogie, les coefficients de la matrice peuvent alors s'exprimer sous la même forme que ceux donnés ci-dessus (éq.1.56) en supprimant la notion d'épaisseur traversée  $l$  au profit de coefficients  $k_i$  et  $\alpha_i$ , sans dimension, puisque la notion d'épaisseur traversée n'a plus de sens dans le cas d'une nanoparticule. La matrice s'écrit alors dans sa base propre :

$$\mathbf{M}_{NP} = \begin{pmatrix} e^{ik_1}e^{-\alpha_1} & 0 \\ 0 & e^{ik_2}e^{-\alpha_2} \end{pmatrix}_{(\vec{J}_1, \vec{J}_2)} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}_{(\vec{J}_1, \vec{J}_2)} \quad (1.60)$$

Les anisotropies des nano-objets sont en pratique étudiées via des mesures des puissances transmises. D'après la première partie de ce chapitre, la puissance transmise  $P_{trans}$  donnée par le flux du vecteur de Poynting s'écrit :

$$P_{trans} = P_{inc} - \sigma_{ext}I_{inc} \quad (1.61)$$

où  $\sigma_{ext}$  est la section efficace d'extinction du nano-objet. Le formalisme de Jones permet d'écrire la puissance transmise comme étant également proportionnelle au produit scalaire hermitien du vecteur de Jones, donc :

$$\begin{aligned} P_{trans} &= P_{inc} - \sigma_{ext}I_{inc} \\ P_{trans} &\propto \vec{J}^\dagger \vec{J} \end{aligned} \quad (1.62)$$

Cette équation permet de mettre en évidence le lien entre le formalisme de Jones tel que développé pour les nano-objets et leurs sections efficaces. En particulier, le même lien peut être fait pour le dichroïsme.

En effet, si une nanoparticule anisotrope est décrite par la matrice 1.60 et est éclairée par un faisceau polarisé suivant  $\vec{J}_1$  (ou  $\vec{J}_2$ ), on peut alors décrire la puissance transmise en fonction d'une part de  $\sigma_{1,2}$ , la section efficace d'extinction pour une polarisation selon  $\vec{J}_1$  (ou  $\vec{J}_2$ ) et d'autre part en fonction de la valeur propre  $\lambda_{1,2}$  associée au vecteur propre de la matrice 1.60 correspondant à la polarisation incidente :

$$\begin{aligned} P_{trans, \vec{J}_{1,2}} &= P_{inc} - \sigma_{1,2}I_{inc} \\ &\propto ||\lambda_{1,2}\vec{J}_{1,2}||^2 \\ &\propto ||\lambda_{1,2}||^2 P_{inc} \end{aligned} \quad (1.63)$$

où le module au carré du vecteur de Jones est proportionnel à la puissance incidente  $P_{inc}$ . Dès lors, le dichroïsme  $\alpha$ , soit la différence des extinctions selon les deux axes propres

normalisée par la somme des extinctions, peut être écrit en fonction des sections efficaces d'extinction :

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{P_{inc} - \sigma_1 I_{inc} - P_{inc} + \sigma_2 I_{inc}}{2P_{inc} - (\sigma_1 + \sigma_2)I_{inc}} \\ \alpha &\simeq (\sigma_2 - \sigma_1) \frac{I_{inc}}{2P_{inc}}\end{aligned}\tag{1.64}$$

où  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  correspondent respectivement aux sections efficaces d'extinction selon les deux polarisations propres  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$ , en considérant  $(\sigma_1 + \sigma_2)I_{inc} \ll 2P_{inc}$  et que  $I_{inc}$  est constante quelle que soit la polarisation.

D'autre part, le module au carré des valeurs propres  $\lambda_1$  ou  $\lambda_2$  correspond à l'absorption de l'onde polarisée selon  $\vec{J}_1$  ou  $\vec{J}_2$  par le milieu. Le dichroïsme peut donc également s'écrire en fonction de ces valeurs propres comme :

$$\begin{cases} \alpha = \frac{||\lambda_1||^2 - ||\lambda_2||^2}{||\lambda_1||^2 + ||\lambda_2||^2} \\ \alpha \simeq (\sigma_2 - \sigma_1) \frac{I_{inc}}{2P_{inc}} \end{cases}\tag{1.65}$$

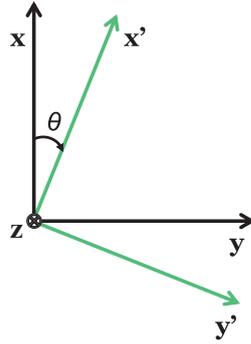
Cette formulation permet de faire apparaître explicitement le lien entre les sections efficaces d'extinction selon les deux polarisations propres  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$  et les valeurs propres  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  de la matrice de Jones effective. Ce lien permettra dans les chapitres expérimentaux de comparer nos mesures à des simulations quantitatives des sections efficaces d'extinction.

Le développement précédent a été réalisé pour une nanoparticule présentant une anisotropie quelconque. Nous nous intéressons maintenant aux deux cas particuliers d'une nanoparticule présentant une anisotropie linéaire dans un premier temps, puis circulaire. En particulier, les paramètres pertinents pour décrire et comparer des anisotropies sont explicités : le dichroïsme (linéaire et circulaire) et la biréfringence (linéaire et circulaire).

Tout d'abord, nous considérons le cas d'une nanostructure présentant une anisotropie linéaire comme par exemple un dimère de sphères. Sa matrice de Jones est définie par :

$$M_{AL} = \begin{pmatrix} A_h e^{ik_h} & 0 \\ 0 & A_v e^{ik_v} \end{pmatrix}_\theta\tag{1.66}$$

où les coefficients  $A_h = e^{-\alpha_h}$  et  $A_v = e^{-\alpha_v}$  sont les termes d'absorption selon deux directions perpendiculaires et où l'indice  $\theta$  indique que la matrice est développée dans la base linéaire orientée d'un angle  $\theta$  par rapport au référentiel du laboratoire, comme schématisé sur la figure 1.18.



**Figure 1.18** – Schéma représentant la base propre  $(x', y')$  de la matrice  $M_{AL}$  : le repère direct  $(x', y', z)$  est orienté de  $\theta$  par rapport au repère direct de référence  $(x, y, z)$ .

Le dichroïsme linéaire  $\alpha_l$  peut alors être calculé par la différence d'absorption entre les deux directions normalisée par leur somme :

$$\alpha_l = \frac{A_v^2 - A_h^2}{A_h^2 + A_v^2} \quad (1.67)$$

et la biréfringence linéaire  $\Delta$  par le déphasage entre les deux ondes :

$$\Delta = k_v - k_h \quad (1.68)$$

De la même manière, une nanoparticule purement chirale peut être décrite par la matrice :

$$M_{AC} = \begin{pmatrix} A_d e^{ik_d} & 0 \\ 0 & A_g e^{ik_g} \end{pmatrix}_{(\hat{D}, \hat{G})} \quad (1.69)$$

dans la base circulaire  $(\hat{D}, \hat{G})$ , avec les coefficients  $A_d = e^{-\alpha_d}$  et  $A_g = e^{-\alpha_g}$  qui sont les termes d'absorption selon deux directions circulaires de polarisation, droite et gauche. On définit alors le dichroïsme circulaire  $\alpha_c$  par :

$$\alpha_c = \frac{A_d^2 - A_g^2}{A_d^2 + A_g^2} \quad (1.70)$$

et le pouvoir rotatoire  $\theta_k$  par la différence entre les deux  $k$  :

$$\theta_k = k_d - k_g \quad (1.71)$$

Les notions d'anisotropie, dichroïsme et biréfringence sont maintenant bien définies pour les nano-objets. Nous avons également pu établir le lien entre celles-ci et les sections efficaces d'extinction des nano-objets, ces dernières étant les grandeurs habituellement utilisées pour décrire des nanostructures. En particulier, ce lien permettra dans

les chapitres 3 et 4 la comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations numériques des sections efficaces.

## 1.6 Conclusion

Dans ce premier chapitre nous avons commencé par présenter les réponses optiques des nanoparticules en définissant en particulier les notions de sections efficaces d'extinction. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons discuté des cas de nanoparticules présentant une réponse anisotrope en développant tout particulièrement deux cas particuliers : le dimère de sphères, présentant une anisotropie linéaire, et une nanostructure de type Born-Kuhn qui présente une anisotropie circulaire. Des modèles théoriques permettant de comprendre et prédire les réponses optiques de tels objets ont été présentés. Enfin, la dernière partie a permis de présenter le formalisme utilisé au cours de ce travail de thèse : le formalisme de Jones. Nous avons exposé comment celui-ci peut être appliqué à des nanostructures et en particulier nous avons explicité le lien entre les valeurs propres de la matrice de Jones décrivant une nanostructure et les sections efficaces de cette structure. Nous avons également défini les grandeurs qui permettent de caractériser et comparer des anisotropies : le dichroïsme et la biréfringence.

Ainsi, après avoir exposé les propriétés optiques que nous souhaitons étudier, le chapitre suivant présente les développements expérimentaux mis en place pour permettre d'étudier ces paramètres sur des nanostructures individuelles.





# 2

## Dispositif expérimental pour la mesure d'anisotropie optique

### Sommaire :

<b>2.1 Mesures de l'extinction de nanoparticules individuelles : Spectroscopie par Modulation Spatiale . . . . .</b>	<b>64</b>
2.1.1 Principe général . . . . .	65
2.1.2 Montage expérimental . . . . .	67
2.1.3 Cartographie de l'échantillon . . . . .	69
2.1.4 Spectres d'extinction . . . . .	72
<b>2.2 Mesures d'anisotropies : Spectroscopie par Modulation de Polarisation</b>	<b>74</b>
2.2.1 Principe de la modulation de polarisation . . . . .	74
2.2.2 Détermination des paramètres d'anisotropie . . . . .	79
<b>2.3 Modulation de polarisation : Premiers tests . . . . .</b>	<b>84</b>
2.3.1 Pouvoir rotatoire et dichroïsme circulaire mesurés sur des échantillons types . . . . .	84
2.3.2 Anisotropies résiduelles : défauts du dispositif . . . . .	87
<b>2.4 Double modulation : spatiale et de polarisation . . . . .</b>	<b>94</b>
<b>2.5 Conclusion . . . . .</b>	<b>95</b>

Le chapitre précédent a permis de définir la notion de section efficace d’extinction de nanoparticules. Nous avons également défini les grandeurs physiques caractérisant la réponse optique des nano-objets anisotropes que nous souhaitons étudier, en particulier le dichroïsme et la biréfringence. Le but de ce chapitre est de présenter le montage expérimental permettant de les mesurer. Celui-ci repose sur deux techniques : la spectroscopie à modulation spatiale (SMS) et la modulation de polarisation. La SMS permet de mesurer le spectre d’extinction de nanoparticules à l’échelle individuelle. Le dispositif expérimental utilisant cette technique était pré-existant à ce travail de thèse. En revanche, la deuxième partie de ce chapitre présente la spectroscopie par modulation de polarisation, technique qui a été développée lors de ce travail pour permettre l’étude des anisotropies de nanoparticules uniques. Nous présentons des résultats de mesure d’anisotropie circulaire réalisés sur des « systèmes modèles » et faisant office de preuve de concept du dispositif de modulation de polarisation. Enfin, la dernière partie du chapitre décrit comment il est possible d’associer les deux modulations, spatiale et de polarisation, de façon à sonder les effets d’anisotropies de nanoparticules individuelles avec une grande sensibilité.

## 2.1 Mesures de l’extinction de nanoparticules individuelles : Spectroscopie par Modulation Spatiale

Dans le chapitre précédent, nous avons rappelé les éléments de définition de la résonance plasmon de surface localisée dans les nanoparticules métalliques. Nous avons montré que cette résonance est sensible à la taille, à la géométrie ou encore à l’environnement proche des nanoparticules. Dans le cas de mesures sur des ensembles de nanoparticules, les dispersions en taille ou en forme des nanoparticules induisent un élargissement de la réponse optique. Malgré de récents progrès réalisés sur la synthèse de nanoparticules mono-disperses [105], ainsi que sur la reproductibilité des géométries obtenues par lithographie [106], ces variations nanométriques ne peuvent être éliminées.

Une approche permettant de s’affranchir de ces effets intrinsèques aux ensembles consiste à étudier les propriétés optiques de chaque nanoparticule *individuellement* [107-112]. Les techniques basées sur des mesures en champ lointain se divisent en deux familles : les mesures en champ sombre et celles en champ clair. En champ sombre, le photodétecteur est positionné hors du trajet optique du faisceau incident afin de mesurer uniquement une partie de la diffusion de l’échantillon. Cette technique est la plus répandue du fait de sa relative simplicité et de la mesure directe de la diffusion qu’elle fournit. Cependant, il est difficile d’obtenir une mesure quantitative puisqu’il faut tenir

compte de l'angle solide de détection et connaître à priori le diagramme de diffusion angulaire de la nanoparticule [107, 108].

Les techniques en champ clair mesurent l'extinction d'une nanoparticule par la variation du champ incident induite par la présence de la nanoparticule. Par exemple, une technique développée en 2002 est basée sur l'imagerie photo-thermique [111]. Un faisceau laser chauffe une nanoparticule périodiquement tandis qu'un deuxième faisceau sonde la variation d'indice de réfraction induite par l'augmentation locale de la température. Cette méthode utilise donc une mesure indirecte de l'absorption et dépend des propriétés thermiques de l'environnement. Une autre technique de spectroscopie en champ clair appelée spectroscopie par modulation spatiale (SMS) a été développée par notre équipe conjointement avec l'équipe FemtoNanoOptics de l'institut Lumière Matière [113]. Sa relative simplicité et la mesure directe de l'extinction qu'elle permet d'obtenir en font une technique de choix pour l'étude de nanoparticules individuelles [110, 112, 114]. Développée depuis 2006, cette technique permet aujourd'hui de mesurer à la fois les sections efficaces de diffusion et d'extinction de nano-objets individuels [115]. Notre équipe a développé une expertise à la fois expérimentale et théorique autour de cette technique et c'est celle-ci qui a été choisie pour ce travail de thèse.

### 2.1.1 Principe général

La spectroscopie à modulation spatiale repose sur la mesure de l'extinction d'un nano-objet unique dans une configuration en transmission. À une configuration classique de spectromètre en transmission, on ajoute deux objectifs : le premier focalise la lumière sur le nano-objet, et le deuxième collecte la lumière transmise, la collimate pour ensuite l'envoyer sur le détecteur.

Dans la première partie, en particulier dans la section 1.2, la puissance lumineuse transmise en champ lointain par une particule a été décrite par :  $P_{trans} = P_{inc} - \sigma_{ext}I_{inc}$ . Cette équation est valable dans le cas d'une illumination par une onde plane. Cependant dans le cas de la SMS, la particule est illuminée par un faisceau focalisé et il faut alors adapter l'expression de la puissance lumineuse transmise. Il a été montré que pour des ouvertures numériques inférieures à 0.65, le champ électrique au point focal présente une structure proche de l'onde plane localement (champ transverse) [116] ainsi l'extinction induite par la nanoparticule peut s'écrire :

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

où  $I_{(x_0,y_0)}$  correspond à l'intensité en  $(x_0, y_0)$  défini comme étant le point focal. C'est ce qu'on appellera *l'approximation locale*.

Dans ce cadre, nous définissons les pertes de puissance lumineuse  $\Delta P$  à la position  $(x_0, y_0)$  comme :

$$\Delta P_{(x_0, y_0)} = P_{inc} - P_{trans, (x_0, y_0)} = \sigma_{ext} I_{(x_0, y_0)} \quad (2.2)$$

Dans l'équation 2.2, la section efficace d'extinction de la nanoparticule est théoriquement accessible, si le profil d'intensité du spot  $I(x, y)$  est connu. Cependant, l'extinction de la nanoparticule étant 1 000 à 100 000 fois plus faible que la puissance lumineuse de la source, le signal d'extinction est masqué par le bruit de la source.

Dans le but d'amplifier le rapport signal sur bruit (RSB), le principe de la SMS est de faire osciller l'échantillon à une fréquence  $f$  dans le plan focal afin de moduler à la même fréquence le signal par l'extinction de la nanoparticule. Cela permet de s'affranchir de toutes les composantes du bruit qui ne sont pas à la fréquence de modulation. Considérons une oscillation de la nanoparticule en  $(x_0, y_0)$  selon l'axe  $y$  d'une amplitude  $\delta_y$  telle que la position de la nanoparticule soit  $y(t) = y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft)$ .

Tant que l'amplitude d'oscillation reste faible devant la taille du spot, on peut développer  $\Delta P_{(x_0, y_0)}$  jusqu'à l'ordre deux :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P_{(x_0, y_0)}}{P_{inc}} \simeq & \left( \sigma_{ext} I_{N, (x_0, y_0)} + \sigma_{ext} \frac{1}{4} \frac{\partial^2 I_N}{\partial y^2} \Big|_{y_0} \delta_y^2 \right) \\ & + \left( \sigma_{ext} \frac{\partial I_N}{\partial y} \Big|_{y_0} \delta_y \right) (\sin(2\pi ft)) \\ & - \left( \sigma_{ext} \frac{\partial^2 I_N}{\partial y^2} \Big|_{y_0} \delta_y^2 \right) (\cos(2\pi(2f)t)) \end{aligned} \quad (2.3)$$

où  $I_N$  correspond à l'intensité normalisée  $I_{N, (x, y)} = I_{(x, y)} / P_{inc}$ .

Le signal transmis présente une composante continue, une composante à la fréquence  $f$  et une dernière composante à la fréquence  $2f$ . Les coefficients devant les termes à  $f$  et à  $2f$  sont proportionnels à la section efficace d'extinction de la nanoparticule avec un coefficient qui dépend de sa position, de l'amplitude d'oscillation ainsi que du profil du spot. Le fait de faire osciller la nanoparticule sous le faisceau optique permet donc de mesurer son extinction et de déterminer sa section efficace d'extinction quantitative en utilisant le profil d'intensité du faisceau (et ses dérivées) [114].

De manière plus générale, pour toutes les amplitudes de modulation, les signaux normalisés à l'harmonique simple ou double extraits grâce à une détection synchrone

peuvent s'exprimer de manière exacte sous la forme [114] :

$$\frac{\Delta P}{P_{inc}}|_{1f} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_{ext} \left[ \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} I_N(x, y(t)) \sin(2\pi ft) dt \right] \quad (2.4)$$

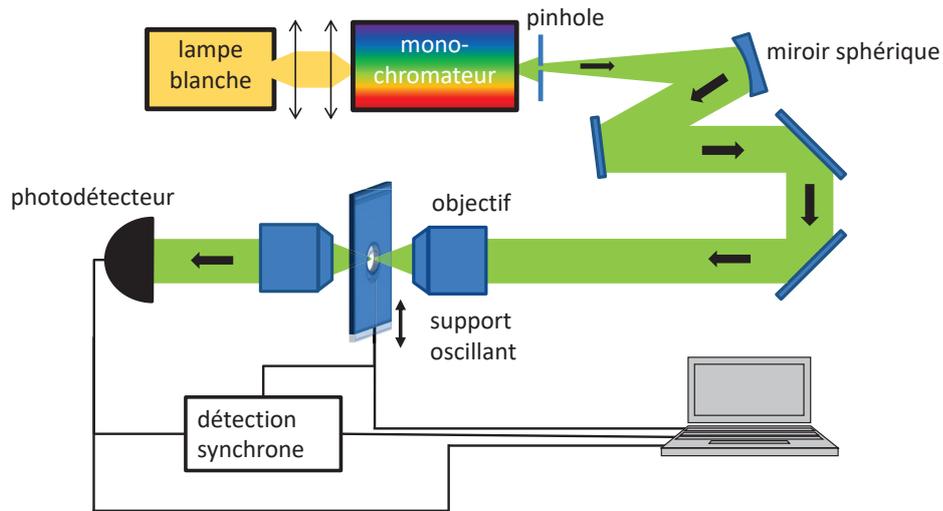
$$\frac{\Delta P}{P_{inc}}|_{2f} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_{ext} \left[ \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} I_N(x, y(t)) \cos(4\pi ft) dt \right] \quad (2.5)$$

où  $T = 1/f$  et le facteur  $1/\sqrt{2}$  provient de la détection synchrone qui fournit la valeur efficace du signal. Ici aussi, on observe que les termes à  $1f$  et à  $2f$  sont proportionnels à la section efficace d'extinction de la nanoparticule. Les facteurs entre crochets correspondent aux composantes de Fourier de  $I_{N,(x,y(t))}$  à  $1f$  et à  $2f$ . Cette technique de spectroscopie de nanoparticules individuelles permet donc de mesurer la section efficace d'extinction absolue des nanoparticules.

### 2.1.2 Montage expérimental

La figure 2.1 présente le schéma de notre montage expérimental SMS [114]. Une lampe blanche à large gamme spectrale sert de source lumineuse. Sa lumière est focalisée dans un monochromateur (TRIAX 190) qui permet une sélection de la longueur d'onde de travail. La lumière est ensuite focalisée sur un point source, pinhole, puis collimatée par un miroir sphérique. Un premier objectif réflectif de type Cassegrain de 0.65 d'ouverture numérique focalise le faisceau sur l'échantillon. L'échantillon est fixé sur une platine piézoélectrique (PI P-527 3CL) qui permet d'ajuster la position de l'échantillon selon les 3 axes : x et y avec une amplitude de 200  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$  pour l'axe z, le long de l'axe optique. Cette platine réalise aussi l'oscillation de l'échantillon (selon l'axe y). La lumière transmise est ensuite collectée et collimatée par un deuxième objectif, identique au premier.

Pour étudier l'échantillon sur une large gamme de longueurs d'onde, nous utilisons alternativement deux photodétecteurs : un photomultiplicateur (Hamamatsu PM tube R374) de 280 nm à 850 nm et une photodiode infra-rouge (Hamamatsu G8605) de 900 nm à 1650 nm. D'autre part, notre source lumineuse est une lampe blanche utilisant des ampoules à plasma soit de Hg-Xe soit de Xe seul (Hamamatsu L8029 ou L11307 respectivement). La première permet d'avoir plus de lumière dans l'UV mais a l'inconvénient de présenter des raies très marquées (les raies du mercure) qui peuvent perturber l'acquisition du signal par la détection synchrone. Pour certaines expériences, une lampe Oriel utilisant une ampoule halogène a aussi été utilisée, permettant d'étudier tout le visible (lampe Oriel modèle 68835 utilisée avec une ampoule OSRAM 64625HLX). L'uti-



**Figure 2.1** – Schéma du dispositif expérimental de la SMS

lisation d'une lampe blanche permet l'acquisition d'un grand nombre de points sur une large gamme spectrale. Cependant, les puissances obtenues pour une longueur d'onde donnée sont plus faibles que celles obtenues avec un laser et le bruit de photons est plus important.

Le signal mesuré est ensuite amplifié (Femto DLPCA-200) puis, d'une part moyenné pour donner la partie continue du signal appelée *DC* et, d'autre part envoyé dans une détection synchrone (SR 830) qui permet d'obtenir la valeur efficace des composantes en phase (appelée *X*) et des composantes en quadrature de phase (*Y*) avec l'oscillation de la platine piézoélectrique pour l'harmonique souhaitée (typiquement  $1f$  ou  $2f$ ). La phase de la détection synchrone est systématiquement ajustée de sorte que la composante *Y* soit nulle. Le choix de travailler à  $1f$  ou  $2f$  est à déterminer en fonction de l'échantillon étudié, de son homogénéité ainsi que de la quantité de signal : travailler à la fréquence double ( $2f$ ) permet d'obtenir une meilleure précision sur l'emplacement de la particule (le signal est à maximiser), mais le signal est globalement plus faible qu'à la fréquence simple. Le signal SMS est obtenu en normalisant le signal à l'harmonique souhaité ( $X_{1f}$  ou  $X_{2f}$ ) par le signal continue *DC*. Le signal  $X_{nf}/DC$  est égal à  $(\Delta P/P_{inc})|_{nf}$  et le signal SMS est donc bien proportionnel à la section efficace d'extinction du nano-objet.

Grâce à la platine piézoélectrique, le montage expérimental permet deux types de mesures : une mesure de spectroscopie, plusieurs longueurs d'onde sur un objet, ou une cartographie de l'échantillon à une seule longueur d'onde.

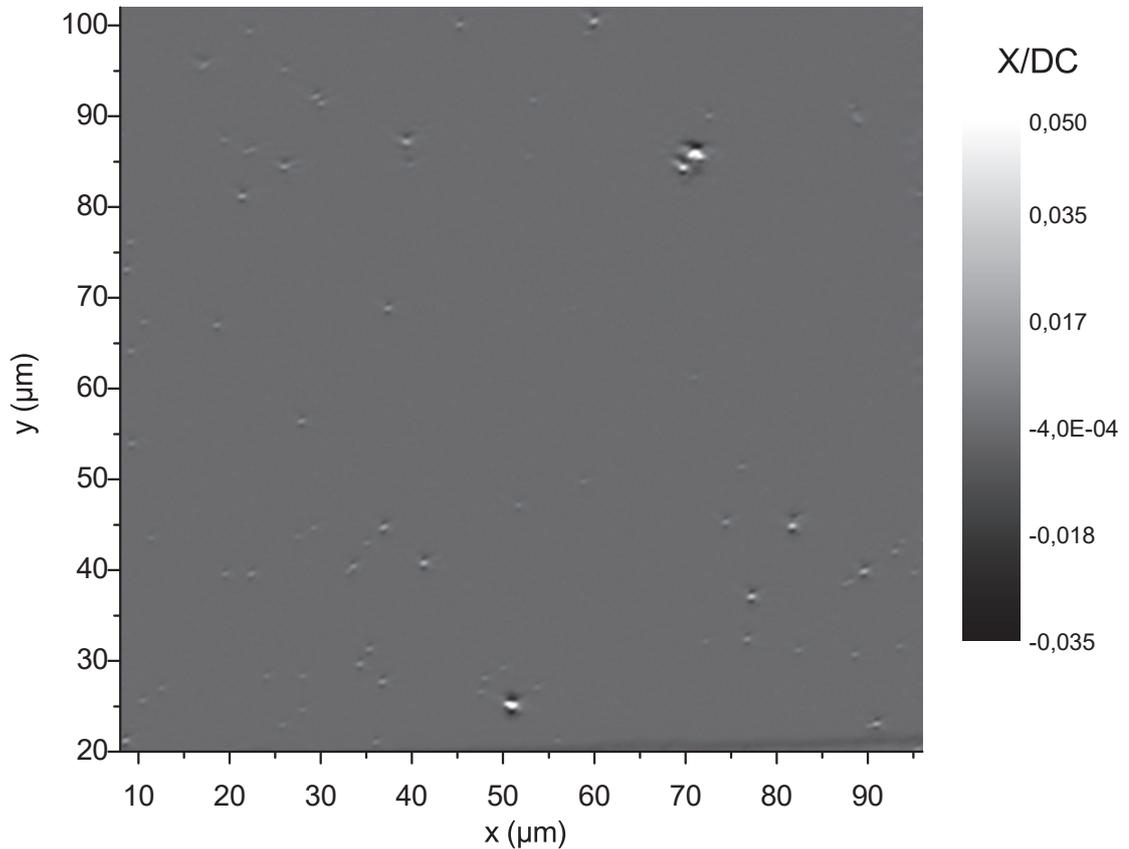
### 2.1.3 Cartographie de l'échantillon

L'échantillon étant fixé sur la platine piézoélectrique, la première étape de toute expérience de SMS est de réaliser une cartographie de celui-ci afin de repérer les objets d'intérêt. Pour ce faire, l'échantillon est scanné selon les deux axes  $x$  et  $y$  tout en maintenant l'oscillation  $\delta_y$  selon l'axe  $y$ . En mesurant le signal SMS transmis à la longueur d'onde choisie dans le domaine de la RPSL des nanoparticules, on observe une carte où seuls les objets qui absorbent cette longueur d'onde apparaissent. Un exemple de cartographie à  $2f$  d'un échantillon de sphères d'or de 100 nm de diamètre est donnée sur la figure 2.2. L'échantillon a été observé avec une oscillation verticale de  $\delta_y = 400$  nm à la fréquence de  $f = 140$  Hz et à la longueur d'onde de 540 nm, longueur d'onde proche de celle du plasmon de l'or. Les nano-objets sont repérés par une tache claire entourée de deux taches plus sombres que le fond selon l'axe  $y$  d'oscillation, tache typique d'une acquisition à  $2f$  (liée à la dérivée seconde du profil du spot). L'intensité du signal SMS varie fortement d'un objet à l'autre. L'origine principale est la structure même des nano-objets observés. En effet, l'échantillon est fabriqué en déposant une goutte de solution de sphères d'or faiblement concentrée sur un substrat. Les nanosphères se déposent donc aléatoirement et peuvent former des assemblages plus ou moins complexes : il y a statistiquement des monomères (sphères seules), des dimères (paires) ainsi que des structures plus complexes pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de sphères agglomérées entre elles. Ainsi, il est possible de sélectionner des objets *a priori* intéressants pour la suite des expériences, mais la nature des objets n'est qu'hypothétique et déduite de manière empirique.

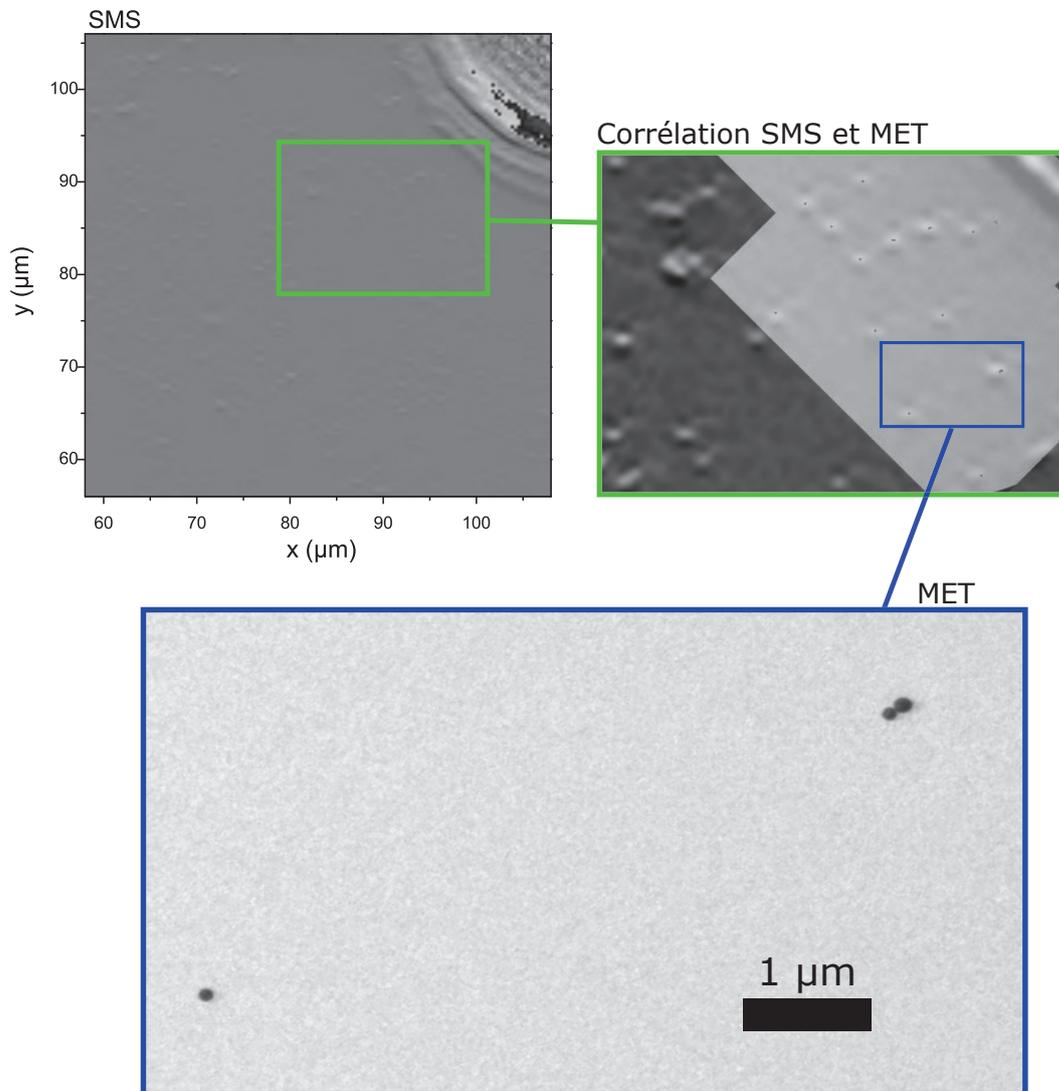
Il est important de noter que la forme de la tache SMS ne reflète en rien la forme du nano-objet. Pour connaître sa géométrie, il est nécessaire d'étudier l'échantillon en microscopie électronique à balayage ou en transmission en fonction des échantillons et du niveau de précision désiré. Si l'échantillon est assez fin, typiquement s'il s'agit de nanoparticules déposées sur des grille de microscopie recouvertes de formvar, il est possible de l'étudier en microscopie électronique à transmission (MET). Par contre, si les nanoparticules ont été déposées sur une lamelle de verre, l'échantillon ne peut être observé qu'en microscopie à balayage (MEB), donc avec une résolution moindre. De plus, des problèmes de dépôt de charge peuvent apparaître avec les substrats non conducteurs ce qui entraîne des dérives de l'image et rend plus difficile l'imagerie de l'échantillon. Le processus de corrélation entre des images de microscopie électronique et les mesures optiques est réalisée par l'équipe [117] et a permis la mise en évidence de certains effets liés à la morphologie fine des nanoparticules qui sont discutés dans la section suivante. Un exemple de corrélation est donnée sur la figure 2.3. Les positions relatives des objets les uns par rapport aux autres, dessinant des sortes de « constellations », permettent de

retrouver très précisément les objets d'études.

La cartographie de l'échantillon permet donc de repérer des objets *a priori* intéressants pour ensuite réaliser leurs spectres d'extinction.



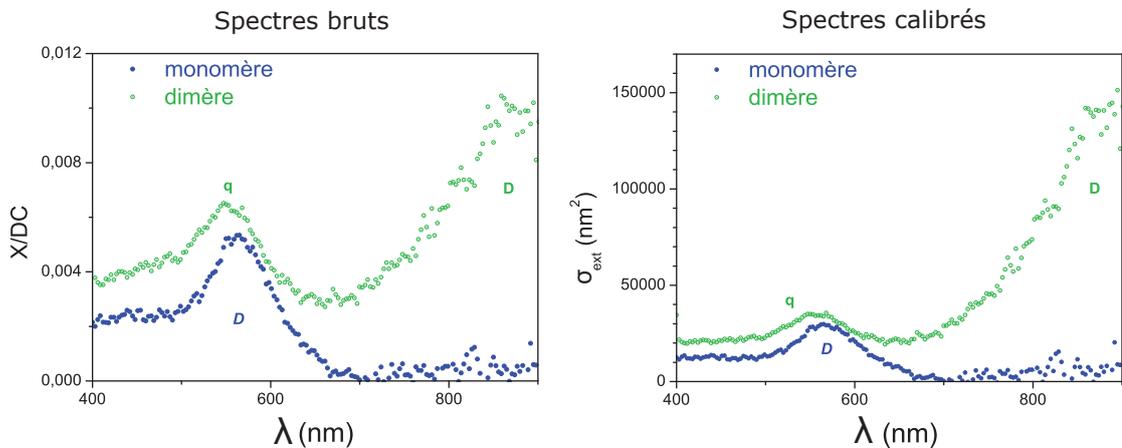
**Figure 2.2** – Cartographie d'un échantillon de sphères d'or à la longueur d'onde de 540 nm avec un pas de 0.2  $\mu\text{m}$ . La zone cartographiée mesure 88  $\mu\text{m}$  par 82  $\mu\text{m}$ . L'échelle de gris code l'intensité du signal  $X/DC_{2f}$  SMS mesuré. On observe des structures qui présentent des niveaux de signal très variable : de 0.003 pour les objets les moins visibles jusqu'à 0.05 pour les structures les plus visibles (en blanc).



**Figure 2.3** – Corrélation entre une cartographie SMS et des images de microscopie électronique à transmission (MET). En haut à gauche, la cartographie obtenue par SMS à 535 nm. A droite, des images de MET ont été superposées à un zoom de la cartographie SMS en faisant se correspondre les « constellations » pour permettre la corrélation entre les mesures optiques et les observations structurales. En-dessous, une image de microscopie électronique à transmission sur 2 nano-objets permet d'évaluer leurs natures : on observe un monomère à gauche et un dimère à droite.

### 2.1.4 Spectres d'extinction

La cartographie permet de repérer les positions des nanoparticules que l'on souhaite étudier. Grâce à la stabilité thermique atteinte dans la pièce d'expérimentation et à la précision de la platine piézoélectrique, il est possible de suivre un même nano-objet pendant plusieurs jours avec des dérives de sa position de l'ordre de la centaine de nanomètres. On peut donc réaliser plusieurs spectres d'extinction de cet objet, en changeant de plage de longueur d'onde ou encore en ajoutant un analyseur, comme cela sera discuté plus loin.



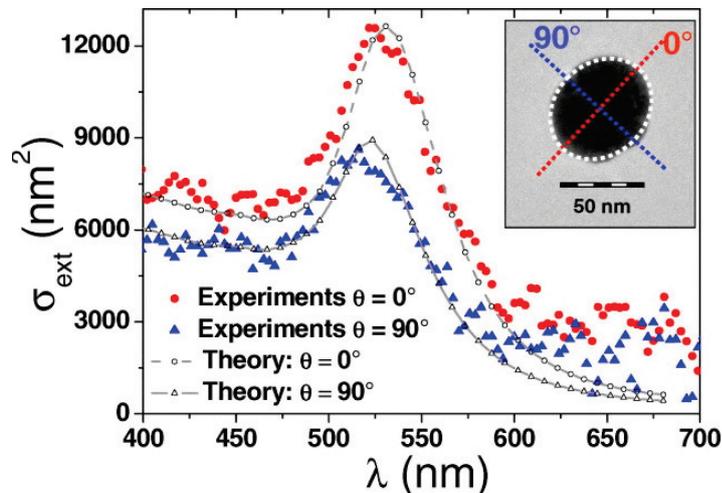
**Figure 2.4** – Spectres d'extinctions d'une unique sphère d'or de 100 nm de diamètre (monomère, symboles pleins) et d'un dimère de sphères (dimère, symboles creux). A gauche, les deux spectres SMS. A droite, les sections efficaces d'extinction absolues des deux nanostructures obtenues par calibration des spectres SMS. Les transitions interbandes de l'or sont visibles de 400 nm à 500 nm pour les deux objets. Le spectre du monomère présente un seul pic autour de 550 nm qui correspond à la RPSL dipolaire (repérée par un *D*). Comme attendu, le dimère présente deux pics : un dans le rouge, autour de 875 nm correspond à la RSPL dipolaire redshiftée (noté *D*), et le second autour de 540 nm (noté *q*) qui correspond à l'ordre quadripolaire de la résonance. Les spectres calibrés montrent la même allure que les spectres bruts avec toutefois une amplification des signaux dans le rouge [114].

L'utilisation d'une lampe blanche permet l'acquisition d'un grand nombre de points sur une large gamme spectrale mais au dépend de la puissance lumineuse et donc du bruit de photons comparativement à un laser. Cependant, le rapport signal sur bruit peut être augmenté en augmentant le temps d'intégration de la détection synchrone  $\tau$ , au prix d'augmenter d'autant le temps nécessaire à l'acquisition d'un spectre. Le compromis typique utilisé pour nos travaux en SMS est un  $\tau$  entre 300 ms et 3 s. Ainsi, pour

$\tau = 300$  ms, le spectre SMS de 400 nm à 900 nm d'un nano-objet est réalisé en quelques minutes avec une résolution spectrale de 3 nm. Dans ce cadre, le signal  $X/DC$  d'une nanoparticule sphérique de 100 nm de diamètre est de l'ordre de  $10^{-3}$ , comme on peut le voir sur l'image de gauche de la figure 2.4.

Comme cela a été présenté au début de cette partie (cf. 2.1.1), il est possible d'extraire du spectre SMS brut la section efficace d'extinction du nano-objet : le signal SMS est en effet proportionnel à  $\sigma_{ext}$  par un facteur lié au profil du faisceau. Une fois le coefficient de proportionnalité déterminé expérimentalement, il est possible d'extraire directement la section efficace d'extinction du nano-objet en  $\text{nm}^2$  [114]. Les spectres de droite de la figure 2.4 présentent les sections efficaces calculées à partir des spectres bruts de gauche.

En ajoutant un polariseur le long du chemin optique il est possible d'étudier de premiers effets d'anisotropie de nanoparticule, comme par exemple une nanoparticule ellipsoïde. En réalisant  $n$  spectres pour  $n$  orientations de la polarisation, on peut déterminer les axes propres du nano-objet. La corrélation avec la microscopie électronique a permis de démontrer la performance de cette technique pour déterminer les axes propres d'une nanoparticule même faiblement ovoïde, comme le montre la figure 2.5 tirée de [114].



**Figure 2.5** – Sections efficaces absolues d'extinctions obtenues par SMS d'une nanoparticule d'or de diamètre compris entre 116 nm et 130 nm mesurées pour deux axes à  $90^\circ$  l'un de l'autre correspondant aux extremum de la RPSL excitée. Les deux simulations par la méthode DDA sont en bon accord avec l'expérience. En insert, l'image de la nanoparticule obtenue en MET sur laquelle sont reportés les deux axes de mesures des spectres. Figure tirée de [114].

## 2.2 Mesures d'anisotropies : Spectroscopie par Modulation de Polarisation

Pour étudier la réponse anisotrope d'une nanoparticule, le premier développement consiste donc à ajouter un polariseur. Celui-ci permet alors de sonder des directions privilégiées mais nécessite de réaliser plusieurs spectres pour plusieurs orientations de l'analyseur et l'étude se limite aux anisotropies linéaires. Dans l'objectif de sonder des anisotropies circulaires, il faut pouvoir exciter les nano-objets par de la lumière polarisée circulairement gauche et droite. Pour cela, il est possible d'utiliser par exemple des lames à retard quart d'onde qui permettent de générer des polarisations circulaires à partir de polarisations rectilignes [56, 57]. Cependant, cette deuxième méthode se limite elle aussi à un seul type d'anisotropies, les anisotropies circulaires.

L'utilisation d'un modulateur photoélastique (PEM en anglais) permet de ne pas se limiter à un seul type d'anisotropie. Cet appareil utilise en effet les propriétés photoélastiques<sup>1</sup> de la silice fondue pour convertir une polarisation linéaire en une onde lumineuse oscillant entre des états de polarisation circulaires et linéaires [118-120]. La modulation de la polarisation à haute fréquence (10 – 100kHz) permet d'augmenter le rapport signal sur bruit. Cet appareil a également l'avantage d'offrir une grande adaptabilité : il peut travailler sur une large gamme spectrale, typiquement du proche ultraviolet jusqu'à l'infrarouge, tout en se comportant comme une lame de phase à retard adaptable. Bien qu'utilisé surtout en chimie à ses débuts, cet appareil permet aussi d'atteindre des hautes sensibilités sur des échantillons nano-structurés [121].

### 2.2.1 Principe de la modulation de polarisation

Un modulateur photoélastique est composé d'une lame optiquement transparente et photoélastique en contact avec un transducteur. Ce dernier convertit une tension électrique en contrainte mécanique qui se propage dans la lame. Cela entraîne donc une modification des indices de réfraction de la lame entre deux directions privilégiées que l'on appelle axe lent et axe rapide : la lame devient biréfringente. Cet effet est proportionnel à la contrainte, le retard entre les deux composantes de l'onde lumineuse peut donc être ajusté en modifiant l'amplitude de la contrainte. La contrainte appliquée par le transducteur n'est pas statique : celle-ci est modulée à une fréquence  $f_{PEM}$  de 50 kHz.

---

1. La photoélasticité est la propriété de certains matériaux de présenter de la biréfringence lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Plus la contrainte est importante, plus la biréfringence est forte.

Le retard de phase induit entre les deux axes lent et rapide de la lame peut s'écrire :

$$\phi(t) = \phi_0 \sin(\omega t) \quad (2.6)$$

où  $\phi_0$  est l'amplitude du déphasage, qui peut être choisie, et où  $\omega$  est la fréquence propre du PEM.

Le PEM se comporte comme une lame de phase dont le retard varie au cours du temps. Sa matrice de Jones peut s'écrire :

$$M_{PEM} = \begin{pmatrix} e^{i\phi(t)/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi(t)/2} \end{pmatrix}_{\hat{H}, \hat{V}} \quad (2.7)$$

dans le cas d'un PEM idéal<sup>2</sup>. La matrice est exprimée dans le référentiel propre du PEM qui définit alors les axes du laboratoire  $\hat{H}$  et  $\hat{V}$ . Si une lumière polarisée linéairement à 45° passe à travers le PEM, la polarisation transmise s'écrit dans le formalisme de Jones :

$$\vec{J} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\phi(t)/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi(t)/2} \end{pmatrix}_{\hat{H}, \hat{V}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}_{\hat{H}, \hat{V}} \quad (2.8)$$

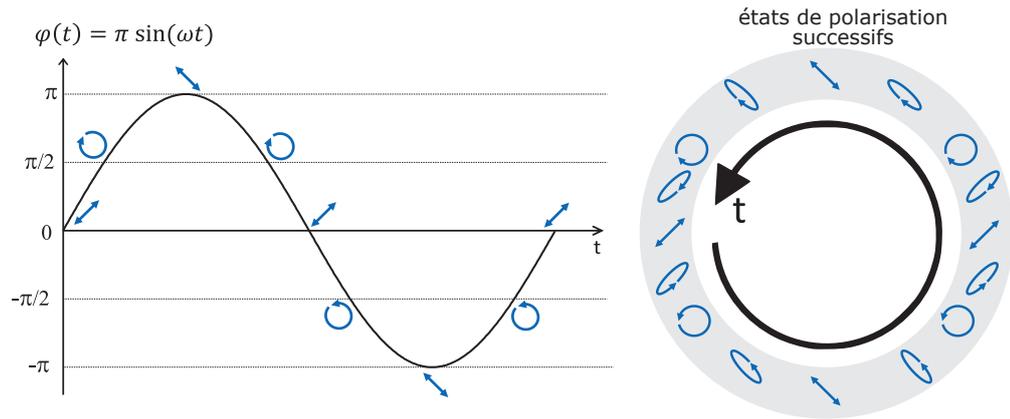
$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{i\phi(t)} \end{pmatrix}_{\hat{H}, \hat{V}} \quad (2.9)$$

Ainsi, la polarisation transmise varie au cours du temps en passant continûment par les états schématisés sur la figure 2.6 pour un retard demandé  $\phi_0 = \pi$ . Il est possible d'obtenir une lumière polarisée linéairement ou circulairement et cette configuration permet donc *a priori* l'étude d'anisotropies linéaires comme circulaires.

Nous avons choisi de travailler avec un PEM (Hinds PEM 100 I/FS50) pouvant fonctionner de 190 nm à 2000 nm en adaptant le  $\phi_0$  demandé. En effet, le retard induit par la lame entre les deux composantes de la lumière étant *inversement* proportionnel à la longueur d'onde<sup>3</sup>, un retard très important est plus accessible aux longueurs d'onde faibles. Globalement, il est possible d'obtenir sur tout le domaine du visible un retard entre les deux composantes de la lumière de  $0.15 \times \lambda$  jusqu'à  $0.85 \times \lambda$  (le retard est en *unité de longueur d'onde* pour plus de commodités). Par ailleurs, ce PEM accepte aussi un angle d'incidence très grand ( $\pm 20^\circ$ ).

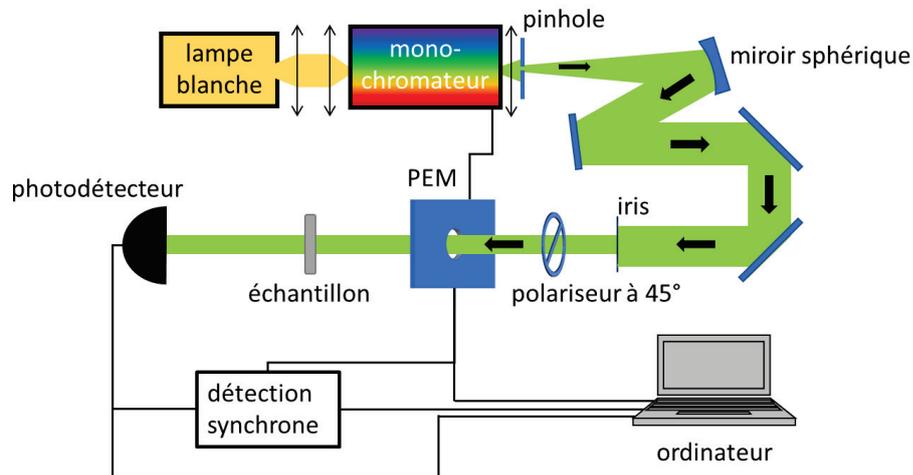
2. Une discussion sur les défauts inhérents au PEM peut être trouvée dans la section 2.3.2.

3. Le retard s'exprime effectivement comme :  $\phi = e\Delta n 2\pi/\lambda$  avec  $e$  l'épaisseur de la lame,  $\Delta n$  la différence d'indice entre les deux axes propres de la lame et  $\lambda$  la longueur d'onde de travail.



**Figure 2.6** – Polarisation transmises par le PEM pour une lumière incidente polarisée à  $45^\circ$  au cours d’une période de modulation avec un retard de consigne  $\phi_0 = \pi$ . On observe les deux états de polarisations circulaires pures et deux polarisations linéaires orthogonales l’une par rapport à l’autre. Le schéma de droite résume les états de polarisation successifs de l’onde transmise.

La figure 2.7 présente le montage optique le plus simple utilisant un PEM sur notre dispositif. Le monochromateur permet de sélectionner une longueur d’onde de travail et un montage d’optique permet de collimater le faisceau optique. Ensuite, le faisceau traverse un polariseur orienté à  $45^\circ$  des axes propres du PEM, le PEM et enfin l’échantillon.



**Figure 2.7** – Le montage « type » pour des expériences utilisant un PEM pour sonder des anisotropies linéaire et circulaire. Pour obtenir les conditions de polarisation idéales, il est nécessaire que la lumière incidente soit totalement polarisée à  $45^\circ$  dans le référentiel du PEM, d’où l’ajout d’un polariseur à  $45^\circ$ .

Nous venons de montrer qu'après le PEM, la polarisation de la lumière varie avec le temps. Cette modulation n'est pas harmonique pour toutes les polarisations. En particulier, on remarque sur la figure 2.6 qu'au cours du temps, on passe d'une polarisation  $45^\circ$  à  $-45^\circ$  à une fréquence  $2f_{PEM}$  alors que la modulation entre les états circulaire gauche et circulaire droite est à la fréquence  $f_{PEM}$ . Nous allons voir comment il est possible d'utiliser les signaux modulés à  $f_{PEM}$  et  $2f_{PEM}$  pour déterminer l'anisotropie d'un échantillon.

Dans un premier temps, nous considérons un échantillon dont la matrice effective peut se mettre sous la forme de celle d'une anisotropie quelconque dans le référentiel du laboratoire  $(\hat{H}, \hat{V})$ . Celle-ci s'écrit :

$$\mathbf{M}_{aq} = \frac{1}{1 + a\bar{a}} \begin{pmatrix} \lambda_1 + a\bar{a}\lambda_2 & \bar{a}(\lambda_1 - \lambda_2) \\ a(\lambda_1 - \lambda_2) & a\bar{a}\lambda_1 + \lambda_2 \end{pmatrix}_{\hat{H}, \hat{V}} \quad (2.10)$$

Le paramètre  $a$  renseigne sur l'ellipticité de la base de l'anisotropie quelconque ( $\bar{a}$  marque le conjugué de ce complexe) et il est défini comme  $a = r_a e^{i\phi_a}$ . D'autre part,  $\lambda_j$  caractérise l'impact de l'anisotropie sur la lumière transmise. Il est défini par  $\lambda_j = A_j e^{ik_j}$ , où  $A_j$  désigne l'absorption<sup>4</sup>, et  $k_j$  l'effet sur la phase de l'onde.

L'intensité transmise par l'ensemble {polariseur-PEM-échantillon} peut se calculer en utilisant le formalisme de Jones, en veillant à l'ordre des éléments :

$$\begin{aligned} \vec{J}_{out} &= \mathbf{M}_{aq} \mathbf{M}_{PEM} \vec{J}_{45} \\ I_{aq}(\phi(t)) &= r_a \frac{(A_1^2 - A_2^2)}{(1+r_a^2)} \left( \cos(\phi(t)) \cos(\phi_a) - \sin(\phi(t)) \sin(\phi_a) \right) + \frac{A_1^2 + A_2^2}{2} \end{aligned} \quad (2.11)$$

L'intensité ainsi calculée présente deux termes dépendant de  $\phi(t)$  : un en  $\sin(\phi(t))$  et l'autre en  $\cos(\phi(t))$ , avec  $\phi(t) = \phi_0 \sin(2\pi f_{PEM}t)$ . Ces termes peuvent être développés en fonctions de Bessel de première espèce  $J_0$ ,  $J_1$  et  $J_2$ , ce qui donne au premier ordre :

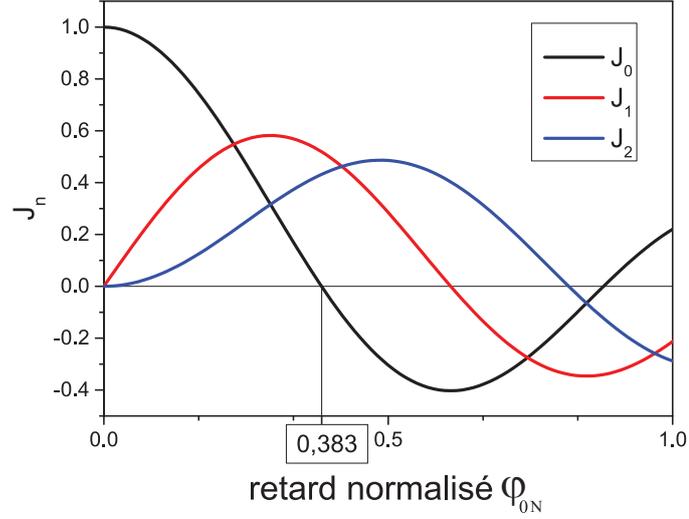
$$\begin{cases} \cos(\phi_0 \sin(2\pi f_{PEM}t)) &= J_0(\phi_0) + 2J_2(\phi_0) \cos(4\pi f_{PEM}t) + \dots \\ \sin(\phi_0 \sin(2\pi f_{PEM}t)) &= 2J_1(\phi_0) \sin(2\pi f_{PEM}t) + \dots \end{cases} \quad (2.12)$$

Les fonctions de Bessel sont données sur la figure 2.8.

L'intensité transmise peut alors, comme pour la SMS, se décomposer en une première composante continue (ne dépendant pas de  $f_{PEM}$ ), une composante en  $\sin(2\pi f_{PEM})$ ,

---

4. L'absorption peut aussi s'écrire  $A_j = e^{-\alpha_j}$  comme vu dans la partie 1.5, mais ici pour faciliter la lecture, on garde la notation simplifiée  $A_j$ .



**Figure 2.8** – Les trois premières fonctions de Bessel de première espèce en fonction du paramètre  $\phi_0$  normalisé par  $2\pi$ . La fonction  $J_0$  s’annule pour  $\phi_0 = 0.383$ .

et enfin une troisième composante proportionnelle à  $\cos(4\pi f_{PEM})$ . L’intensité transmise peut être réécrite comme étant la somme de ces trois composantes :  $I = I^{DC} + I^{1f} + I^{2f}$  où :

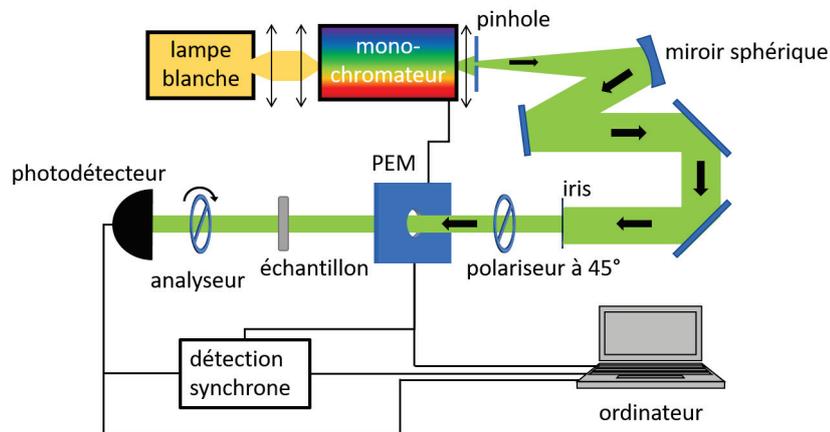
$$\left\{ \begin{array}{l} I^{2f} = \frac{r_a(A_1^2 - A_2^2)}{1 + r_a^2} 2J_2(\phi_0) \cos(\phi_a) \cos(4\pi f_{PEM}t) \\ I^{1f} = -\frac{r_a(A_1^2 - A_2^2)}{1 + r_a^2} 2J_1(\phi_0) \sin(\phi_a) \sin(2\pi f_{PEM}t) \\ I^{DC} = \frac{r_a(A_1^2 - A_2^2)}{1 + r_a^2} J_0(\phi_0) \cos(\phi_a) + \frac{A_1^2 + A_2^2}{2} \end{array} \right. \quad (2.13)$$

L’intensité modulée à  $1f$  est proportionnelle à  $\sin(\phi_a)$  tandis que l’intensité à  $2f$  est proportionnelle à  $\cos(\phi_a)$ . Cette propriété permet de déterminer si l’échantillon présente une anisotropie linéaire ou circulaire. En effet, dans le cas d’une anisotropie présentant du dichroïsme purement linéaire,  $\phi_a = 0$  donc le terme à  $1f$  s’annule de lui-même. A l’inverse, une anisotropie purement circulaire implique que  $\phi_a = \pi/2$ , et donc que le terme à  $2f$  s’annule. Ainsi, réaliser deux spectres de transmission de l’échantillon en utilisant la détection synchrone à la première puis deuxième harmonique permet de déduire rapidement l’information de la présence de dichroïsme linéaire ou circulaire.

De telles mesures d’intensité fournissent des informations sur le dichroïsme ( $A_1^2 - A_2^2$ ) mais aucune sur la biréfringence. Nous allons voir dans la suite comment il est possible d’aller plus loin dans la caractérisation des anisotropies de l’échantillon.

## 2.2.2 Détermination des paramètres d'anisotropie

Le développement mis en œuvre pour obtenir plus d'informations à partir de ce système a consisté en l'ajout d'un analyseur derrière l'échantillon. Il fait alors office de projecteur selon son orientation. A partir de 8 spectres pour 4 orientations différentes, il est possible d'isoler les différentes composantes linéaires et circulaires éventuellement présentes, et d'avoir une mesure indirecte de la phase par des spectres d'extinction. Les 4 orientations de l'analyseur sont  $-45^\circ, 0^\circ, 45^\circ$  et  $90^\circ$ . Le montage optique est le même auquel un analyseur est ajouté :



**Figure 2.9** – Le dispositif expérimental après l'ajout d'un analyseur derrière l'échantillon. Il faut désormais réaliser 4 spectres par mesure : à  $-45^\circ, 0^\circ, 45^\circ$  et  $90^\circ$ .

En utilisant un analyseur, les intensités mesurées permettent d'isoler les différents termes définissant l'anisotropie. Dans le cas de l'anisotropie quelconque, les expressions sont assez lourdes. Nous avons choisi d'utiliser des modèles plus simples reposant sur la combinaison d'une anisotropie linéaire et d'une anisotropie circulaire. En effet, les échantillons étudiés présentent principalement des anisotropies circulaires ou linéaires. De plus, notre montage expérimental n'étant pas parfait, nous avons décidé d'associer à cette anisotropie (que l'on cherche à isoler) une anisotropie linéaire résultant des défauts intrinsèques au montage. Les signaux enregistrés sont donc réalisés avec 4 orientations différentes de l'analyseur. Nous montrons dans la suite de la section comment il est possible d'extraire les constantes caractérisant l'anisotropie étudiée à partir de ces signaux.

Pour cela, nous avons utilisé plusieurs modèles pour les échantillons utilisés, suivant les effets attendus. Plus le modèle utilisé est raffiné (prenant en compte plus de paramètres), plus les calculs paraîtront lourds. Le modèle que nous utilisons ici est basé sur une

## Introduction

---

anisotropie linéaire (AL) et une anisotropie circulaire (AC). Ce modèle appelé ALAC est utilisé plusieurs fois au cours de la thèse (en particulier dans le chapitre 4). Les autres modèles utilisés (tels que l'anisotropie linéaire seule ou l'anisotropie circulaire) sont traités de manière similaire et présentés succinctement en annexe B.

Le choix de modéliser un système par une AL suivie d'une AC permet de tenir compte de plusieurs combinaisons d'anisotropies, de manière effective. En effet, deux anisotropies linéaires successives sondées par le dispositif de modulation de polarisation génèrent un signal à la fréquence  $1f_{PEM}$  équivalent à celui généré par un dichroïsme circulaire. Le choix du modèle d'anisotropie circulaire seule pour analyser de tels signaux entraîne l'analyse de la combinaison d'AL en une anisotropie circulaire. Il est donc important de choisir avec précaution le modèle pour analyser les signaux. Utiliser le modèle d'une AL suivie d'une AC permet de différencier les effets d'une combinaison d'anisotropies linéaires de ceux induits par une anisotropie circulaire. D'autre part, deux anisotropies circulaires successives se comportent comme une seule anisotropie circulaire (les dichroïsmes circulaires de chacune s'additionnent, comme leur pouvoir rotatoire). Ainsi, ce modèle permet de décrire de manière effective de nombreuses combinaisons d'anisotropies linéaires et circulaires.

Nous considérons donc qu'entre le PEM et l'analyseur se trouve une anisotropie linéaire orientée selon l'angle  $q$  dans le référentiel du PEM (matrice notée  $M_{AL}$ ) suivie d'une anisotropie circulaire ( $M_{AC}$ ). Le vecteur de Jones caractérisant l'état de polarisation de l'onde transmise par le système s'écrit :

$$\vec{J}_{out}^\theta = \mathbf{pol}(\theta) M_{AC} \mathbf{R}(q) M_{AL} \mathbf{R}(-q) M_{PEM} \vec{J}_{45} \quad (2.14)$$

où la matrice  $\mathbf{R}$  correspond à la matrice de rotation et  $\mathbf{pol}(\theta)$  correspond à la matrice de l'analyseur orienté selon l'angle  $\theta$ . Toutes les matrices sont données ici dans le référentiel du PEM, équivalent à la base  $\hat{H}, \hat{V}$  du laboratoire.

L'intensité lumineuse transmise peut alors être calculée en fonction des paramètres d'anisotropie pour les 4 orientations de l'analyseur. L'anisotropie linéaire se décrit par trois paramètres :  $q$ , son orientation,  $\Delta$  la biréfringence linéaire et  $\alpha_l$  le dichroïsme linéaire. L'anisotropie circulaire est définie par deux paramètres seulement : la biréfringence circulaire  $\theta_k$  et  $\alpha_c$  le dichroïsme circulaire. Ces grandeurs étant typiquement petites devant 1, un développement limité à l'ordre deux permet d'écrire l'intensité lumineuse transmise pour chaque orientation de l'analyseur ainsi :

$$\begin{aligned} I_{ALAC}(\theta = -45) = \frac{A_H^2 A_G^2}{2} & [\cos(\phi) (-\cos(2\theta_k) - \alpha_c \Delta \cos(2q) - \alpha_l \sin(2q)) \\ & + \sin(\phi) (-\Delta \cos(2\theta_k + 2q) + \alpha_c) \\ & + \alpha_l \sin(2\theta_k + 2q) + 1] \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned}
 I_{ALAC}(\theta = 0) = \frac{-A_H^2 A_G^2}{2} & [\cos(\phi) (\sin(2\theta_k) + \alpha_c \Delta \cos(2q) + \alpha_l \sin(2q)) \\
 & + \sin(\phi) (\Delta \sin(2\theta_k + 2q) - \alpha_c) \\
 & + \alpha_l \cos(2\theta_k + 2q) - 1] \tag{2.16}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_{ALAC}(\theta = 45) = \frac{A_H^2 A_G^2}{2} & [\cos(\phi) (\cos(2\theta_k) - \alpha_c \Delta \cos(2q) - \alpha_l \sin(2q)) \\
 & + \sin(\phi) (\Delta \cos(2\theta_k + 2q) + \alpha_c) \\
 & - \alpha_l \sin(2\theta_k + 2q) + 1] \tag{2.17}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_{ALAC}(\theta = 90) = \frac{A_H^2 A_G^2}{2} & [\cos(\phi) (\sin(2\theta_k) - \Delta \alpha_c \cos(2q) - \alpha_l \sin(2q)) \\
 & + \sin(\phi) (\alpha_c + \Delta \sin(2(\theta_k + q))) \\
 & + \alpha_l \cos(2(\theta_k + q)) + 1] \tag{2.18}
 \end{aligned}$$

Les termes  $A_H^2$  et  $A_G^2$  sont une conséquence de la présence explicite des dichroïsmes  $\alpha_l$  et  $\alpha_c$ . En effet, ces termes ont pour expressions :  $A_V^2 = A_H^2 e^{2\alpha_l}$  et  $A_D^2 = A_G^2 e^{2\alpha_c}$  développées au premier ordre puisque  $\alpha_l \ll 1$  et  $\alpha_c \ll 1$  :

$$A_V^2 = A_H^2 e^{2\alpha_l} \simeq A_H^2 (1 + 2\alpha_l) \tag{2.19}$$

$$A_D^2 = A_G^2 e^{2\alpha_c} \simeq A_G^2 (1 + 2\alpha_c) \tag{2.20}$$

Après développement des termes  $\sin(\phi)$  et  $\cos(\phi)$  en fonctions de Bessel de première espèce, on peut isoler les termes en 3 catégories : les termes à  $2f$ , ceux à  $1f$  et ceux ne dépendant pas de  $f$  ( $DC$ ). Le DC dépend de  $J_0$  et en fixant la valeur du retard demandé à  $\phi_0 = 0.383$  la condition  $J_0(\phi_0) = 0$  est obtenue et permet de retrouver un DC constant. Pour cette valeur de  $\phi_0$ , les fonctions  $J_1$  et  $J_2$  sont assez proches de leur maxima (voir figure 2.8), ce qui permet d'optimiser le signal aux deux harmoniques tout en supprimant la composante supplémentaire au DC. La condition  $J_0(\phi_0) = 0$  a été prise en compte dans le développement. On obtient alors un tableau comme suit qui présente les différentes composantes du signal transmis en fonction de la fréquence et de l'orientation  $\theta$  de l'analyseur.

$\theta$	X1f	X2f	DC
$-45^\circ$	$-A_H^2 A_G^2 J_1(\phi_0) [\Delta \cos(2\theta_k + 2q) - \alpha_c]$	$-A_H^2 A_G^2 J_2(\phi_0) [\cos(2\theta_k) + \alpha_c \Delta \cos(2q) + \alpha_l \sin(2q)]$	$\frac{A_H^2 A_G^2}{2} [\alpha_l \sin(2\theta_k + 2q) + 1]$
$0^\circ$	$-A_H^2 A_G^2 J_1(\phi_0) [\Delta \sin(2\theta_k + 2q) - \alpha_c]$	$-A_H^2 A_G^2 J_2(\phi_0) [\sin(2\theta_k) + \alpha_c \Delta \cos(2q) + \alpha_l \sin(2q)]$	$\frac{A_H^2 A_G^2}{2} [-\alpha_l \cos(2\theta_k + 2q) + 1]$
$45^\circ$	$A_H^2 A_G^2 J_1(\phi_0) [\Delta \cos(2\theta_k + 2q) + \alpha_c]$	$A_H^2 A_G^2 J_2(\phi_0) [\cos(2\theta_k) - \alpha_c \Delta \cos(2q) - \alpha_l \sin(2q)]$	$\frac{A_H^2 A_G^2}{2} [-\alpha_l \sin(2\theta_k + 2q) + 1]$
$90^\circ$	$A_H^2 A_G^2 J_1(\phi_0) [\Delta \sin(2\theta_k + 2q) + \alpha_c]$	$A_H^2 A_G^2 J_2(\phi_0) [\sin(2\theta_k) - \alpha_c \Delta \cos(2q) - \alpha_l \sin(2q)]$	$\frac{A_H^2 A_G^2}{2} [\alpha_l \cos(2\theta_k + 2q) + 1]$

Les paramètres caractéristiques des anisotropies peuvent alors être extraits :

$$\theta_k = \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{X_{90}^{2f} - X_0^{2f}}{X_{45}^{2f} - X_{-45}^{2f}} \right) \quad (2.21)$$

$$\Delta = \frac{\left( (X_{45}^{1f} - X_{-45}^{1f})^2 + (X_{90}^{1f} - X_0^{1f})^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{J_1(\phi_0)(DC_{-45} + DC_0 + DC_{45} + DC_{90})} \quad (2.22)$$

$$q = \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{X_{90}^{1f} - X_0^{1f}}{X_{45}^{1f} - X_{-45}^{1f}} \right) - \theta_k \quad (2.23)$$

$$\alpha_c = \frac{X_{45}^{1f} + X_{-45}^{1f} + X_{90}^{1f} + X_0^{1f}}{2 J_1(\phi_0)(DC_{-45} + DC_0 + DC_{45} + DC_{90})} \quad (2.24)$$

$$\alpha_l = - \left( \frac{X_{90}^{2f} + X_0^{2f}}{J_2(\phi_0)(DC_{-45} + DC_0 + DC_{45} + DC_{90})} + \alpha_c \Delta \cos(2q) \right) / \sin(2q) \quad (2.25)$$

Nous soulignons que cette méthode de calcul des paramètres d'anisotropies permet de mesurer les deux types de dichroïsme mais aussi les deux types de biréfringence, c'est-à-dire des effets de phase à partir de mesures de l'intensité lumineuse.

Cette méthode de calcul présente cependant deux limitations. Tout d'abord, elle permet d'accéder seulement à la valeur absolue de la biréfringence linéaire ( $\Delta$ ) alors qu'il s'agit d'une quantité signée. D'autre part, le calcul des paramètres nécessite des divisions par des signaux expérimentaux pouvant ponctuellement prendre des valeurs proches de 0. Aussi, des divergences ponctuelles observées pour un paramètre d'anisotropie peuvent être la conséquence de ces divisions.

Ces calculs, comme l'ensemble des protocoles utilisés dans cette thèse ont été réalisés avec le logiciel de calcul formel Maxima, puis écrit dans des codes en Python, permettant le traitement des données de manière plus efficace et plus sûre que par des manipulations manuelles dans un logiciel d'analyses de données.

Le dispositif {PEM+analyseur} doit donc permettre de réaliser des mesures de biréfringence et de dichroïsme. La partie suivante a pour but de caractériser ce montage et d'en estimer les performances.

### 2.3 Modulation de polarisation : Premiers tests

Les premières expériences réalisées avec ce dispositif portent sur des échantillons macroscopiques présentant une anisotropie circulaire : solution sucrée dans une cuve pour le pouvoir rotatoire et film continu de molécules chirales en solution pour mesurer du dichroïsme circulaire. Ces deux premiers tests ont permis de valider la faisabilité de telles mesures avec ce dispositif expérimental. Dans un second temps, on s'est intéressé aux défauts provenant du PEM lui-même ainsi qu'à ceux de l'ensemble du dispositif expérimental (objectifs, polariseurs, PEM).

#### 2.3.1 Pouvoir rotatoire et dichroïsme circulaire mesurés sur des échantillons types

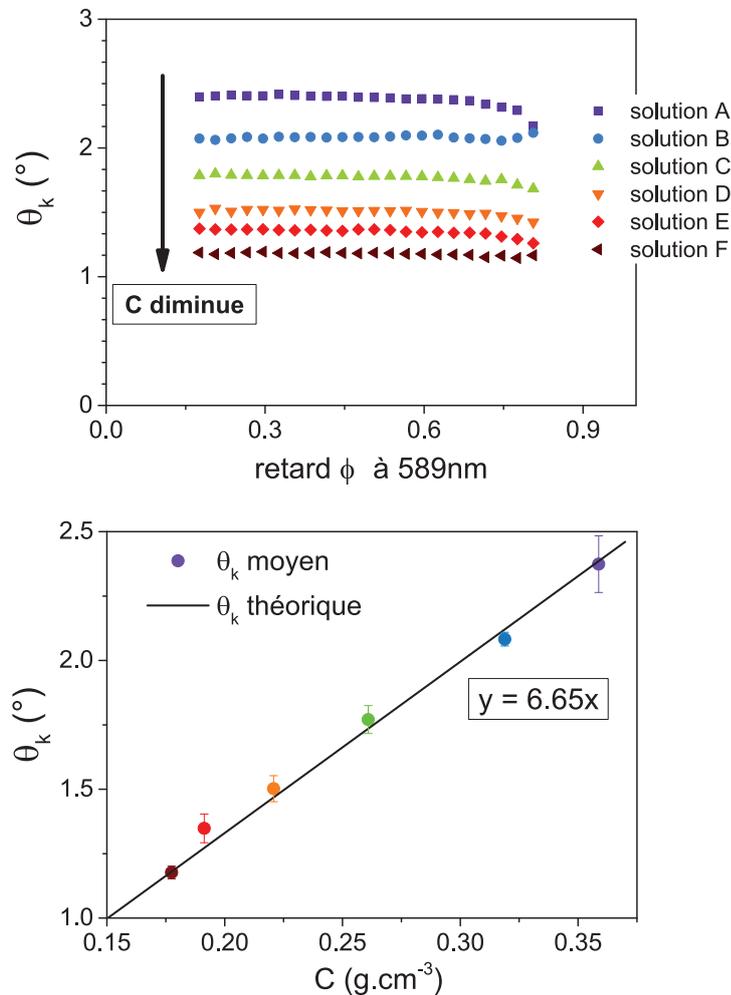
Pour tester notre montage expérimental, nous avons réalisé des essais d'abord en propagation libre, sans les objectifs, sur des milieux biréfringents connus. Puis dans un second temps, nous avons caractérisé le montage avec les objectifs, sur des échantillons beaucoup plus minces où les effets attendus sont bien plus faibles.

##### ■ Mesures de pouvoir rotatoire

Pour réaliser les premières mesures de pouvoir rotatoire, nous avons choisi d'utiliser des solutions de différentes concentrations de l'énantiomère D du saccharose. En effet, ce sucre est une molécule chirale très répandue. Il est principalement utilisé sous sa forme dextrogyre, la molécule de D-saccharose étant le constituant principal de notre sucre de table. Son pouvoir rotatoire à 20°C et 589 nm (la raie D du sodium) est de  $[\alpha]_D^{20} = 66.5^\circ \text{ dm g}^{-1} \text{ cm}^3$  [122], ce qui signifie qu'une onde polarisée linéairement selon 0° est polarisée à 66.5° après avoir traversé 10 cm de solution de saccharose concentrée à 1 g cm<sup>-3</sup>. Le pouvoir rotatoire est donc lié à la concentration en molécules chirales et, plus celle-ci augmente, plus le pouvoir rotatoire augmente.

La cuve qui contient la solution est faite de quartz synthétique garantissant une haute transmission et un pouvoir rotatoire intrinsèque inférieur à 0.01°. Elle présente une épaisseur traversée de 10 mm (cuve Hellma 111-QS). Pour mesurer le pouvoir rotatoire du D-saccharose, la cuve est placée le long du trajet optique entre le PEM et l'analyseur, comme représenté sur la figure 2.9. La valeur de référence du pouvoir rotatoire est donnée à une longueur d'onde fixe, 589 nm, alors pour sonder cette quantité l'intensité est mesurée en faisant varier le retard et non la longueur d'onde. L'intensité

transmise à 589 nm est mesurée pour les 4 orientations de l'analyseur pour plus de 20 valeurs de retard différentes. Le pouvoir rotatoire en fonction du retard est ensuite calculé en utilisant le protocole correspondant à une anisotropie circulaire (AC) présenté en annexe B.



**Figure 2.10** – Mesures du pouvoir rotatoire  $\theta_k$  pour différentes concentrations  $C$  de D-saccharose. En haut, le pouvoir rotatoire mesuré à 589 nm en fonction du retard du PEM. Il diminue quand la concentration baisse. En-dessous, la comparaison entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales moyennées (les barres d'erreur correspondent aux écart-types).

Les résultats pour les différentes solutions sont présentés sur la figure 2.10. Le calcul du  $\theta_k$  moyen pour chacune des solutions permet d'observer l'évolution en fonction de la concentration et de la comparer aux valeurs obtenues en utilisant la valeur de référence

du pouvoir rotatoire du D-saccharose ( $[\alpha]_D^{20} = 66.5^\circ \text{ dm g}^{-1} \text{ cm}^3$ ), comme présenté sur la figure 2.10. Par ajustement linéaire, nous obtenons un coefficient de proportionnalité égal à  $66.2 \pm 0.6^\circ \text{ dm g}^{-1} \text{ cm}^3$ . Le bon accord entre les prédictions et nos mesures permet de valider la capacité de cette nouvelle méthode à mesurer du pouvoir rotatoire sur un système macroscopique.

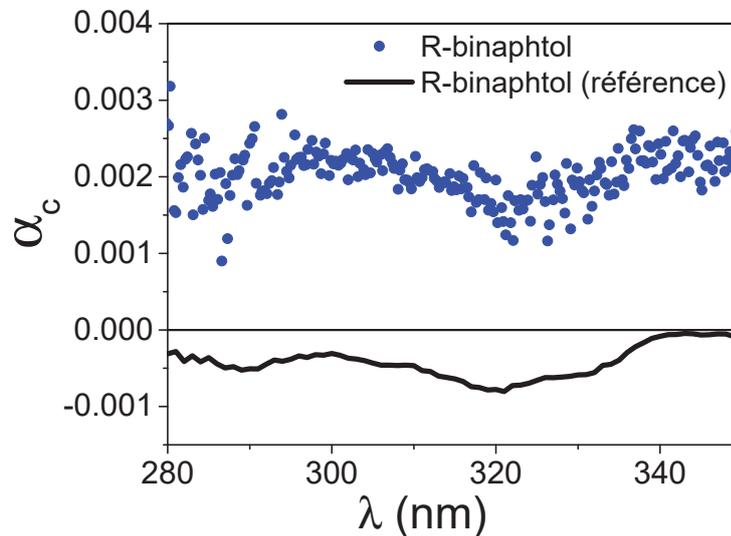
### ■ Mesures de dichroïsme circulaire

Pour tester le dichroïsme circulaire (CD), nous avons choisi d'étudier une solution de binaphthol de l'énantiomère R dilué dans un polymère achiral. La molécule chirale de binaphthol présente une réponse chirale dans le proche ultra-violet, typiquement entre 250 nm et 350 nm. Puisque le CD varie avec la longueur d'onde, les spectres sont réalisés en fonction de la longueur d'onde avec un retard  $\phi_0 = 0.383$  fixé pour annuler la composante en  $J_0$  du DC. Nous avons déposé la solution entre deux lames de microscopes afin d'avoir une faible épaisseur de matière sondée : de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. L'objectif est de vérifier la sensibilité du dispositif à un *dichroïsme circulaire faible*.

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un projet à long terme en collaboration avec Safi Jradi du laboratoire L2n de Troyes. Le but est d'étudier des effets d'exaltation du CD de molécules chirales positionnées à proximité de structures plasmoniques grâce à la photo-polymérisation d'une solution de polymères dopée en molécules chirales. Cette expérience a permis de vérifier la stabilité de la réponse dichroïque des molécules dans la solution.

La figure 2.11 présente le dichroïsme circulaire  $\alpha_c$  mesuré sur cet échantillon. Une mesure du dichroïsme circulaire de la même solution a été réalisée par Bruno Baguenard sur un autre dispositif expérimental développé par l'équipe MNP du laboratoire en sondant une épaisseur de solution de 10 mm. Cette mesure sert de référence. Si l'allure du CD mesuré correspond à celle de référence, le signal obtenu sur notre dispositif expérimental présente un offset. Pour expliquer son origine, nous avons réalisé des spectres de blanc, c'est-à-dire des mesures similaires mais avec les deux lames sans le film de molécules chirales comme échantillon. Le CD ainsi obtenu est présenté en insert sur la figure 2.12. Cela permet de mettre en évidence un CD résiduel assez constant sur la gamme spectrale étudiée. Nous suggérons que ce CD a pour origine le PEM lui-même, qui présente aussi une biréfringence linéaire comme nous le verrons dans la prochaine partie. Pour s'affranchir du CD du dispositif expérimental, nous proposons de soustraire aux mesures sur l'échantillon celles correspondant au blanc. En effet, les calculs montrent que pour des anisotropies faibles leurs effets s'additionnent. Ainsi, la soustraction du blanc au spectre est présentée en vert sur la figure 2.11. La soustraction d'un blanc permet de retrouver

l'allure et l'ordre de grandeur attendus. Cette expérience permet également d'obtenir une idée de la sensibilité de notre dispositif expérimental, soit ici une sensibilité de l'ordre de  $10^{-3}$  pour le dichroïsme circulaire.

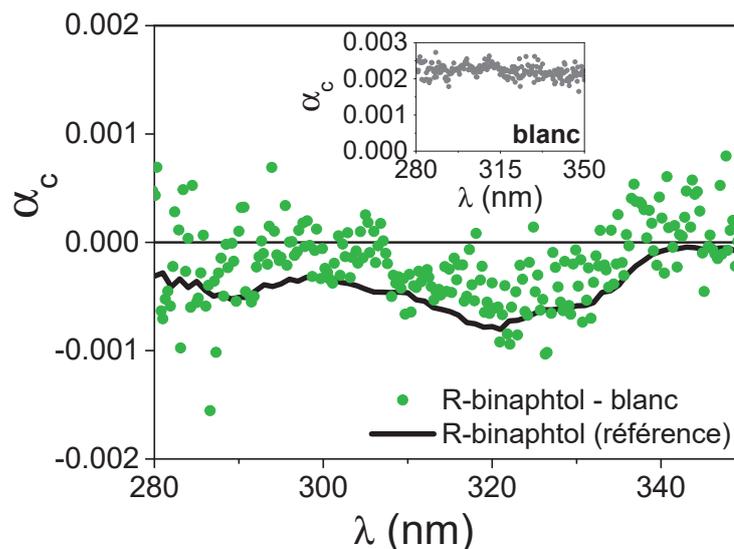


**Figure 2.11** – Mesures de dichroïsme circulaire. En bleu, le CD mesuré sur l'échantillon de R-binaphtol. On observe un pic autour de 320 nm. En trait noir, le CD de la même solution dans une cuve d'optique et mesuré sur un dispositif expérimental de référence.

Ainsi, ces deux premiers tests ont permis de démontrer que ce nouveau dispositif expérimental permet effectivement des mesures de pouvoir rotatoire jusqu'à *au moins*  $1^\circ$  et qu'il permet aussi de mesurer du dichroïsme circulaire, à la condition de soustraire les anisotropies résiduelles intrinsèques au dispositif expérimental. Il est donc primordial de tester et quantifier celles-ci et c'est l'objet de la prochaine partie.

### 2.3.2 Anisotropies résiduelles : défauts du dispositif

Il existe dans la littérature plusieurs articles traitant des défauts parasites intrinsèques aux PEM [123-125]. Ces articles font tous état d'une biréfringence linéaire statique résiduelle à laquelle certains ajoutent un dichroïsme circulaire. Il est donc nécessaire d'étudier notre matériel expérimental sans échantillon et nous avons sondé l'ensemble du dispositif expérimental dans ce but.



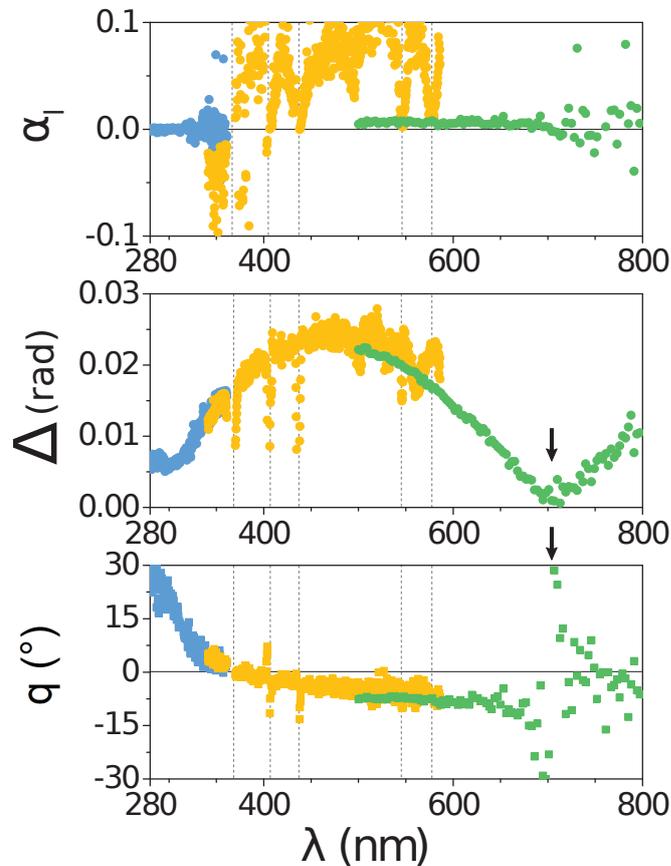
**Figure 2.12** – En points verts, le CD mesuré sur l'échantillon de R-binaphthol après avoir soustrait le CD résiduel (blanc). En trait continu noir, le CD de la même solution servant de référence. On retrouve le bon accord spectral du pic principal et maintenant l'ordre de grandeur mesuré est le bon. En insert, un blanc mesure le CD provenant d'autre(s) source(s) que les molécules de R-binaphthol.

En effet dans notre dispositif expérimental, le faisceau traverse le PEM et est ensuite focalisé entre deux objectifs avant d'être envoyé sur le détecteur à travers un analyseur. Tous ces différents éléments sont susceptibles d'apporter des défauts supplémentaires et il est donc nécessaire de caractériser l'ensemble du dispositif expérimental {polariseur-PEM-objectifs-analyseur} plutôt que le PEM seul. Pour ce faire, 4 spectres selon les 4 orientations de l'analyseur sont réalisés avec une lame de microscopie vierge comme échantillon. Pour caractériser les anisotropies résiduelles, le modèle AL-AC présenté précédemment 2.2.2 est choisi.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 2.13 et 2.15 pour les paramètres d'anisotropie linéaire et d'anisotropie circulaire respectivement.

Pour connaître les anisotropies résiduelles en fonction de la longueur d'onde sur une gamme assez large, les mesures ont été réalisées en 3 temps. Pour mesurer les défauts de 280 nm à 360 nm, la lampe à Hg-Xe a été utilisée avec le réseau du monochromateur adapté aux ultraviolets (blazé à 300 nm) tandis que pour le deuxième set c'est le réseau pour le visible (blazé à 500 nm) qui a servi. Enfin, le troisième set a été réalisé avec la lampe Xe et le réseau visible. Le changement de source a permis d'augmenter l'intensité lumineuse au-delà de 600 nm et d'augmenter le rapport signal sur bruit. On voit en effet que les mesures entre 340 nm et 590 nm (en jaune) présentent un bruit plus important

que les deux autres gammes.



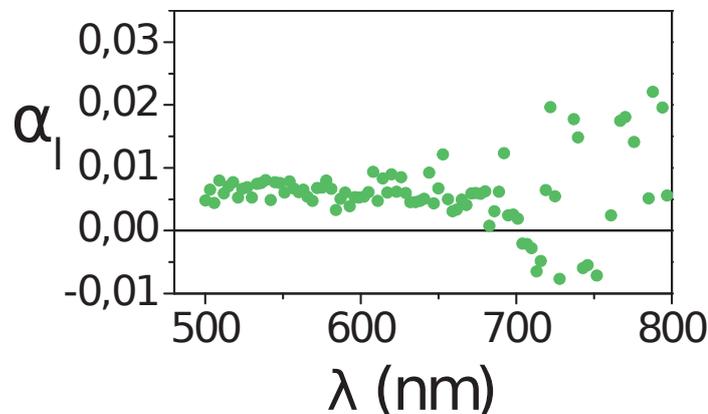
**Figure 2.13** – Caractéristiques de l’anisotropie linéaire résiduelle dans le dispositif expérimental. En haut, le dichroïsme linéaire pour les trois gammes de longueur d’onde. Au milieu, la biréfringence linéaire en radians pour les trois mêmes gammes. En bas, l’orientation de l’anisotropie linéaire (en degrés) par rapport à l’axe vertical du PEM. On observe une continuité des paramètres entre les trois sets de mesure, en particulier pour  $\Delta$  et  $q$ .

La présence de divergences autour de 365 nm, 405 nm, 436 nm, 546 nm et 579 nm doit être discutée. Ces divergences symbolisées par les lignes verticales pointillées sur la figure 2.13 viennent des raies du mercure qui sont présentes à ces longueurs d’onde [126]. Le niveau de signal DC augmente soudainement (jusqu’à un facteur 100) lors du changement de longueur d’onde et cette différence perturbe la détection synchrone qui perçoit une variation très rapide et l’interprète à tort comme du signal. Pour limiter ces artefacts, on peut éliminer les points correspondant aux intensités lumineuses les plus fortes. Ainsi, les spectres du set bleu ont été acquis avec un pas de 0.3 nm sauf autour de la raie du mercure à 313 nm autour de laquelle le dernier point est à 311.7 nm et le suivant à

315.3 nm. Faire cela permet de s'affranchir de divergences artificielles. Cependant, nous n'avons pas pu appliquer cette astuce pour le visible (en jaune) à cause de la densité de raies d'émission plus importante dans cette région. La lampe au xénon ne présente pas cet effet de raie car l'émission du plasma de xénon est assez continue sur la gamme étudiée. Les spectres d'émission des différentes sources lumineuses peuvent être retrouvés en annexe C où ils ont été mesurés sur notre dispositif expérimental (prise en compte des fonctions réponses de nos photodétecteurs).

Une autre divergence est observée autour de 700 nm (symbolisée par une flèche sur les données en vert). Cette fois son origine n'est pas liée à la source lumineuse : les signaux expérimentaux s'annulent à cette longueur d'onde et les divisions présentes dans les calculs permettant d'obtenir les paramètres créent cette divergence. Cette méthode de mesure par des calculs sur les données expérimentales est donc à manipuler avec certaines précautions.

Une fois les divergences et les variations du niveau de bruit diagnostiquées, on peut discuter des anisotropies résiduelles dans le dispositif expérimental. Ainsi, en ne tenant pas compte de la courbe jaune, le dichroïsme linéaire  $\alpha_l$  est assez constant avec la longueur d'onde, autour de 0.005. Cela signifie que le dispositif expérimental tend à absorber une polarisation linéaire et la polarisation orthogonale avec une différence de l'ordre de 5‰. Un zoom de cette zone est proposée en figure 2.14.

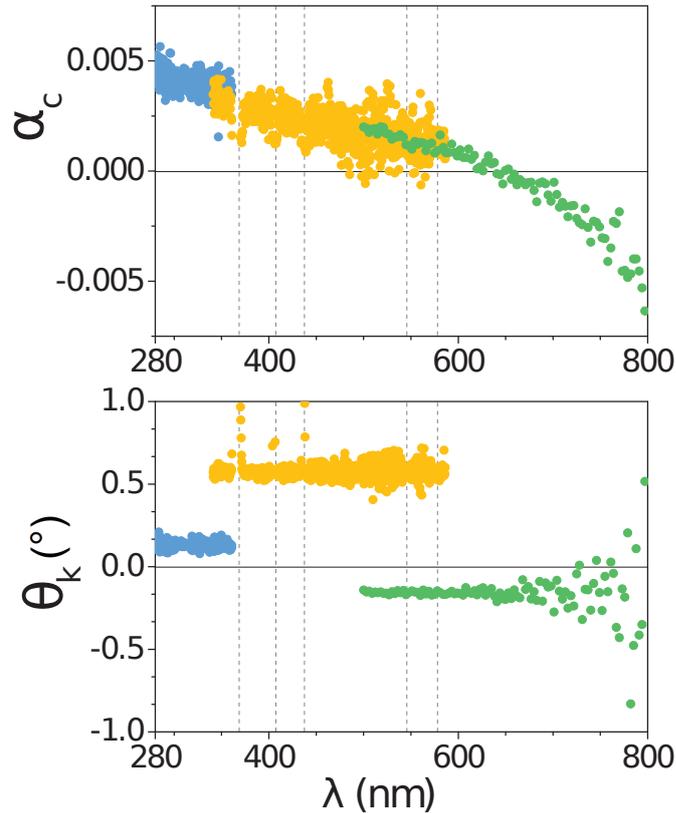


**Figure 2.14** – Dichroïsme linéaire sur la gamme spectrale de 480 nm-800 nm. On observe un dichroïsme linéaire plutôt constant autour de 0.005.

La biréfringence linéaire  $\Delta$  est non nulle sur l'ensemble de la gamme, excepté autour de 700 nm où on suppose qu'elle change de signe sans pouvoir l'observer à cause de la racine carrée présente dans l'équation B.16. Du proche UV au rouge, le même comportement continu en cloche est observé. La biréfringence linéaire varie de 0 radian à 0.025 radians

(soit moins de  $1.5^\circ$ ) en fonction de la longueur d'onde.

Enfin, l'orientation  $q$  de cette anisotropie linéaire semble beaucoup varier en fonction de  $\lambda$  : de  $+30^\circ$  à  $-10^\circ$ . Soulignons cependant que cette variation est très importante dans l'UV et plus faible sur l'ensemble du visible. Cette variation peut venir de la dépendance de l'indice de réfraction des différents éléments optiques à la longueur d'onde, les angles de réfraction variant en fonction de celle-ci.



**Figure 2.15** – Caractéristiques de l'anisotropie circulaire résiduelle dans le dispositif expérimental. En haut, le dichroïsme circulaire pour les trois gammes de longueur d'onde. En bas, le pouvoir rotatoire en degrés sur les trois mêmes gammes de longueur d'onde. On observe une continuité du CD entre les trois sets de mesure, à l'inverse du pouvoir rotatoire.

Les effets d'anisotropie circulaires sont présentés sur la figure 2.15. Le dichroïsme circulaire varie continûment de 208 nm à 800 nm, de  $+5 \times 10^{-3}$  à  $-5 \times 10^{-3}$ . Ce CD peut venir du cristal du PEM lui-même comme nous l'avons vu précédemment. Cette origine permet d'expliquer la forte variation spectrale observée puisque ce cristal est soumis à des contraintes de plus en plus importantes en fonction de la longueur d'onde, et ces contraintes peuvent accentuer le défaut à l'origine du  $\alpha_c$ . En comparaison, les structures

chiro-plasmoniques typiques de la littérature montrent un CD de l'ordre de  $10^{-2}$  [43] soit un CD supérieur à celui mesuré sur le dispositif sans échantillon, garantissant un seuil de sensibilité à cette propriété suffisamment bas.

Enfin, le pouvoir rotatoire résiduel montre une discontinuité entre les sets de mesures, contrairement aux quatre autres paramètres. Cela s'explique par la grande sensibilité de ce paramètre à l'orientation de l'analyseur par rapport au référentiel du PEM. Le développement dans le formalisme de Jones du cas où l'analyseur est sensiblement mal positionné dans le référentiel du PEM permet d'interpréter ces signaux. Pour l'analyseur orienté de  $i + A$  où  $i = \{0, +\pi/4, +\pi/2, -\pi/4\}$  et  $A \neq 0$  :

$$\left( \frac{X_{90}^{2f} - X_0^{2f}}{X_{45}^{2f} - X_{-45}^{2f}} \right) = \frac{\sin(2\theta_k - 2A)}{\cos(2\theta_k) \cos(2A)} \neq \tan(2\theta_k) \quad (2.26)$$

Ainsi, la quantité calculée n'est plus exactement le pouvoir rotatoire mais est entachée du désalignement de l'analyseur. Si  $A = 1^\circ$ , le pouvoir rotatoire est sous-évalué d'environ  $0.6^\circ$ . D'une expérience à l'autre la position de l'analyseur peut varier légèrement entraînant une discontinuité dans le pouvoir rotatoire mesuré, comme c'est le cas sur la figure 2.13. Il est donc important de mesurer les défauts du dispositif expérimental pour chaque série d'expériences afin de pouvoir soustraire les défauts résiduels les plus justes. Nous soulignons cependant que le pouvoir rotatoire du dispositif expérimental reste inférieur à  $1^\circ$  dès lors que l'analyseur est orienté méticuleusement, et que le dispositif conserve une bonne sensibilité aux variations relatives de cette quantité. Cette observation a aussi orienté le choix d'une monture de polariseur ayant une précision de  $5'$  d'angle et un moteur pas à pas précis afin de limiter cette source de défauts.

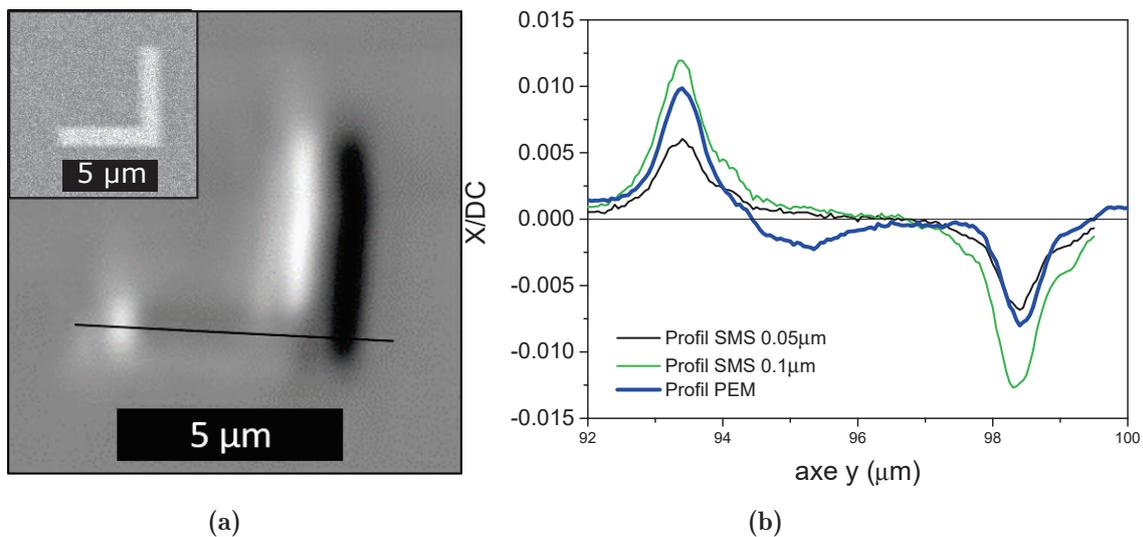
### ■ Modulation spatiale induite par le PEM

Les tests réalisés jusqu'ici portaient sur des structures continues. Avant d'aller plus loin, nous avons réalisé un dernier test préliminaire sur une nanostructure d'or de 30 nm d'épaisseur réalisée par lithographie. Elle est constituée de deux « traits » reliés à une extrémité et orientés à  $90^\circ$  l'un de l'autre. L'insert de la figure 2.16a montre une image de microscopie électronique à balayage de cet objet de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  et 35 nm d'épaisseur.

La figure 2.16a est une cartographie réalisée avec le PEM, sans analyseur. La structure a des bords réguliers et identiques à droite et à gauche. Aussi, le signal attendu est un signal homogène sur l'ensemble de la cartographie. Ce n'est pas ce qui est obtenu : nous observons un signal positif (respectivement négatif) sur le bord gauche (droit). Cet effet est dû à une modulation spatiale du faisceau optique induite par le fonctionnement du PEM. En effet, le PEM n'a pas des faces parfaitement parallèles afin d'éviter des effets de réflexions multiples en son sein. La variation d'indice inhérente à son fonctionnement

entraîne alors une variation de l'angle de transmission en sortie et donc une petite modulation spatiale du faisceau. Cet effet n'était pas perceptible sur les échantillons précédents du fait de leur continuité spatiale.

Afin de quantifier l'amplitude de modulation, la figure 2.16b présente la comparaison des profils d'intensité de cartographies réalisées en SMS à celle réalisée avec le PEM. La comparaison avec deux amplitudes de modulation différentes de la SMS permet de quantifier l'ordre de grandeur de la modulation spatiale induite par le PEM. On observe que le signal obtenu avec le PEM est compris entre les deux courbes obtenues par SMS, ce qui signifie que l'amplitude de modulation spatiale du faisceau induite par le PEM est comprise entre 50 nm et 100 nm. Pour comparaison, la SMS classique utilise une amplitude d'oscillation de 800 nm. Du fait de la faible amplitude de cette modulation parasite, il n'est pas toujours nécessaire de l'annuler : le signal artificiel généré reste très faible devant celui provenant d'échantillons à forte anisotropie comme des dimères de sphères. Cependant, lorsque les effets recherchés sont plus faibles, il peut être nécessaire de s'affranchir de cette modulation. Nous verrons dans le chapitre 4 que la solution que nous avons alors développée a été de déplacer le PEM derrière les objectifs et donc derrière l'échantillon.



**Figure 2.16** – A gauche, (a), cartographie d'une structure d'or réalisée à 543 nm. Le signal codé en nuance de gris est l'intensité transmise modulée par le PEM ( $X$ ) normalisée par l'intensité transmise totale ( $DC$ ), soit le  $X/DC$ . En insert, une image de microscopie électronique à balayage montre la même structure. A droite, (b), profil d'intensité du signal  $X/DC$  mesuré sur la cartographie de droite le long du trait noir, ainsi que deux profils obtenus sur des cartographies réalisées avec la SMS pour deux amplitudes de modulation différentes (50 nm et 100 nm).

### 2.4 Double modulation : spatiale et de polarisation

Nous avons pu caractériser les défauts du dispositif expérimental lui-même. Pour s'en affranchir et sonder l'anisotropie de nano-objets, deux stratégies sont possibles : (i) la soustraction *a posteriori* d'une référence aux signaux expérimentaux (comme pour le binaphthol) ou (ii) l'utilisation de la SMS couplée à la modulation de polarisation. En effet, dès lors que les défauts sont assez faibles (dichroïsmes petits devant l'unité), la modulation spatiale permet au premier ordre de s'affranchir des défauts du système et donc d'obtenir directement les signaux de dichroïsme du nano-objet.

Le dispositif expérimental développé permet la combinaison de la modulation en polarisation (MP) et de la modulation spatiale (MS). Cela est rendu possible par deux fréquences de modulation très différentes : 140 Hz pour la MS et 50 000 Hz pour la MP. Deux détections synchrones (DS) sont utilisées en cascade, chacune traitant le signal à la fréquence de l'une ou l'autre des modulations et uniquement à cette fréquence. Le signal du photomultiplicateur est envoyé après amplification dans la première détection synchrone qui démodule alors le signal à la fréquence de la MP (à  $1f$  ou à  $2f$ ), la plus haute fréquence. Le signal en sortie de cette DS, soit le signal de variation de la transmission en fonction de la polarisation est utilisé comme signal d'entrée pour la seconde DS. Celle-ci démodule le signal à la fréquence double de la MS ( $2f$ ), la fréquence la plus basse. Cette seconde étape permet d'éliminer les défauts du système qui peuvent entacher le signal de l'échantillon. Le signal en sortie est donc la variation de transmission induite par le nano-objet uniquement en fonction de la polarisation, en s'affranchissant directement des anisotropies liés au dispositif expérimental. L'utilisation des deux DS en cascade nécessite d'augmenter le temps d'acquisition des spectres d'un facteur 3 à 10 pour obtenir un niveau de signal suffisant.

Le dispositif expérimental permet donc trois types de mesures : (i) des mesures d'extinction de nanostructures uniques par la SMS seule, (ii) des mesures de variation d'extinction en fonction de la polarisation de la lumière grâce au PEM et (iii) des mesures combinant les deux modulations et permettant l'étude de la dépendance en polarisation de l'extinction de nano-objets individuels en s'affranchissant directement des défauts du dispositif expérimental. La différence entre les deux derniers points est la prise en compte des anisotropies résiduelles du dispositif observées dans la section 2.3.2. L'étude de l'extinction *via* la modulation en polarisation uniquement nécessite la mesure des anisotropies du dispositif (réalisation d'un *blanc*) pour pouvoir isoler *a posteriori* les composantes d'anisotropies propres à l'échantillon. L'utilisation des deux modulations (spatiale et de modulation) simultanément permet de s'affranchir expérimentalement et directement de ces défauts résiduels.

## 2.5 Conclusion

Ce chapitre a permis d'introduire le montage utilisé et les deux techniques expérimentales que sont la SMS et la modulation de polarisation. La première nous permet de réaliser des mesures de sections efficaces sur différents nano-objets. Ces sections efficaces peuvent être comparées aux calculs théoriques. La seconde nous permet d'étudier le caractère anisotrope de la réponse optique des nanoparticules et de sonder non seulement le dichroïsme mais aussi la biréfringence. En combinant ces deux techniques, on est alors capable de déterminer les anisotropies intrinsèques à la réponse des objets. L'idée de la double détection synchrone est que (i) la première DS mesure très rapidement ( $\tau \ll 1/f_{SMS}$ ) les effets liés à la polarisation, puis (ii) la modulation spatiale permet d'observer les variations de ces effets avec et sans particule.

Dans la suite, nous allons dans un premier temps confronter notre montage à l'étude d'un cas connu : le dimère de nanoparticules. Puis, dans le chapitre 4, nous explorerons les réponses anisotropes de différents objets tels que des gammadions ou des «  $\uparrow$  », deux structures présentant de l'anisotropie circulaire.



# 3

## Anisotropie linéaire : dimères de sphères d'or

### Sommaire :

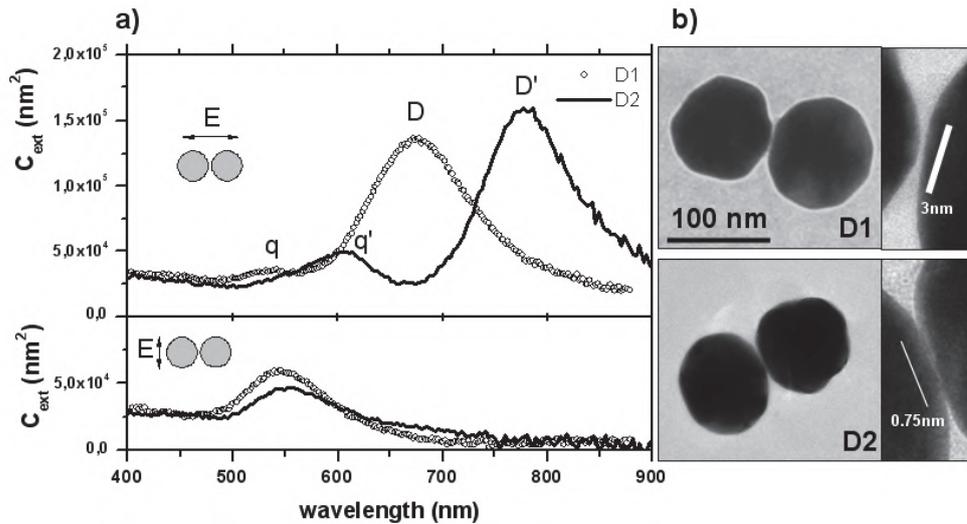
<b>3.1</b>	<b>Réalisation et caractérisation de l'échantillon . . . . .</b>	<b>100</b>
3.1.1	Préparation de l'échantillon . . . . .	100
3.1.2	Caractérisation par SMS . . . . .	101
<b>3.2</b>	<b>Études d'anisotropies par modulation de polarisation . . . . .</b>	<b>104</b>
3.2.1	Spectres bruts obtenus par SMS-PEM . . . . .	104
3.2.2	Etude de l'orientation des dimères . . . . .	106
3.2.3	Etude du dichroïsme linéaire . . . . .	109
3.2.4	Etude de la biréfringence . . . . .	112
<b>3.3</b>	<b>Intérêts des mesures en modulation de polarisation sans analyseur . .</b>	<b>114</b>
<b>3.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>119</b>

# Introduction

Les premières études présentées dans le chapitre précédent ont permis de démontrer la capacité du nouveau dispositif expérimental à sonder des anisotropies à l'échelle macroscopique comme sur des milieux continus. Dans ce chapitre, l'objectif est tout d'abord de démontrer son efficacité sur des nanostructures individuelles anisotropes puis de présenter l'ensemble des résultats accessibles grâce à ce nouveau dispositif expérimental. Nous avons choisi pour cela d'étudier des dimères de sphères. Le couplage plasmonique entre deux nano-objets d'or a été largement étudié, y compris au sein de notre équipe, pour différentes géométries des objets constitutifs : la littérature est riche d'études de dimères de nanocubes [127], cylindres [75], ellipses [128], nano-disques [129] ou encore prismes triangulaires [130]. Le redshift de la résonance dipolaire dans le cadre d'une excitation avec une polarisation longitudinale est toujours observé mais d'autres paramètres influent sur la réponse optique du dimère. En particulier, la distance interparticule joue un rôle important vis à vis du décalage dans le rouge quelle que soit la forme des deux objets. La morphologie des zones en face à face influence également le spectre [131], de même que la taille de chacun des nano-objets [132]. L'étude à l'échelle individuelle des dimères est particulièrement adaptée pour mieux comprendre l'influence de ces paramètres.

Les structures étudiées dans ce chapitre sont des dimères de sphères d'or, structures présentant une anisotropie linéaire « modèle » ayant comme origine le couplage des nuages électroniques de chacune des sphères constitutives, comme cela a été vu dans le premier chapitre (section 1.4.1.2). En effet, un dimère présente une extinction différenciée en fonction de la polarisation linéaire de l'onde incidente. Une excitation parallèle au grand axe du dimère (excitation *longitudinale*) a pour conséquence un décalage de la résonance dipolaire dans le rouge et l'émergence de pics d'ordre supérieurs à plus haute énergie. À l'inverse, une excitation perpendiculaire à l'axe du dimère (*transversale*) entraîne un léger blueshift de la résonance dipolaire des nanoparticules. Ces deux comportements sont visibles sur la figure 3.1. Elle présente les sections efficaces d'extinction obtenues expérimentalement par SMS pour deux dimères déposés sur un film fin de Formvar issus du même échantillon. Les spectres correspondant à une excitation longitudinale sont présentés en haut de la figure, et ceux pour l'excitation transverse sont donnés en-dessous. Les pics dipolaires sont marqués  $D$  et  $D'$  et les pics quadripolaires  $q$  et  $q'$ .

Une étude réalisée dans l'équipe en 2009 a montré l'impact des effets de distance et de facettes des NP dans un dimère de sphères [70]. La corrélation entre les mesures optiques et les images de microscopie électronique à transmission présentes sur la droite



**Figure 3.1** – Sections efficaces absolues d’extinctions obtenues par SMS de deux dimères d’or de diamètre moyen de 100 nm selon ses deux axes propres à  $90^\circ$  l’un de l’autre comme schématisé sur les spectres. À droite, les images des deux dimères en MET sur lesquelles sont reportés les distances inter-particules. Les deux pics correspondant à la résonance dipolaire redshiftée sont identifiés par les lettres  $D$  et  $D'$ , tandis que les pics quadripolaires émergent à plus hautes énergies et sont référencés par les lettres  $q$  et  $q'$ . Figure tirée de [70].

de la figure 3.1 a été cruciale pour identifier les différences morphologiques entre les dimères. Cela permet d’observer que des effets nanométriques de morphologie des sous-structures peuvent avoir des conséquences importantes dans les spectres des dimères (jusqu’à 100 nm d’écart entre les deux résonances dipolaires des dimères).

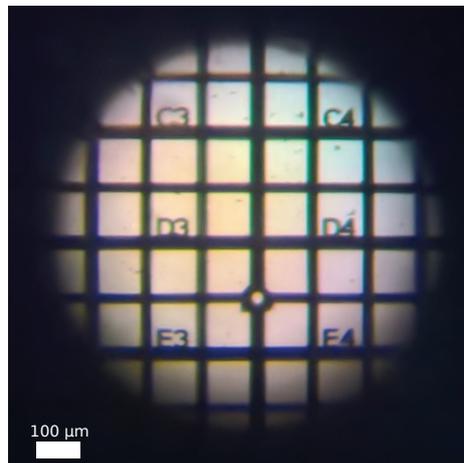
Au cours de ce chapitre, l’anisotropie linéaire des objets est étudiée et caractérisée complètement grâce à la technique de la double modulation (spatiale et en polarisation) présentée dans le chapitre précédent. Cette technique permet de déterminer l’orientation des dimères ainsi que leur différence de section efficace d’extinction, c’est-à-dire le dichroïsme linéaire. Ces résultats sont comparés aux images de microscopie électronique réalisées sur les mêmes objets. Cette technique originale permet également de réaliser une mesure de biréfringence linéaire, habituellement inaccessible par des mesures d’intensités car liée à la phase. Dans le cas de la résonance dipolaire, le comportement de cette biréfringence est comparé au déphasage à la résonance d’un oscillateur. Enfin, une étude avec uniquement la modulation de polarisation montre le potentiel de cette technique dans la caractérisation de nano-anisotropies.

### 3.1 Réalisation et caractérisation de l'échantillon

#### 3.1.1 Préparation de l'échantillon

Pour réaliser l'échantillon, nous déposons une goutte de solution colloïdale de nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre en moyenne sur une lame de silice fondue de 0.5 mm d'épaisseur. La solution a été fabriquée au sein de notre laboratoire par voie chimique [133]. Une grille de microscopie électronique est ensuite fixée sur la lame afin de faciliter l'orientation spatiale sur l'échantillon. En effet, ce type de grille permet de diviser l'espace en cases de  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  identifiées par un code alphanumérique.

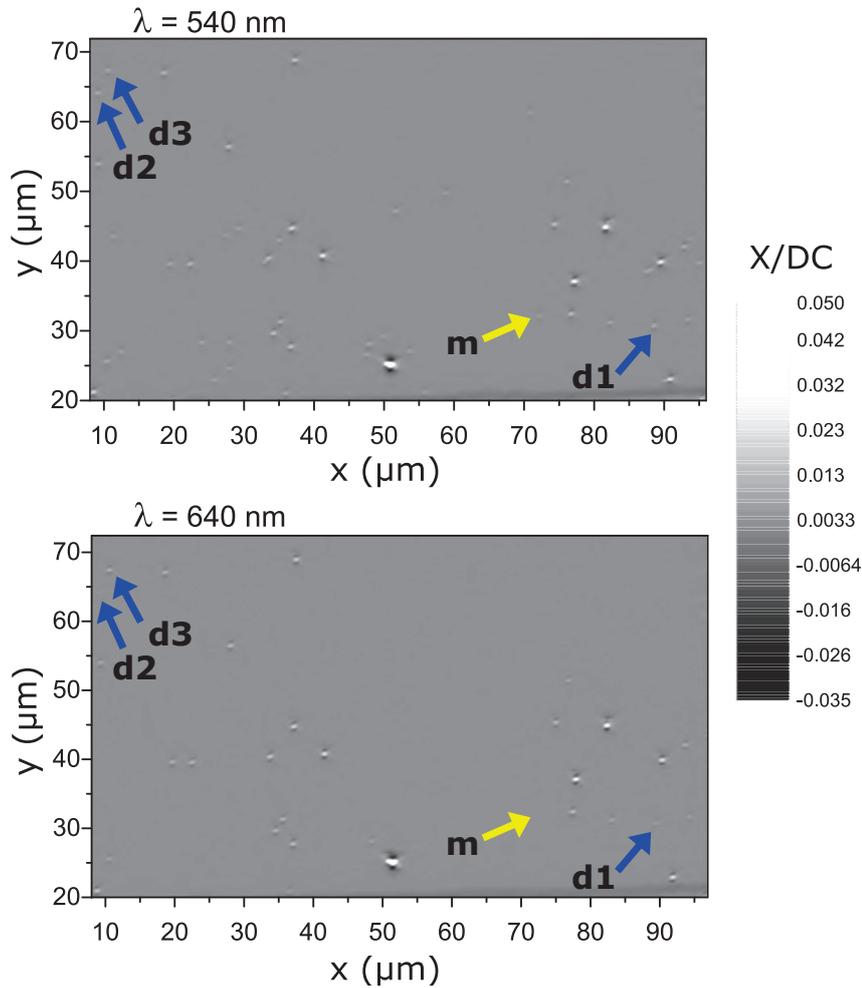
Plusieurs cases d'une faible densité de nano-objets sont choisies à l'aide d'une binoculaire : le zoom offert par une binoculaire est suffisant pour identifier les cases et observer les plus gros amas de sphères, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.2. Nous repérons donc les cases avec le moins d'amas possibles. L'échantillon est ensuite placé sur le dispositif expérimental, entre les deux objectifs et la première des cases repérées précédemment est retrouvée grâce aux repères de la grille. Nous réalisons ensuite une cartographie de la case par SMS pour vérifier la présence d'objets, une densité permettant la réalisation de SMS, ainsi que la variété des structures présentes. Si l'ensemble de ces critères n'est pas satisfait, la deuxième case repérée est évaluée et le processus est répété jusqu'à trouver une case répondant à ces critères.



**Figure 3.2** – Photographie de l'échantillon prise à travers la binoculaire. La grille et le code alphanumérique sont visibles. Les amas de sphères les plus gros sont visibles sous la forme de taches noires.

### 3.1.2 Caractérisation par SMS

Afin de vérifier la densité des structures d'or, la première cartographie est réalisée à 540 nm, longueur d'onde à laquelle toutes les structures d'or présentent une extinction résonante. Nous réalisons ensuite une deuxième cartographie à une longueur d'onde plus grande, 640 nm, pour observer les éventuelles structures présentant un couplage, c'est-à-dire les structures composées de plusieurs sphères suffisamment proches pour interagir entre elles. Ces deux cartographies de la même zone sont présentées sur la figure 3.3.



**Figure 3.3** – Cartographies SMS à  $2f$  de la case choisie en haut à 540 nm et en bas à 640 nm. L'échelle de gris code l'intensité du signal  $X/DC$ , proportionnel à  $\sigma_{ext}$ . Des repères permettent d'observer deux types de structure : les monomères absents sur la deuxième cartographie (flèche jaune) et des dimères présents sur les deux cartographies (flèches bleues).

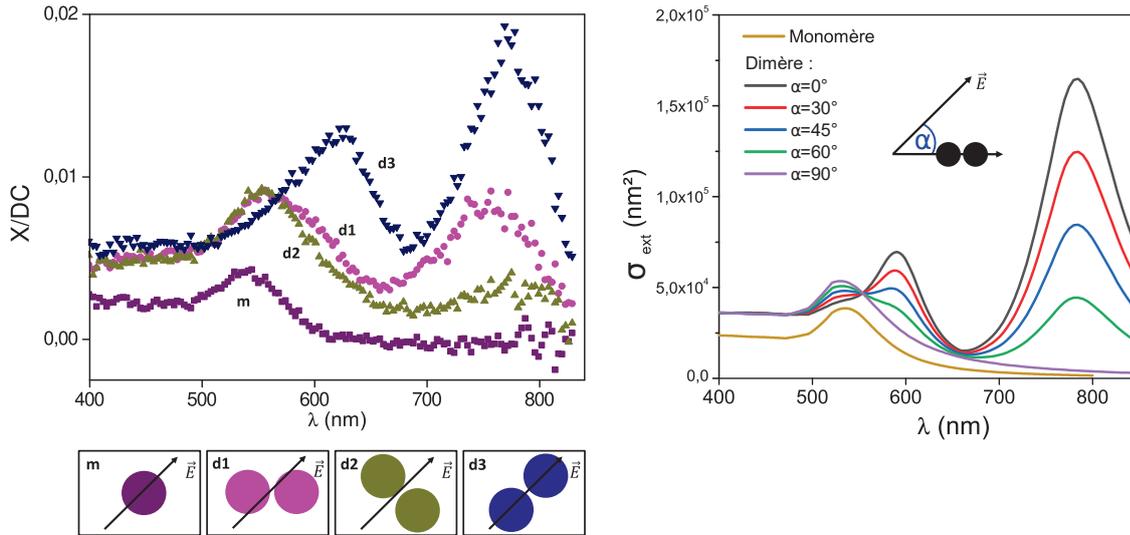
La première cartographie montre une densité assez faible d'objets, densité compatible avec l'étude de nano-objets à l'échelle individuelle. Tous les objets n'ont pas la même amplitude de signal, signature de la variété des structures par le nombre de sphères d'or qui les composent. Les signaux les plus faibles correspondent vraisemblablement à des sphères isolées, des monomères, tandis que les signaux les plus intenses doivent correspondre à des amas de plusieurs dizaines de sphères. Ces hypothèses sont corroborées par la seconde cartographie : les monomères, comme celui indiqué en jaune, ne présentent pas d'extinction à 640 nm. Les objets indiqués par les flèches bleues sont présents sur les deux images et présentent un niveau de signal à 540 nm environ deux fois plus important que celui du monomère : c'est ce qui est attendu pour un dimère [71]. Les autres objets présents sur les deux images correspondent à des amas de plus de deux sphères. Cependant, seules les images de microscopie électronique permettront de connaître avec certitude la nature de chaque objet.

Dans la suite de ce chapitre, l'objectif est d'étudier plusieurs dimères pour vérifier la reproductibilité des résultats, ainsi qu'un monomère pour servir de système isotrope de référence. Ces deux cartographies ont permis de sélectionner quatre nanostructures : trois dimères (**d1**, **d2** et **d3**) et un monomère (**m**). Ce sont les objets choisis qui sont identifiés sur les cartographies ci-dessus (figure 3.3).

L'étape suivante pour caractériser ces nanostructures est d'étudier leurs spectres d'extinction. Ces spectres sont obtenus par SMS avec un polariseur le long du chemin optique, orienté à 45°. Sa présence permet d'obtenir une première information grossière sur l'orientation spatiale des objets dans le plan de l'échantillon. En effet, comme nous avons vu précédemment, un dimère de sphères n'a pas la même réponse plasmonique si le champ électrique excite l'axe longitudinal ou transverse du dimère. De plus, le polariseur permet aussi une confirmation sur la nature isotrope du présumé monomère. Ces spectres sont réalisés de 400 nm à 830 nm, longueurs d'onde correspondant à la limite d'intensité lumineuse détectable dans cette configuration.

Sur les spectres expérimentaux présentés sur la figure 3.4, les transitions interbandes sont visibles pour les quatre objets de 400 nm à 500 nm, comme attendu pour des nanostructures d'or. Les spectres des trois dimères ont une intensité presque deux fois plus importante que celle du monomère à 540 nm, conformément à ce qui avait été observé sur la cartographie à 540 nm. Par ailleurs, le monomère **m** présente une seule résonance centrée sur 540 nm ce qui confirme sa nature de *monomère*.

Les trois autres objets présentent deux résonances d'intensités relatives variables. Pour commencer, nous nous intéressons au dimère **d3** qui présente une première résonance à



**Figure 3.4** – Spectres SMS des 4 structures étudiées (à gauche) comparés à des spectres théoriques (à droite). En-dessous des spectres expérimentaux de gauche, les nanostructures sont schématisées d’après leur orientation spatiale grossière déduite des spectres. La direction du champ électrique est imposée par le polariseur à  $45^\circ$  et est représentée par une flèche. La figure de droite présente les sections efficaces d’extinction d’un dimère de sphères d’or de 96 nm de diamètre orienté selon différents angles  $\alpha$  par rapport à la polarisation incidente.

625 nm et une deuxième plus intense à 770 nm. Ce spectre est typique de celui d’un dimère excité par une lumière polarisée approximativement selon son axe longitudinal : le pic d’extinction le plus loin dans le rouge correspond à la résonance dipolaire redshiftée, et celui à plus haute énergie correspond à la résonance quadripolaire du dimère (comme cela a été détaillé dans la section 1.4.1.2 du chapitre 1 ainsi que dans l’introduction de ce chapitre).

Pour le dimère **d2**, une résonance principale est observée à la même longueur d’onde que le monomère mais est deux fois plus intense. C’est une réponse typique de la résonance dipolaire d’un dimère excité par une lumière polarisée selon son axe transversal (cf. section 1.4.1.2). Cependant, nous pouvons observer un signal non-nul autour de 775 nm. Cela semble indiquer que le champ électrique excite faiblement le mode longitudinal du dimère dont nous observons ici la résonance dipolaire redshiftée. Ainsi, la polarisation de l’onde excitatrice n’est pas parfaitement parallèle à l’axe transversal du dimère.

Enfin, le dimère **d1** présente deux pics de même intensité, l’un à 755 nm et l’autre autour de 575 nm. C’est un comportement intermédiaire par rapport à celui des deux autres dimères : le champ électrique doit exciter aussi bien le mode transverse que le

mode longitudinal avec ses deux résonances. Ce dimère a donc une orientation à approximativement  $45^\circ$  de la polarisation incidente, c'est-à-dire autour de  $90^\circ$  de l'axe vertical.

Ces premiers résultats semblent confirmer que les nanostructures choisies correspondent à des dimères ou monomère d'or. L'étude de ces objets par la double modulation (spatiale et en polarisation) devrait permettre de caractériser complètement leur anisotropie optique.

## 3.2 Etudes d'anisotropies par modulation de polarisation

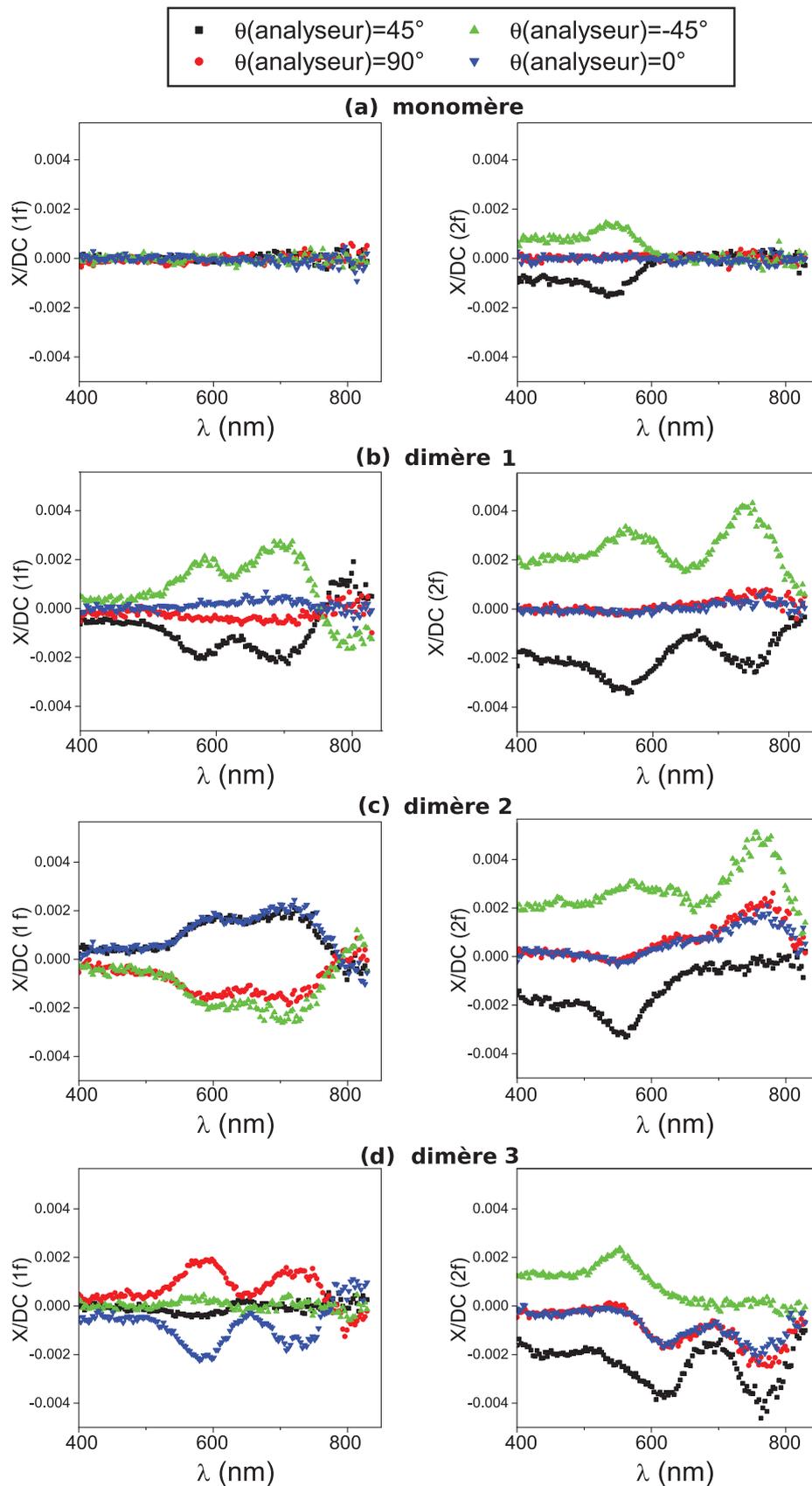
### 3.2.1 Spectres bruts obtenus par SMS-PEM

Dans un premier temps, avant la réalisation du traitement des signaux obtenus comme indiqué dans la partie 2.2.2, nous allons présenter les spectres bruts enregistrés après la double démodulation {SMS-PEM}. Pour chaque objet, huit spectres sont mesurés pour caractériser totalement l'anisotropie : un spectre pour chaque orientation de l'analyseur (soit 4 spectres) et cela pour une fréquence de démodulation égale à la fréquence du PEM et à deux fois la fréquence du PEM. Tous les spectres sont réalisés avec  $J_0(\phi_0) = 0$ .

Nous présentons également le tableau 3.1 des intensités transmises dans le cas d'une anisotropie linéaire sondée par modulation de polarisation.

Analyseur $\theta$	$X(1f_{PEM})$	$X(2f_{PEM})$	DC
$-45^\circ$	$-A_H^2 J_1(\phi_0) \Delta \cos(2q)$	$A_H^2 J_2(\phi_0) (-\alpha_l \sin(2q) - 1)$	$\frac{A_H^2}{2} (1 + \alpha_l \sin(2q))$
$0^\circ$	$-A_H^2 J_1(\phi_0) \Delta \sin(2q)$	$-A_H^2 J_2(\phi_0) \alpha_l \sin(2q)$	$\frac{A_H^2}{2} (1 - \alpha_l \cos(2q))$
$45^\circ$	$A_H^2 J_1(\phi_0) \Delta \cos(2q)$	$A_H^2 J_2(\phi_0) (1 - \alpha_l \sin(2q))$	$\frac{A_H^2}{2} (1 - \alpha_l \sin(2q))$
$90^\circ$	$A_H^2 J_1(\phi_0) \Delta \sin(2q)$	$-A_H^2 J_2(\phi_0) \alpha_l \sin(2q)$	$\frac{A_H^2}{2} (1 + \alpha_l \cos(2q))$

**Table 3.1** – Tableau des composantes de l'intensité transmise par une anisotropie linéaire sondée par modulation de polarisation pour 4 orientations de l'analyseur.



**Figure 3.5** – Signaux en sortie des détections synchrones pour les quatre nanostructures étudiées. Pour chacune, le panneau de gauche correspond aux signaux à  $1f_{PEM}$  pour les 4 orientations de l'analyseur et celui de droite correspond aux spectres à  $2f_{PEM}$  pour les 4 mêmes orientations.

Les résultats bruts de la figure 3.5 sont assez difficiles à interpréter de manière directe, mais quelques observations qualitatives sont possibles, en particulier pour le monomère **m**. Celui-ci a une réponse nulle à la fréquence simple de modulation du PEM  $1f_{PEM}$  (panneau de gauche pour chaque objet) et est le seul dans ce cas parmi les nanostructures étudiées. Les signaux à la fréquence double sont nuls pour deux polarisations ( $90^\circ$  et  $0^\circ$ ) et proportionnels à l’extinction pour  $-45^\circ$  et  $45^\circ$ . En utilisant le tableau 3.1 pour analyser les spectres du monomère, nous pouvons voir que des signaux nuls à  $1f_{PEM}$  quelle que soit l’orientation de l’analyseur sont le signe d’une biréfringence linéaire  $\Delta$  nulle. De plus, les signaux observés à  $2f_{PEM}$  décrivent le cas d’un dichroïsme linéaire  $\alpha_l$  nul (puisque le cas  $q = 0$  est exclu par l’analyse du spectre d’extinction). Ces signaux confirment donc une fois de plus la propriété d’isotropie de l’objet **m** à travers sont absence de dichroïsme et de biréfringence.

A l’inverse du monomère, les dimères présentent tous des signaux non nuls pour les quatre orientations de l’analyseur pour les deux fréquences de démodulation. Les signaux n’ont cependant pas tous le même comportement, signature de leur anisotropie optique différente liée à leurs différences morphologiques et/ou d’orientations spatiales. Plutôt que d’analyser les spectres un par un, ce qui serait long et fastidieux, nous caractérisons l’anisotropie à partir de ces spectres grâce au protocole d’anisotropie linéaire présenté dans l’annexe B et basé sur le tableau des composantes de l’intensité 3.1.

### 3.2.2 Etude de l’orientation des dimères

Afin d’analyser l’anisotropie de ces nano-objets, l’objectif est de remonter à une matrice de Jones effective pour chacun. Dans ce but, différents modèles ont été testés et tous ont donné les mêmes résultats, c’est pourquoi nous ne présentons ici qu’un seul protocole, celui correspondant au cas d’une anisotropie linéaire simple (AL). Une telle anisotropie est caractérisée par trois paramètres : l’orientation privilégiée de l’anisotropie  $q$ , le dichroïsme linéaire  $\alpha_l$  et la biréfringence linéaire  $\Delta$  dont le sens physique sera discuté. L’expression de chaque paramètre est donnée en début de section en fonction des composantes de l’intensité du tableau 3.1.

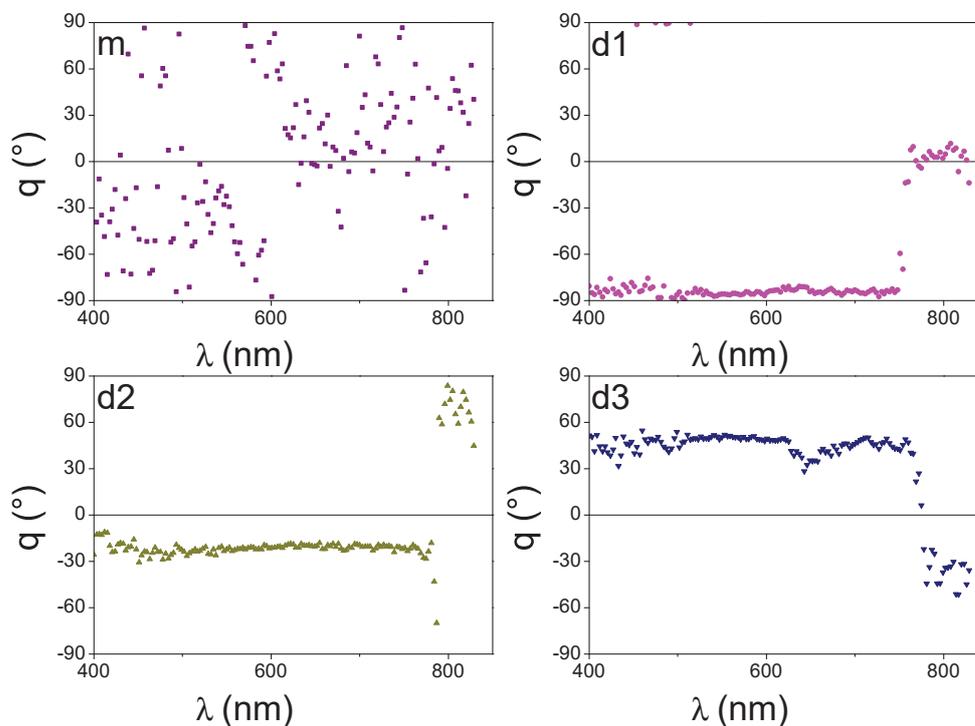
Le premier paramètre présenté ici est l’orientation de l’anisotropie linéaire, traduite dans le formalisme de Jones par l’orientation du référentiel propre de la matrice effective de l’objet  $q$ . Dans le cas d’une AL, nous calculons cette quantité comme suit :

$$q = \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{X_{90}^{1f} - X_0^{1f}}{X_{45}^{1f} - X_{-45}^{1f}} \right) \quad (3.1)$$

La fonction arctan utilisée dans les codes en python tient compte du signe des arguments pour déterminer le quadrant de l’angle calculé. Les angles obtenus à l’issue du calcul sont définis entre  $-90^\circ$  et  $90^\circ$ . L’angle  $q$  déterminé est l’angle entre l’un des axes propres de l’anisotropie linéaire et l’axe propre vertical du PEM. En l’absence de biréfringence

linéaire, les signaux à  $1f_{PEM}$  sont nuls (aux bruits expérimentaux près). La quantité  $q$  alors calculée est en théorie indéfinie ( $\ll 0/0 \gg$ ) et présente en pratique une dispersion sur l'ensemble des valeurs  $[-90^\circ; 90^\circ]$ .

La figure 3.6 présente les orientations  $q$  déterminées à partir des spectres expérimentaux. Si on s'intéresse dans un premier temps au monomère, encart *m*, on remarque que les valeurs de  $q$  sont dispersées sur la gamme de  $-90^\circ$  à  $90^\circ$ . Une analyse statistique des données du monomère **m** montre une moyenne à  $1^\circ$  avec un écart type de plus de  $46^\circ$ , là où une distribution uniforme donne une moyenne à  $0^\circ$  et un écart type de  $52^\circ$ . Les valeurs obtenues sont assez proches d'une distribution uniforme et confirment que cette nanoparticule a une réponse isotrope.



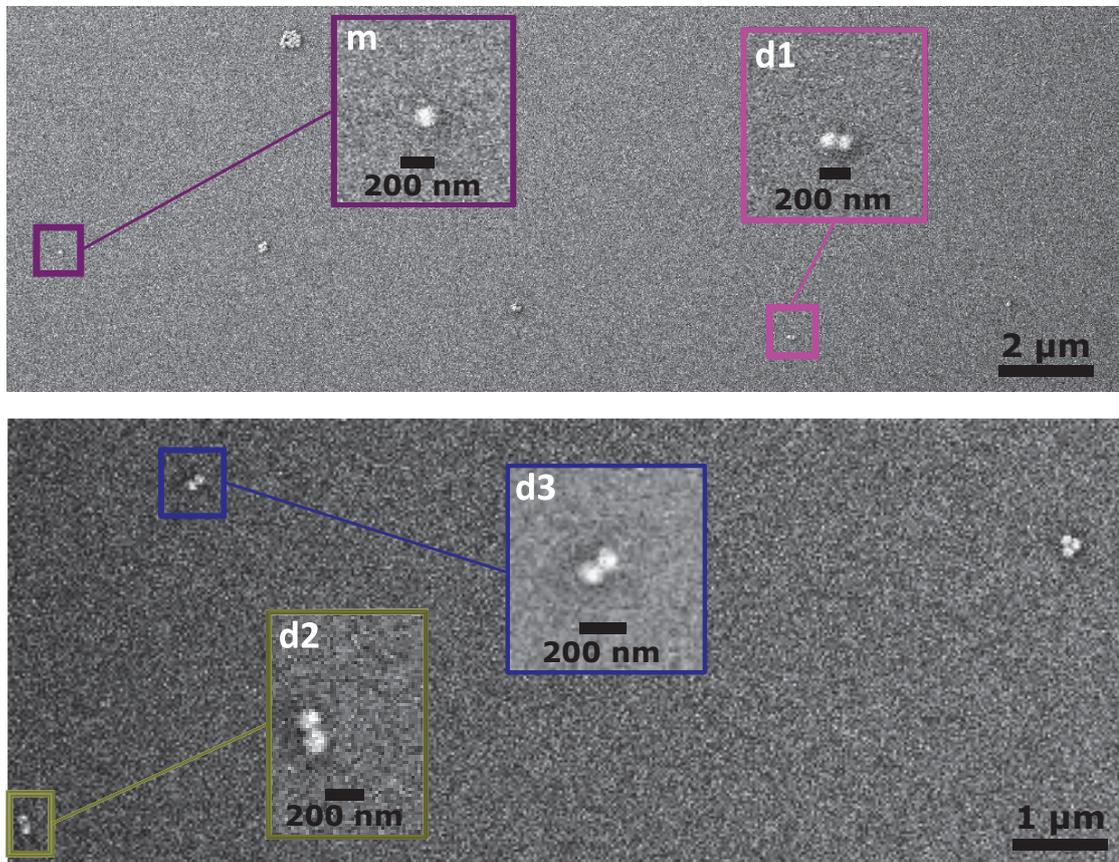
**Figure 3.6** – Orientation de l'anisotropie linéaire mesurée pour chaque nanostructure. Le monomère présente une dispersion très importante tandis que les dimères montrent chacun une orientation privilégiée. L'orientation moyenne mesurée est de  $-84^\circ$  pour **d1**,  $-21^\circ$  pour **d2** et  $46^\circ$  pour **d3**.

Pour les dimères, nous remarquons que la valeur de  $q$  varie très peu de 400 nm à 770 nm. Ceci confirme l'existence d'une orientation privilégiée de l'anisotropie, vraisemblablement liée à la direction de l'axe des dimères. Une analyse statistique des données sur cette gamme spectrale montre une orientation moyenne de  $-84^\circ$  pour **d1**,  $-21^\circ$  pour **d2** et  $46^\circ$  pour **d3** avec un écart type inférieur à  $5^\circ$  pour les trois.

Après 770 nm, nous remarquons que la valeur de  $q$  change soudainement. La variation subie est de  $90^\circ$  et cela correspond à une inversion des axes propres. Ce n'est donc pas un changement d'orientation. Nous montrerons lors de l'étude de  $\Delta$  que ce changement de direction est lié aux variations de la phase autour de la résonance dipolaire.

En conclusion, ces résultats expérimentaux sont en bon accord avec les tendances extraites des spectres d'extinction et définies par la figure 3.4.

Cet échantillon a par ailleurs été observé en microscopie électronique à balayage afin de vérifier les informations extraites à travers notre méthode de double modulation. Après un travail de corrélation basé sur les cartographies, nous avons pu identifier chaque nanostructure précisément et réalisé un zoom sur celles-ci. Les images obtenues pour chaque objet sont présentées sur la figure 3.7.



**Figure 3.7** – Images de microscopie électronique à balayage de l'échantillon. En insert, des zooms montrent l'orientation des dimères. L'orientation mesurée sur les images est de  $-83^\circ$  pour **d1**,  $-20^\circ$  pour **d2** et  $42^\circ$  pour **d3** avec une incertitude estimée à  $\pm 5^\circ$  (les angles sont donnés par rapport à la verticale, dans le sens horaire).

La technique d'imagerie de MEB a une résolution limitée et les mesures d'angle effec-

tuée sur ces images sont estimées avec une incertitude de  $\pm 5^\circ$ . Des images de microscopie électronique à transmission permettraient une meilleure résolution et donc des mesures d'angles plus précises mais du fait de l'épaisseur du substrat, des mesures en MET ne peuvent pas être réalisées. Les angles mesurés sont présentés dans le tableau 3.2.

	Orientation SMS+PEM	Orientation MEB
d1	$-84 \pm 2^\circ$	$-83 \pm 5^\circ$
d2	$-21 \pm 2^\circ$	$-20 \pm 5^\circ$
d3	$+46 \pm 2^\circ$	$+42 \pm 5^\circ$

**Table 3.2** – Orientations des dimères mesurées par la technique de double modulation et sur les images de microscopie électronique.

Les orientations déterminées par MEB sont en accord avec celles obtenues expérimentalement comme le montre le tableau 3.2. La technique d'analyse des spectres obtenus par double modulation permet donc l'obtention de l'orientation de l'anisotropie linéaire de nano-objets.

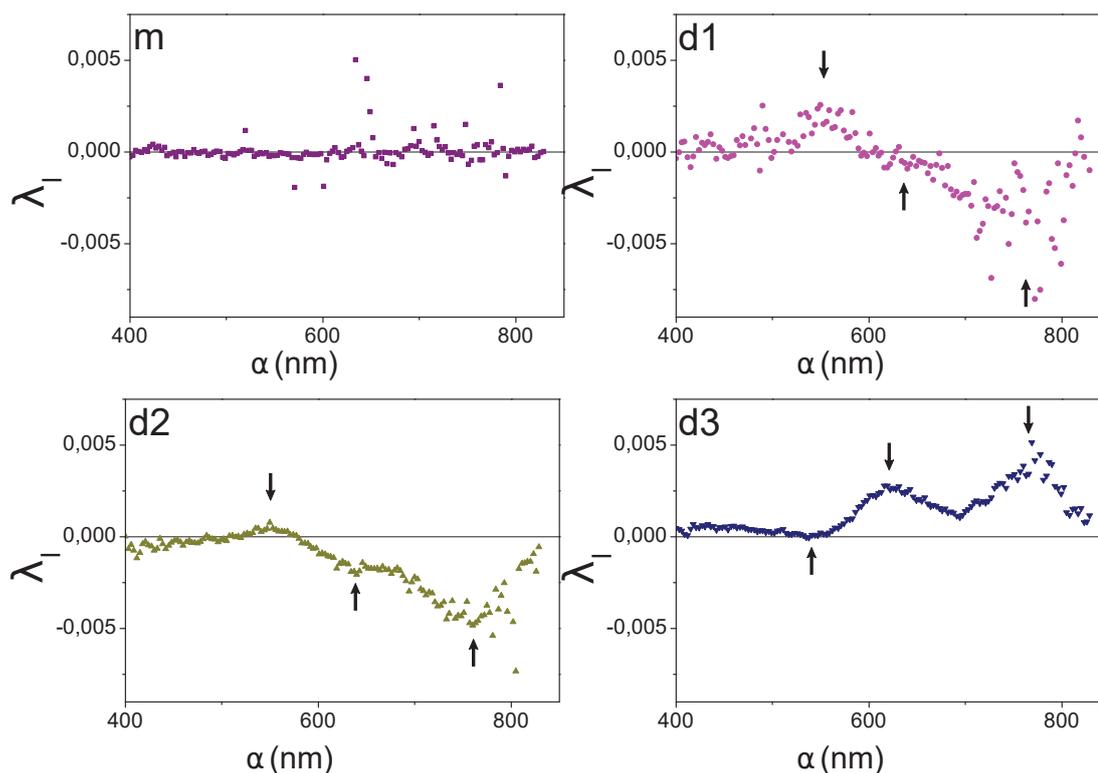
### 3.2.3 Etude du dichroïsme linéaire

Le second paramètre étudié est le dichroïsme linéaire des nano-objets. Dans le cas d'un dimère cela correspond à la différence d'extinction qu'il présente entre les deux polarisations de la lumière selon ses axes propres. Ce coefficient s'obtient à partir des intensités définies dans le tableau 3.1 par le calcul suivant :

$$\alpha_l = \left( \frac{X_{90}^{2f} + X_0^{2f}}{4 J_2(\phi_0)} \right) / \sin(2q) \quad (3.2)$$

Le dichroïsme linéaire (DL) obtenu pour chaque objet est présenté sur la figure 3.8. Le monomère présente un DL nul sur toute la gamme spectrale, avec tout de même un niveau de bruit supérieur à celui des autres objets. Le bruit observé provient de la division par le terme  $\sin(2q)$  dans l'expression 3.2 : les points pour lesquels l'angle  $q$  est proche de 0 engendrent une divergence dans le dichroïsme linéaire.

Les courbes des dimères présentent une fois de plus une allure commune, au signe près : on observe un DL nul ou très faible de 400 nm jusqu'à 500 nm suivi d'une légère bosse centrée sur 550 nm. La dérivée change ensuite de signe et nous observons deux pics, l'un à 620 nm et l'autre, plus important à 770 nm. Ce comportement est moins visible pour **d1** que pour les deux autres dimères.

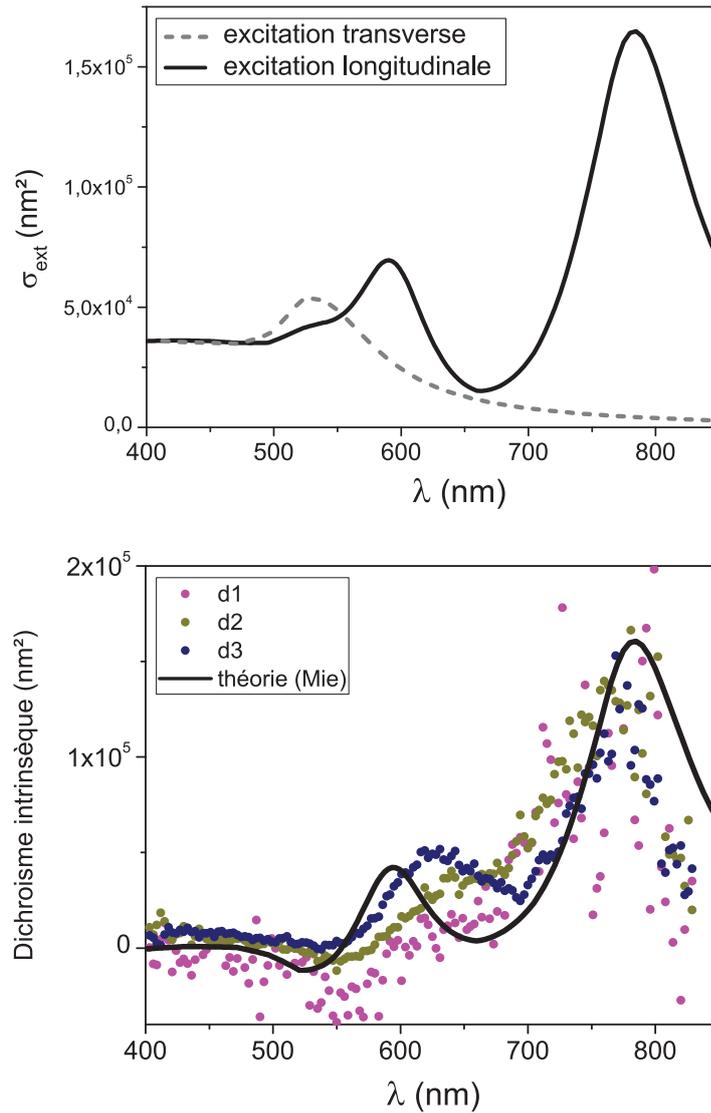


**Figure 3.8** – Dichroïsme linéaire mesuré pour les quatre nano-objets.

En effet, le dimère **d1** présente un niveau de bruit nettement plus important que les deux autres. Cela s'explique par son orientation : c'est le dimère dont l'orientation est la plus proche des axes propre du PEM et une anisotropie orientée selon ces axes là est invisible par celui-ci. Aussi, plus l'orientation du dimère est proche d'un de ces axes, plus le niveau de signal est faible, entraînant une diminution du rapport signal sur bruit. Cela correspond au cas où  $\sin(2q)$  tend vers zéro dans l'équation 3.2.

Les courbes n'ont pas toutes le même signe : les courbes de **d1** et **d2** sont négatives, tandis que celle de **d3** est positive. Cela s'explique par leur orientation  $q$ . En effet, nous rappelons que **d1** et **d2** sont tous les deux orientés entre  $0^\circ$  et  $-90^\circ$  par rapport au PEM alors que **d3** est orienté à  $\sim +45^\circ$ . Un retard nul induit par le PEM correspond à une polarisation transmise à  $45^\circ$  et c'est la différence de transmission entre cette polarisation et la polarisation à  $-45^\circ$  qui est mesurée. Ainsi les objets dont l'orientation est comprise  $0^\circ$  et  $90^\circ$  (quadrant positif) présentent un dichroïsme positif, tandis que ceux dont l'orientation est dans le quadrant négatif présentent un dichroïsme négatif.

Nous soulignons que le DL mesuré ici correspond au dichroïsme linéaire intrinsèque aux dimères ce qui explique que l'amplitude de signal soit du même ordre de grandeur pour les trois dimères.



**Figure 3.9** – En haut, sections efficaces d’extinction simulées d’un dimère pour des orientations de polarisation de la lumière selon les deux axes du dimères. En-dessous, le dichroïsme linéaire associé au même dimère (trait plein) comparé aux mesures de dichroïsmes expérimentales calibrées (points). Les spectres théoriques ont été calculés par la théorie de Mie avec un dimère composé de deux sphères d’or espacées de 0.5 nm et de 94 nm de diamètre pour l’une et 96 nm de diamètre pour la seconde. Le dichroïsme linéaire est calculé en suivant la définition suivante :  $DL = (\sigma_{ext}(\parallel) - \sigma_{ext}(\perp))/2$ .

Pour expliquer ensuite l’origine des trois pics observés dans le dichroïsme linéaire des objets, la figure 3.9 présente les spectres d’extinction obtenus par la théorie de Mie d’un dimère pour deux excitations selon ses axes propres. En-dessous, le dichroïsme linéaire associé à ce dimère est comparé aux dichroïsmes linéaires des trois dimères. Les spectres

expérimentaux ont été calibrés pour obtenir le dichroïsme en  $\text{nm}^2$  et les DL de **d1** et **d2** ont été multipliés par  $-1$  pour faciliter la comparaison.

La courbe théorique présente une allure très poche des courbes expérimentales avec cependant un léger décalage spectral des pics de résonance. Le dichroïsme linéaire ainsi calculé présente bien deux pics dans le rouge ainsi qu'une petite bosse négative à 530 nm (au lieu de 550 nm pour les spectres expérimentaux). A partir de 720 nm, le dimère excité de manière transverse présente une extinction nulle tandis que l'extinction est maximale dans le cas de l'excitation longitudinale autour de 780 nm. Ainsi, le dichroïsme linéaire, différence entre ces deux extinctions, est maximal à 780 nm. De la même manière, le pic de DL à 595 nm correspond spectralement à la résonance quadripolaire du dimère excité longitudinalement et à une extinction faible pour le dimère excité transversalement. Le dichroïsme linéaire présente donc un maximum local à 595 nm qui est plus faible que le précédent du fait de l'extinction non nulle pour le cas transverse. Enfin, nous pouvons observer autour de 530 nm un DL très faible et de signe opposé au reste de la courbe. Cela provient de la résonance dipolaire transverse qui n'est pas présente à ces longueurs d'onde pour le cas longitudinal.

Enfin, les légères variations spectrales observées entre les mesures expérimentales et avec les simulations proviennent des variations à l'échelle nanométriques des tailles des sphères formant chaque dimère ainsi que de leur distance, effets difficiles à modéliser à partir des images de MEB. L'allure des courbes et les origines de chaque pic observé sont néanmoins toujours les mêmes pour les trois objets et en bon accord avec la courbe théorique.

### 3.2.4 Etude de la biréfringence

Le dernier paramètre de l'anisotropie linéaire est la biréfringence linéaire, notée  $\Delta$ . Elle provient de déphasages différents entre les champs transmis et le champ incident suivant la polarisation. Ces effets de déphasage sont inaccessibles en spectroscopie classique car les mesures sont réalisées sur l'intensité. Ils peuvent néanmoins être mis en évidence par des phénomènes d'interférences, comme par exemple dans le cas de mesures en rétrodiffusion [134]. Ici, nous avons accès à la différence de phase pour les champs transmis entre les deux polarisations propres.

Cette quantité s'extrait des données brutes par le calcul suivant :

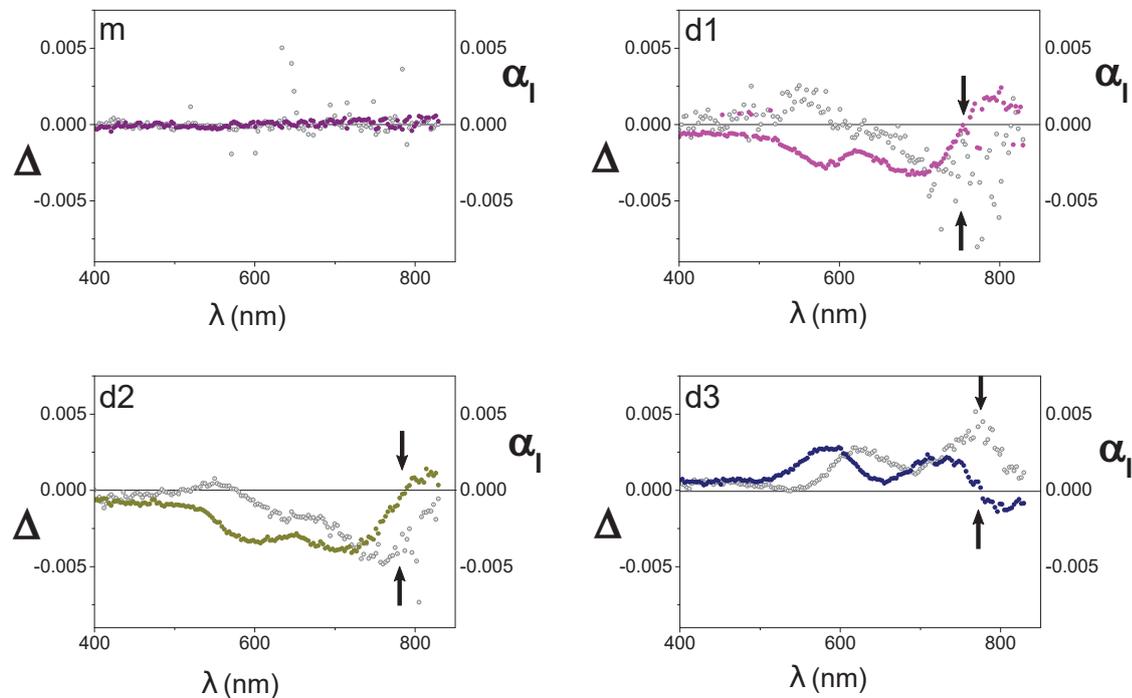
$$|\Delta| = \left( \frac{\left( X_{45}^{1f} - X_{-45}^{1f} \right)^2 + \left( X_{90}^{1f} - X_0^{1f} \right)^2}{4 J_1(\phi_0)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

On retrouve le signe de  $\Delta$  en la multipliant par la quantité normalisée  $(X_{1f}^{90} - X_{1f}^0) / |X_{1f}^{90} - X_{1f}^0|$ . Cette manipulation mathématique permet ensuite de comparer le signe de  $\Delta$  entre

les différents objets.

Les biréfringences linéaires mesurées pour les quatre objets sont données sur la figure 3.10, sur laquelle le dichroïsme linéaire de chaque objet est rappelé (rappel de la figure 3.8). Nous pouvons observer une corrélation entre les deux signaux : les maxima de l'une des deux courbes correspondent au point d'inflexion de l'autre. En particulier autour de 770 nm, nous pouvons observer que  $\Delta$  s'annule pour la longueur d'onde correspondant au maximum de  $\alpha_l$ .

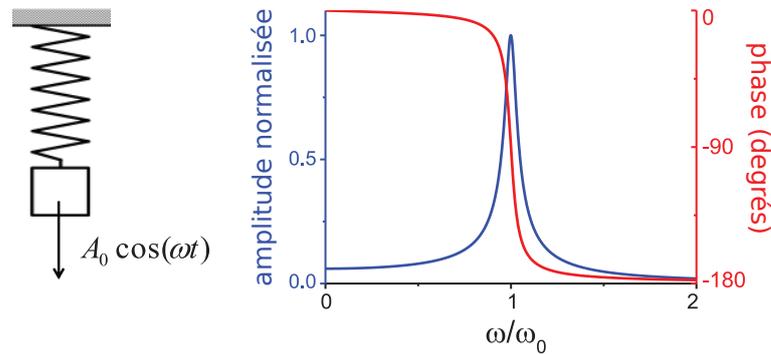
Le changement du signe de  $\Delta$  a une conséquence sur  $q$  : les quantités mesurées à  $1f_{PEM}$  comme  $q$  dépendent directement du signe de  $\Delta$ . Lorsque  $\Delta$  change de signe, la quantité calculée n'est plus  $q$  mais  $q + \pi/2$  ( $\tan(2q)$  devient  $\tan(\pi + 2q)$ ). Cela explique la variation de  $90^\circ$  de  $q$  observée après 800 nm.



**Figure 3.10** – Biréfringence linéaire en radians (en couleur) comparée au dichroïsme linéaire (en gris) mesurés pour les quatre nano-objets.

Dans le cas du monomère, nous observons que le paramètre  $\Delta$  est nul, comme attendu. Pour les dimères cependant, il existe une biréfringence associée au dichroïsme linéaire. Nous pouvons remarquer que lorsque  $\alpha_l$  est maximum alors  $\Delta$  présente un point d'inflexion. Ce comportement rappelle les relations de Kramers-Kronig dans les milieux absorbants : lorsqu'il existe un pic d'absorption ( $\text{Im}(n)$  grand), la partie réelle de  $n$  présente un profil de dispersion. Cette interprétation se justifie particulièrement pour la zone entre 650 nm et 800 nm où le dimère peut être interprété comme un résonateur de

Lorentz. Dans cette gamme de longueur d'onde, si la polarisation est perpendiculaire à l'axe du dimère, celui-ci n'est pas excité et n'interagit pas avec la lumière. A l'inverse, la polarisation le long de l'axe du dimère excite le mode dipolaire du dimère. Ainsi, la mesure de dichroïsme et de biréfringence dans cette zone revient à mesurer la section efficace d'extinction et le déphasage engendré par la résonance dipolaire. Dans le cadre du résonateur de Lorentz, la figure 3.11 montre un déphasage de  $\pi$  pour la réponse du résonateur autour de la résonance. Dans le cas du dimère, c'est le champ diffusé qui subit ce déphasage. Le champ mesuré étant la somme du champ incident et du champ diffusé vers l'avant (1000 fois plus faible que le champ incident), le déphasage mesuré est bien moins important.



**Figure 3.11** – Evolution de l'amplitude et de la phase d'un oscillateur forcé en fonction de la fréquence d'oscillation. La fréquence de résonance du système est notée  $\omega_0$ . On observe le déphasage de  $\pi$  à la résonance.

L'étude des anisotropies de quatre nano-objets de cet échantillon a permis de démontrer le bon fonctionnement de la technique de mesure par double modulation. Cette technique originale permet de caractériser complètement l'anisotropie d'un nano-objet par des mesures de son dichroïsme, de son orientation et par l'observation du comportement de la phase à partir de mesures d'intensité du champ électromagnétique. L'ensemble des résultats est qualitativement en très bon accord avec les prédictions théoriques et l'orientation de l'anisotropie est quantitativement en accord avec les observations de microscopie électronique.

### 3.3 Intérêts des mesures en modulation de polarisation sans analyseur

Les mesures {SMS+PEM} associant modulation spatiale et modulation de polarisation permettent de caractériser complètement l'anisotropie des objets. Cependant, cela

demande (i) de nombreuses mesures et (ii) un traitement mathématique sur les spectres. En particulier, il faut que les conditions expérimentales ne varient pas entre les différentes acquisitions ou les mesures seront entachées de ces variations. Pour palier à cela, cette section s'intéresse à l'utilisation de la modulation de polarisation sans analyseur, dans le but d'obtenir plus simplement et plus rapidement une information sur l'anisotropie des objets étudiés.

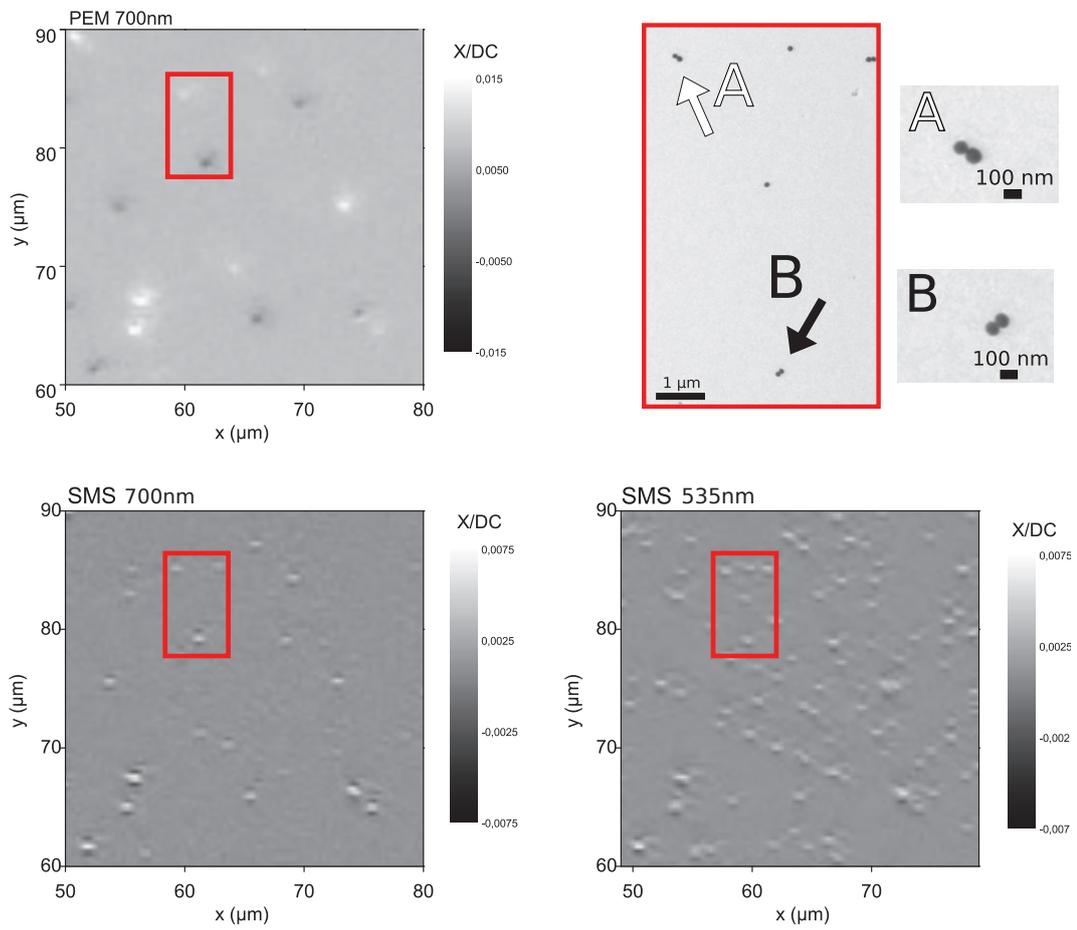
L'utilisation de la modulation de polarisation seule offre la possibilité de réaliser des cartographies sans modulation spatiale. Pour illustrer ceci, une seconde expérience a été réalisée sur un autre échantillon, fabriqué en déposant une goutte de la même solution de nanosphères d'or directement sur une grille de microscopie électronique recouverte d'un film de Formvar d'environ 50 nm d'épaisseur. Nous avons ensuite sélectionné une case de densité de nanoparticules moyenne. Cette case a été cartographiée par modulation de polarisation seule dans un premier temps, puis par SMS seule ensuite. Enfin, une observation de l'échantillon en microscopie électronique à transmission permet de conclure quant à la nature des signaux observés.

La cartographie présentée en haut à gauche sur la figure 3.12 a été obtenue avec le PEM comme seule modulation (sans la modulation spatiale), sans analyseur, à la longueur d'onde de 700 nm et avec un pas de 0.35  $\mu\text{m}$ . La zone présentée fait 30  $\mu\text{m}$  par 30  $\mu\text{m}$ . Dans le cadre théorique d'une anisotropie linéaire, le signal mesuré à  $2f_{PEM}$  sans analyseur est proportionnel à  $\alpha_l \sin(2q)$  (le signal étant nul à  $1f_{PEM}$  sans analyseur). Il est donc possible d'observer la signature d'un éventuel dichroïsme directement à partir de ce signal. En effet, des zones sont visibles avec un signal positif ou négatif correspondant aux différents points blancs ou noirs. Ces zones doivent correspondre à des nanostructures présentant du dichroïsme linéaire, et le signe doit correspondre au signe de  $q$ , donc à l'orientation de l'anisotropie. En effet, les structures anisotropes orientées dans le quadrant de  $0^\circ$  à  $90^\circ$  présenteraient un signal positif et celles dont l'orientation est comprise entre  $-90^\circ$  et  $0^\circ$  apparaîtraient négatives.

Cette cartographie présente un fond homogène et peu bruité, signature d'un dichroïsme linéaire parasite suffisamment faible et homogène pour permettre l'observation de nanostructures à l'échelle individuelle, même sans avoir recours à la modulation spatiale.

Pour vérifier l'origine du signal de la cartographie avec le PEM, nous avons réalisé deux cartographies en SMS classique à 535 nm et à 700 nm (ligne du bas de la figure 3.12) ainsi qu'une étude en microscopie électronique à transmission (MET). Ces images sont visibles en haut à droite sur la figure 3.12.

La première cartographie SMS a été réalisée à 700 nm soit la même longueur d'onde que celle avec le PEM. Cette longueur d'onde a été choisie pour favoriser l'observation de la réponse dipolaire des dimères (qui est dans le rouge). La cartographie SMS montre que



**Figure 3.12** – En haut à gauche : cartographie réalisée avec le PEM, sans analyseur et à 700 nm. En bas à gauche : cartographie de la même zone réalisée en SMS sans polariseur à 700 nm. En bas à droite : cartographie SMS de la même zone réalisée sans polariseur à 535 nm. En haut à droite : images de MET de la zone encadrée de rouge sur les trois cartographies, et deux zooms sur les dimères A et B.

les zones blanches ou noires observées avec le PEM sont également visibles en SMS. Cela confirme qu'il s'agit de nanostructures. Enfin, des objets sont présents sur la carte en SMS qui ne l'étaient pas avec le PEM. Notre hypothèse est que soit ces objets présentent un dichroïsme linéaire faible à 700 nm ce qui pourrait correspondre à des structures autres que des dimères, soit il s'agit de dimères dont l'orientation  $q$  est proche de  $0^\circ$ . Une deuxième cartographie SMS a été réalisée à 535 nm, longueur d'onde qui permet d'observer toutes les nanostructures d'or. On observe sur celle-ci que la densité d'objets est bien plus importante : les monomères absorbent la lumière à cette longueur d'onde mais pas à 700 nm.

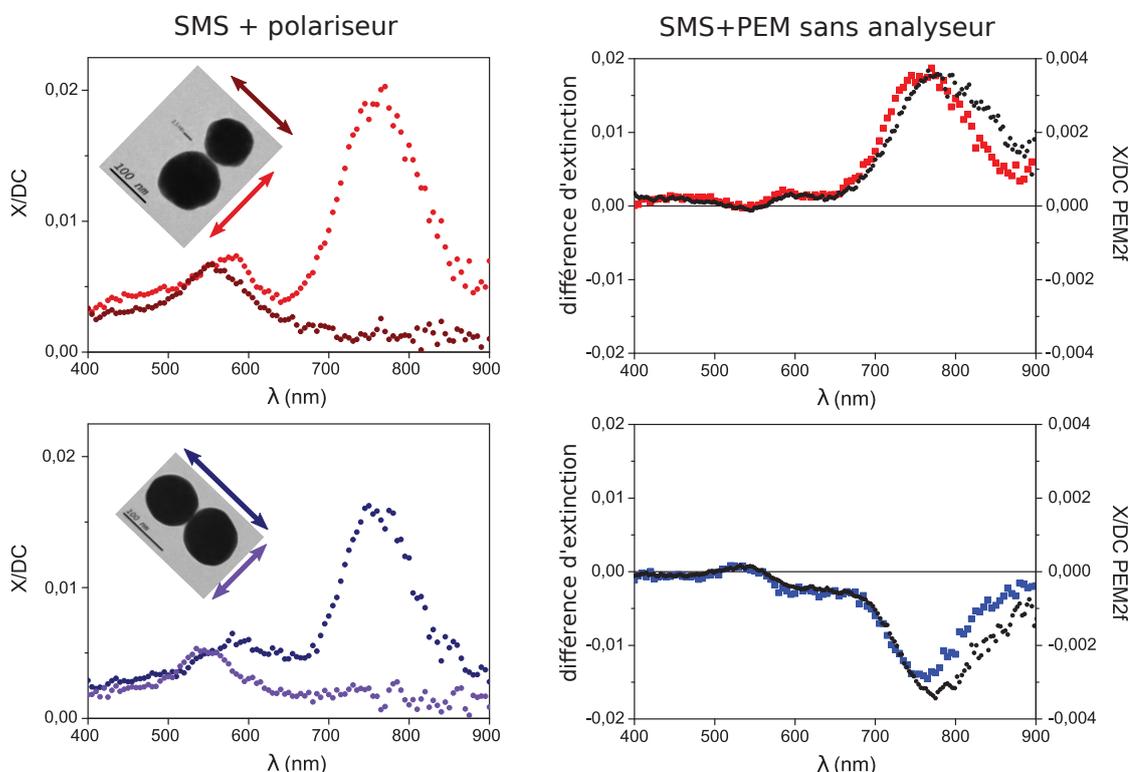
Enfin, l'observation en TEM de la case permet de vérifier nos hypothèses. L'image de MET de la figure 3.12 est un zoom de la zone encadrée de rouge dans les 3 cartographies optiques. Nous retrouvons la constellation visible sur la carte réalisée à 535 nm. Nous pouvons voir également que les structures observées avec le PEM comme seule modulation sont bien des dimères qui présentent donc du dichroïsme linéaire. Les deux dimères indiqués par des flèches correspondent aux deux tâches blanche et noire visibles dans l'encadré rouge sur la cartographie du PEM. On observe bien que ces deux dimères ont une orientation différente et c'est ce qui explique la différence de signe entre eux. Enfin, nous pouvons observer dans le coin supérieur droit un troisième dimère qui n'apparaît pas sur la carte. Son orientation étant proche de l'horizontale, le signal  $\alpha_l \sin(2q)$  tend vers zéro. Ainsi, l'utilisation du PEM sans analyseur pour réaliser des cartographies permet de mettre en évidence la présence de dichroïsme linéaire.

L'un des principaux avantages de cette technique de cartographie utilisant la polarisation comme modulation est la possibilité de repérer d'éventuels dichroïsmes linéaires présents sur un échantillon en peu de temps : environ 5 heures pour une zone de  $90 \times 90 \mu\text{m}$  avec un pas de  $0.35 \mu\text{m}$ . De plus, une seule cartographie permet de définir le quadrant angulaire dans lequel l'axe de l'anisotropie est orienté grâce au signe de la réponse. Enfin, pour remédier au fait que les structures orientées à  $0^\circ$  et  $\pm 90^\circ$  soient invisibles sur les cartes, il pourrait être intéressant de monter le PEM sur une structure rotative afin de réaliser deux cartographies pour deux orientations différentes du PEM. En combinant ensuite ces deux cartographies, il serait même possible de déterminer plus précisément l'orientation de chaque anisotropie présentant du dichroïsme. Cette technique pourrait dès lors s'avérer intéressante dans le cadre de l'étude rapide d'échantillons obtenus par dépôt aléatoire de nanostructures ou pour détecter d'éventuels défauts d'anisotropies dans des échantillons.

L'utilisation de la modulation de polarisation sans analyseur est intéressante également pour réaliser des spectres sur des nano-objets directement. En effet, le signal transmis à  $2f_{PEM}$  est directement proportionnel au dichroïsme linéaire (à  $\alpha_l \sin(2q)$  précisément).

Nous avons donc voulu réaliser des spectres d'extinction en utilisant la double modulation {SMS+PEM} mais sans analyseur contrairement à ce qui a été réalisé dans la

première partie de ce chapitre. Pour réaliser cette expérience, nous avons étudié deux dimères préalablement observés sur la cartographie PEM, un positif et un négatif.



**Figure 3.13** – A gauche : spectres SMS de deux dimères réalisés avec un polariseur orienté selon leurs axes propres. En insert, des images des dimères obtenues en MET sur lesquelles les axes de mesure des spectres sont reportés. A droite : le dichroïsme linéaire évalué par la soustraction des deux spectres SMS (carrés en couleur) est comparé au spectre obtenu par modulation de polarisation sans analyseur à  $2f_{PEM}$  (points en noir).

Nous réalisons dans un premier temps deux spectres d'extinction par dimère : un selon l'orientation du polariseur qui maximise le signal transmis et un second pour le polariseur orienté à  $90^\circ$  de la première position. Ces spectres correspondent à la partie gauche de la figure 3.13. Le dichroïsme linéaire de ces objets est par essence la différence d'extinction selon deux polarisations de la lumière à  $90^\circ$  l'une de l'autre. Ainsi, une manière d'obtenir ce dichroïsme est de faire la différence entre les deux spectres. Cette différence est visible pour chaque dimère en carrés colorés sur la partie droite de la figure 3.13. Sur la même courbe, nous avons ajouté les spectres réalisés avec la double modulation {SMS+PEM} à  $2f_{PEM}$  et sans analyseur (points noirs). Bien que les amplitudes ne coïncident pas (à un facteur près<sup>1</sup>), les deux signaux présentent une allure

1. L'origine du facteur est multiple : les détections synchrones mesurent la valeur efficace du

commune. Les deux dimères présentés ici sont orientés approximativement à  $90^\circ$  l'un de l'autre et cet angle explique que le dichroïsme de l'un apparaisse positif et l'autre négatif, conformément aux observations faites sur la cartographie réalisée avec le PEM.

Ainsi, le dispositif expérimental permet également de sonder du dichroïsme linéaire sur l'ensemble du spectre accessible et de manière plus rapide et plus simple mathématiquement qu'avec l'analyseur. L'ajout de l'analyseur reste toutefois nécessaire pour une caractérisation complète de l'anisotropie étudiée.

### 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré comment le dispositif expérimental de double modulation permet de caractériser totalement l'anisotropie de nanostructures individuelles à travers les exemples de 4 nanosystèmes (un monomère et trois dimères). Dans un premier temps, nous avons déterminé optiquement l'orientation de l'axe des dimères et nous avons comparé ces valeurs mesurées à celles observées sur des images de microscopie électronique. Cette corrélation a montré un très bon accord et a permis de valider notre dispositif expérimental pour l'étude de l'orientation de nano-anisotropies optiques. Dans un second temps, le dispositif a permis de mesurer le dichroïsme linéaire intrinsèque de ces nanostructures. Après calibration des spectres obtenus, nous les avons comparés à des prédictions théoriques calculées avec la théorie de Mie. Nous avons trouvé un très bon accord sur l'amplitude du dichroïsme linéaire des objets étudiés. Finalement, cette technique originale a permis de mesurer le déphasage entre le champ électromagnétique incident et le champ diffusé qui intervient lors de la résonance dipolaire du dimère. La technique de double modulation permet donc la détermination de la phase de la lumière à partir de mesures de l'intensité transmise.

Dans ce chapitre, nous avons également étudié la possibilité d'utiliser le PEM comme modulation sans analyseur. En effet, la réalisation de cartographies à la fréquence double  $2f_{PEM}$  sans analyseur permet de mettre en évidence rapidement la présence de dichroïsme. Nos résultats indiquent que la modulation en polarisation peut suffire pour étudier l'anisotropie de nanoparticules individuelles. En parallèle, des premières mesures de spectres utilisant le PEM à  $2f_{PEM}$  sans analyseur ont mis en évidence la bonne saisie du dichroïsme linéaire de dimères.

Nous pouvons conclure que notre dispositif expérimental associé à une représentation en matrice de jones de l'anisotropie de l'objet nanométrique est efficace pour caractériser complètement des nano-objets présentant une anisotropie linéaire. Dans le chapitre suivant, les objets d'études ne seront plus des dimères de sphères mais des nanostructures lithographiées qui présentent une anisotropie circulaire.

---

signal, l'orientation du dimère joue aussi un rôle à travers le terme  $\sin(2q)$ .



# 4

## Etude de structures chiro-plasmoniques nanolithographiées

### Sommaire :

<b>4.1</b>	<b>Etudes préliminaires et description de l'échantillon . . . . .</b>	<b>123</b>
<b>4.2</b>	<b>Etude de l'extinction et de l'anisotropie optique de gammadions . . .</b>	<b>130</b>
4.2.1	Mesures d'extinction par SMS . . . . .	130
4.2.2	Mesure de l'anisotropie par modulation de polarisation . . . . .	133
<b>4.3</b>	<b>Etude de l'extinction et de l'anisotropie optique de « nano-<math>\uparrow</math> » . . .</b>	<b>138</b>
4.3.1	Extinction des nano- $\uparrow$ . . . . .	141
4.3.2	Mesures d'anisotropie sur les ensembles . . . . .	145
4.3.3	Mesures d'anisotropie sur des structures uniques . . . . .	148
<b>4.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>150</b>

La chiro-plasmonique est un domaine de recherche qui s'est intensément développé au cours des dernières années. Comme illustré dans l'introduction générale, on trouve de très nombreuses géométries de nanostructures chirales : les plus évidentes sont en trois dimensions (hélices, empilements asymétriques) mais il est également possible d'étudier la réponse optique de nanostructures dites « 2D ». Il est important de noter que la chiralité est par définition une propriété tri-dimensionnelle, car tout objet plan peut être superposé à son image dans un miroir. Par conséquent, de telles nanostructures « 2D » ne présentent *idéalement* pas de différence entre le dessus et le dessous. Néanmoins, si une telle structure idéale ne présente pas de réponse chiroptique en théorie, la présence d'un substrat sur une de ses faces (en conditions expérimentales) génère une brisure de symétrie selon le troisième axe. Cette brisure de symétrie conduit à une réponse chiroptique non nulle permettant la classification de ces nano-objets « 2D » dans le domaine de la chiralité tri-dimensionnelle [42]. Le principal intérêt de ces nanostructures « 2D » face aux nanostructures tridimensionnelles plus complexes est qu'elles sont plus simples à réaliser *via* lithographie.

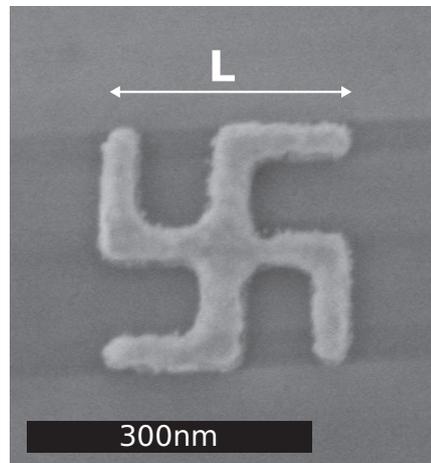
La lithographie est une technique de nanofabrication dont le principe est d'utiliser le faisceau d'électrons d'un microscope électronique à balayage pour dessiner dans une matrice les motifs voulus. Les zones insolées de la matrice sont ensuite éliminées par un traitement chimique. L'échantillon est alors déposé dans une chambre à évaporation dans laquelle un métal, dans notre cas de l'or, est évaporé de sorte à former un film continu et homogène sur l'échantillon. Le film d'or est donc en contact soit avec la matrice soit directement avec le substrat. La dernière étape consiste à éliminer la matrice restante pour que seules les parties du film d'or en contact avec le substrat persistent sur l'échantillon. Les motifs ainsi obtenus sont d'une épaisseur fixée par le temps et le taux d'évaporation du métal. La technique telle que décrite ici correspond à la technique la plus classique de la nanolithographie mais il existe de nombreuses variantes [135-137]. Les échantillons étudiés dans ce chapitre ont été réalisés par lithographie au laboratoire Lumière, nanomatériaux et nanotechnologies (L2n) de l'université de Troyes dans le cadre de la collaboration de notre équipe avec le groupe de Renaud Bachelot. De nombreux paramètres expérimentaux influent sur la précision géométrique finale des nanostructures réalisées et le savoir-faire acquis au L2n a permis l'étude d'échantillons d'une grande qualité (faible nombre de structures défectueuses, excellente résolution spatiale).

Dans ce chapitre, nous explorons la réponse chiroptique de plusieurs nanostructures lithographiées de géométries variées. Nous nous intéressons dans un premier temps à des structures de type gammadion. Du fait de la complexité de ces structures qui présentent plusieurs « bras », nous nous sommes ensuite intéressés à des géométries plus simples, en forme du chiffre 1. Ces échantillons reposent sur un substrat de quartz recouvert d'un dépôt de  $\text{TiO}_2$  de 3 nm sur l'ensemble de la surface.

## 4.1 Etudes préliminaires et description de l'échantillon

On trouve dans la littérature chiro-plasmonique des nanostructures lithographiées de nombreuses géométries, mais une géométrie est plus courante que les autres : il s'agit de gammadions [40-44]. Cette forme de croix dont les quatre bras sont tournés dans le même sens existe sous deux formes images en miroir l'une de l'autre et est donc chirale lorsque déposée sur un substrat. Les études de la littérature font état d'un dichroïsme circulaire présent principalement dans le domaine spectral du visible, pour des gammadions de quelques centaines de nanomètres de longueur. Il est délicat de comparer les mesures de dichroïsme circulaire rapportées dans les différents articles, car plusieurs définitions du dichroïsme circulaire sont utilisées et ne sont pas toutes équivalentes.

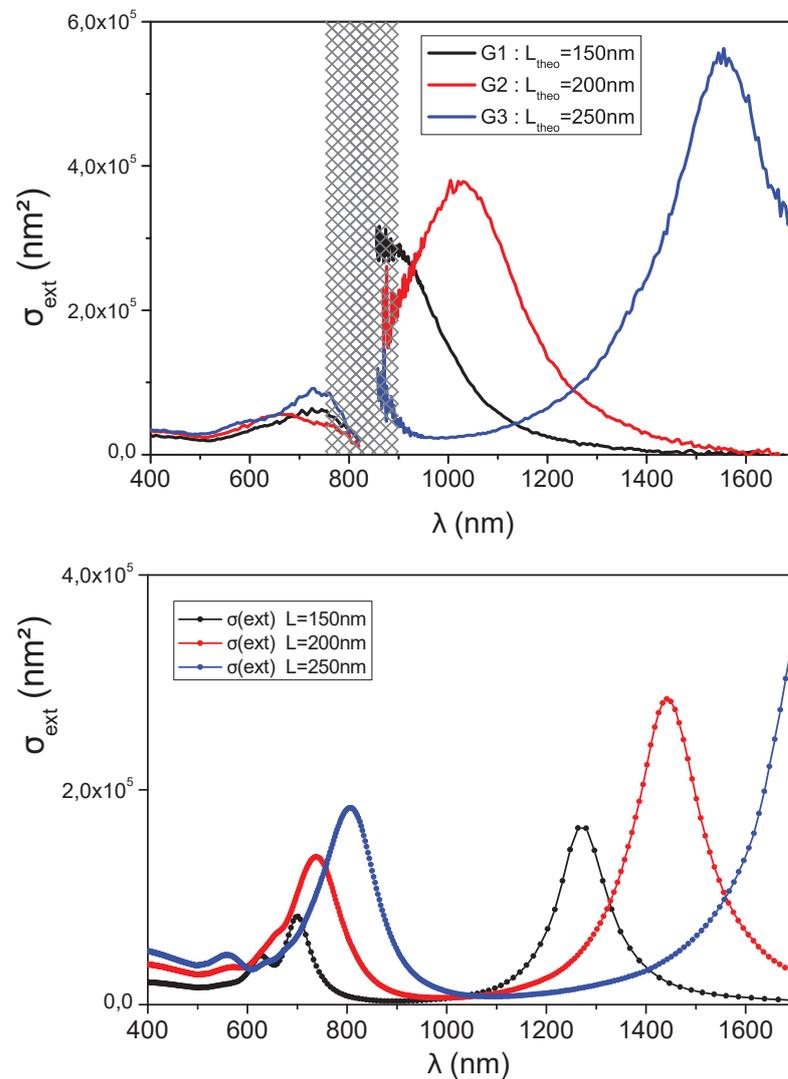
Notre première étude de structures chiro-plasmoniques s'est donc portée sur des gammadions réalisés par lithographie au laboratoire L2n. Une de ces structures est visible sur l'image 4.1, obtenue par microscopie électronique à balayage. Ce gammadion mesure approximativement 260 nm de longueur pour une largeur de tracé de 35 nm (avec une variation de moins de 10 nm sur l'ensemble du gammadion). Les gammadions mesurent en moyenne 35 nm de hauteur, avec des variations locales de 5 nm selon nos observations réalisées *via* profilométrie en utilisant la microscopie à force atomique.



**Figure 4.1** – Image de MEB d'un gammadion étudié optiquement. La dimension notée  $L$  correspond à la longueur totale d'un côté.

Nous avons étudié optiquement trois dimensions de gammadions, théoriquement de côté  $L = 250$  nm,  $L = 200$  nm et  $L = 150$  nm. Les sections efficaces d'extinction mesurées sur trois des structures étudiées par SMS sont comparées aux sections efficaces calculées

par simulation par éléments finis en figure 4.2.



**Figure 4.2** – En haut : sections efficaces d’extinction de trois gammadions uniques de dimensions précisées dans la légende. En-dessous : sections efficaces d’extinction calculées par éléments finis pour les trois gammadions « idéaux ». Les structures de 35 nm d’épaisseur sont déposées sur un substrat d’indice  $n = 1.5$  (très proche de l’indice du substrat de quartz) et la fonction diélectrique de l’or utilisée est celle de Johnson et Christy [60].

Les spectres d’extinction par SMS sont réalisés du visible jusque dans l’infrarouge, en deux temps et en utilisant deux détecteurs différents. Cela a pour conséquence de laisser une zone « aveugle » entre les deux domaines spectraux (au-delà de 800 nm et avant 900 nm). De plus, au-delà de 750 nm, on observe une baisse de l’intensité lumineuse

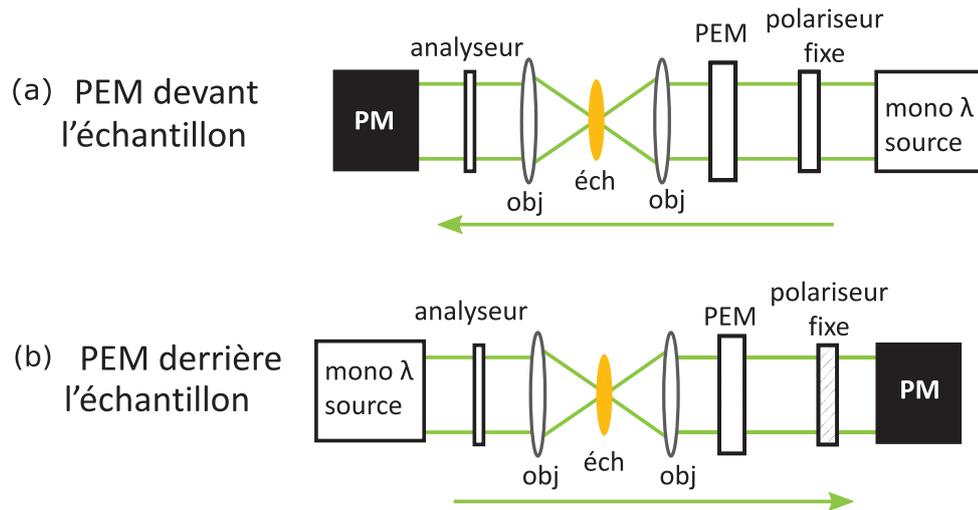
et de la sensibilité du photodétecteur couplée à l'apparition de l'ordre 2 du réseau du monochromateur perturbant la mesure. Par conséquent, dans le cas des mesures prises dans la gamme du visible, seules les mesures aux longueurs d'ondes inférieures à 750 nm sont considérées. La bande grisée sur les spectres de la figure 4.2 correspond à cette zone aveugle.

Les spectres d'extinction montrent tout d'abord que la taille des nanostructures influencent directement l'extinction : plus le gammadion est grand, plus la résonance dipolaire est décalée vers l'infrarouge. Ce comportement se retrouve dans les simulations et on observe une allure tout à fait comparable aux mesures expérimentales. Nous notons toutefois un désaccord spectral entre la théorie et l'expérience. La position exacte des pics est difficile à reproduire du fait d'une grande sensibilité de celle-ci à la morphologie fine du gammadion.

Les simulations du dichroïsme circulaire de ces structures relativement petites par rapport à celles trouvées dans la littérature ont mis en évidence un dichroïsme circulaire en extinction très faible : de l'ordre de  $10^{-4}$  relativement à l'extinction, ce qui se situe en-dessous de la limite de détection du dispositif développé.

Cette étude a également permis d'évaluer que les effets de dichroïsme circulaire attendus pour des nanostructures chirales de ce type sont suffisamment faibles pour que la modulation spatiale induite par le PEM suffise à perturber la mesure (cette modulation a été discutée dans la section 2.3.2). Aussi, il a fallu revoir le dispositif expérimental afin de s'affranchir de cet effet. Pour cela, le PEM a été déplacé *derrière* les objectifs [119]. La figure 4.3 schématise les changements opérés sur le montage. Le chemin optique a été inversé par rapport à précédemment : le polariseur fixe est situé après le PEM et celui que nous positionnons à  $-45^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$  est situé *avant* les objectifs. Le développement dans le formalisme de Jones du dispositif expérimental dans cet agencement permet de conclure que les protocoles mathématiques permettant d'extraire les informations des anisotropies en présence sont peu modifiés par rapport à ceux de la configuration précédente. En particulier, le modèle d'une anisotropie linéaire suivie d'une anisotropie circulaire puis du PEM (AL-AC-PEM) présente peu de différences avec celui utilisé précédemment. Les différences entre les deux modèles sont développées dans l'annexe B.

Dans tous les cas, les structures étudiées ici présentent un dichroïsme circulaire en extinction trop faible pour le dispositif. En conséquence, nous avons élaboré un nouvel échantillon avec des nano-objets plus grands, de géométries variées et susceptibles de présenter un dichroïsme circulaire plus important. Le design de ce nouvel échantillon

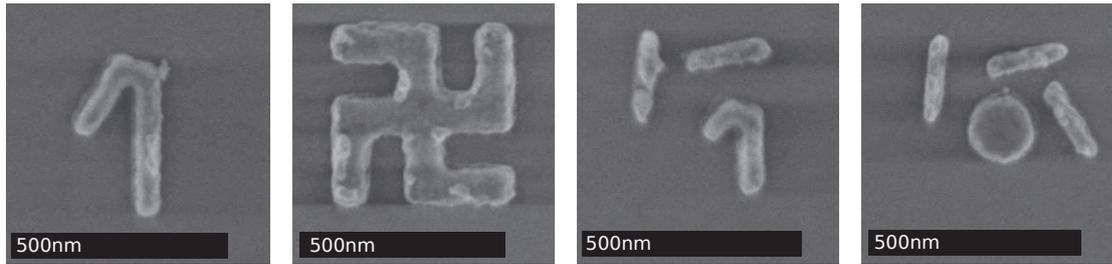


**Figure 4.3** – Schémas représentant les deux configurations du dispositif expérimental (mono  $\lambda$  source : source monochromatique, obj : objectif, éch : échantillon, PM : photomultiplicateur, PEM : modulateur photoélastique). **(a)** : le PEM est placé devant l'échantillon, le premier polariseur est fixé à  $45^\circ$  dans le référentiel du PEM et le second, appelé analyseur, est mobile. **(b)** : le PEM est placé derrière l'échantillon. Le premier polariseur rencontré par la lumière devient l'analyseur et est mobile tandis que le second est celui fixé à  $45^\circ$  dans le référentiel du PEM. Dans les deux cas, la flèche verte symbolise le sens de propagation de la lumière.

permet à la fois l'étude optique de ces structures à l'échelle individuelle (en conservant un espace suffisant entre chaque nanostructure) et en assemblées de nanostructures regroupées au sein de zones de  $17\mu\text{m}$  par  $17\mu\text{m}$ . Ainsi, il est possible de comparer la réponse optique d'un nano-objet unique avec celle d'une assemblée de ces mêmes objets.

Le second échantillon a été développé pour proposer différentes géométries, chacune observable à l'échelle individuelle et en ensemble. Nous avons élaboré quatre géométries visibles sur la figure 4.4 appelées, de gauche à droite, des nano- $\uparrow$ , des gammadions, des «  $\uparrow$  habillés » et des oligomères. Chaque géométrie chirale est présente sous ses deux formes (ses deux énantiomères) que nous nommons énantiomère 1 et énantiomère 2.

Le réseau de nanostructures a été construit comme un tableau à double entrée : les colonnes correspondent chacune à une géométrie des nanostructures et chaque ligne correspond à un flux d'électrons utilisé lors de l'insolation de la matrice. Ce dernier paramètre affecte directement la largeur du trait de la structure finale et est assez sensible : un tracé trop fin risque d'entraîner le décollement du film d'or avec la matrice lors du lift-off (le retrait de la matrice) et donc la perte de la nanostructure. A l'inverse, un tracé



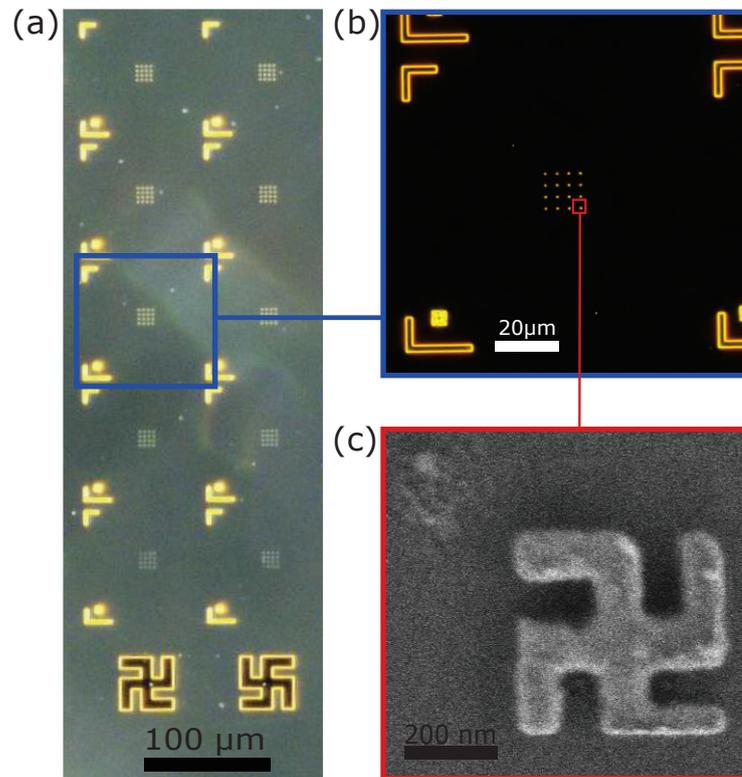
**Figure 4.4** – Images de microscopie électronique à balayage d’une nanostructure de l’énantiomère 1 pour les 4 géométries réalisées par lithographie. Ces structures ont une épaisseur de 50 nm. De gauche à droite : un nano- $\uparrow$ , un gammadion, un  $\uparrow$  habillé et un oligomère.

trop épais peut entraîner des déformations de la géométrie désirée. Pour cet échantillon, il a été choisi de réaliser cinq lignes correspondant à cinq flux d’électrons différents afin de garantir la viabilité d’au moins l’une d’entre elles.

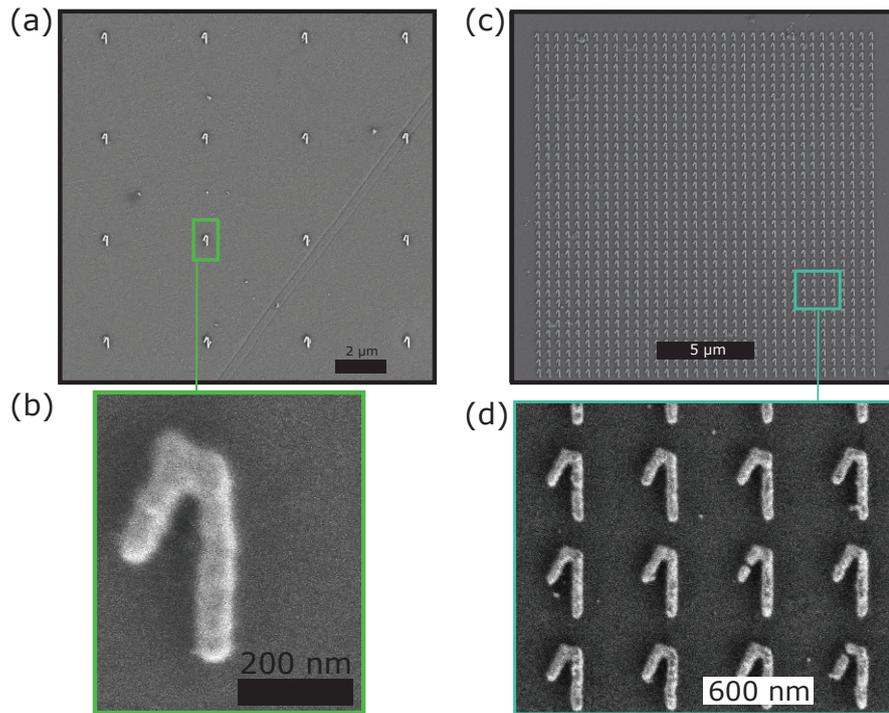
La figure 4.5 présente la structure de l’échantillon à trois échelles différentes à travers l’exemple des gammadions. Une structure d’une cinquantaine de micromètres a été ajoutée en dessous de chaque colonne pour faciliter le repérage des objets (visible sur l’insert (a)). Sur celles-ci, on peut voir les deux énantiomères du gammadion : à gauche l’énantiomère 1 et à droite l’énantiomère 2.

L’intersection entre une ligne et une colonne définit une case, de  $100\ \mu\text{m}$  par  $100\ \mu\text{m}$  délimitée par des repères visibles sur la figure 4.5(a). Dans chaque case, un rappel grossi de la géométrie présente est visible dans le coin en bas à gauche. Chaque case ainsi délimitée contient soit la même nanostructure répétée 16 fois en un réseau carré de 4 par 4 objets espacés de  $3.75\ \mu\text{m}$  afin de permettre l’étude de chacun *individuellement*, soit une zone de  $17\ \mu\text{m}$  par  $17\ \mu\text{m}$  qui contient un réseau de 35 lignes par 35 colonnes de la nanostructure avec un pas de 500 nm pour les étudier en *assemblées*. La figure 4.6 illustre les deux types de configurations possibles à travers l’exemple de nano- $\uparrow$ .

Le fait de pouvoir étudier jusqu’à 16 fois la même structure permet d’observer l’existence (ou non) d’une réponse propre à la géométrie et aussi de sonder l’influence d’éventuelles variations morphologiques fines.



**Figure 4.5** – (a) Image en champ sombre de l'échantillon lithographié. On distingue les colonnes correspondant aux deux énantiomères, et les lignes correspondant aux différentes largeurs du tracé. Les réseaux de nanostructures d'or sont visibles dans certaines cases. (b) Image en champ sombre d'une case de l'échantillon lithographié. On distingue les nanostructures uniques en réseau carré. Il s'agit ici de gammadions de l'énantiomère 1. (c) Image de microscopie électronique à balayage d'une des structures de la case présentée au-dessus. L'asymétrie horizontale observée est un artefact lié à des effets de charge de l'échantillon perturbant l'imagerie.



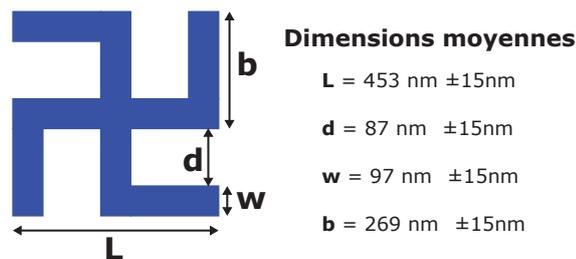
**Figure 4.6** – Image en microscopie électronique à balayage de l'échantillon lithographié. (a) : Image d'une case présentant les 16 structures isolées de l'énantiomère 1. (b) : Zoom sur une nanostructure de la case du dessus. (c) : Image d'une case correspondant au réseau de 15  $\mu\text{m}$  par 15  $\mu\text{m}$  de l'énantiomère 1 utilisé pour les mesures sur des ensembles de structures. (d) : Zoom sur une petite zone de la case du dessus dans lequel on peut distinguer des variations entre les différents nano-objets.

## 4.2 Etude de l'extinction et de l'anisotropie optique de gammadions

Les premiers objets étudiés sont les gammadions, dans la continuité des premières mesures préliminaires. Ces gammadions sont sensiblement plus grands que ceux de l'échantillon précédent dans le but d'amplifier la réponse dichroïque de ces objets.

Les dimensions moyennes des gammadions sont données dans la figure 4.7. En moyenne, ils mesurent 453 nm de côté avec une variation de  $\pm 15$  nm d'un nano-objet à l'autre.

La figure 4.8 présente les images de microscopie électronique des quatre gammadions de chaque énantiomère étudiés optiquement. Malgré des variations de quelque nanomètres, les nano-objets présentent une morphologie très similaires. Nous avons sélectionné deux cases de la même ligne, celle dont les structures sont les mieux définies.

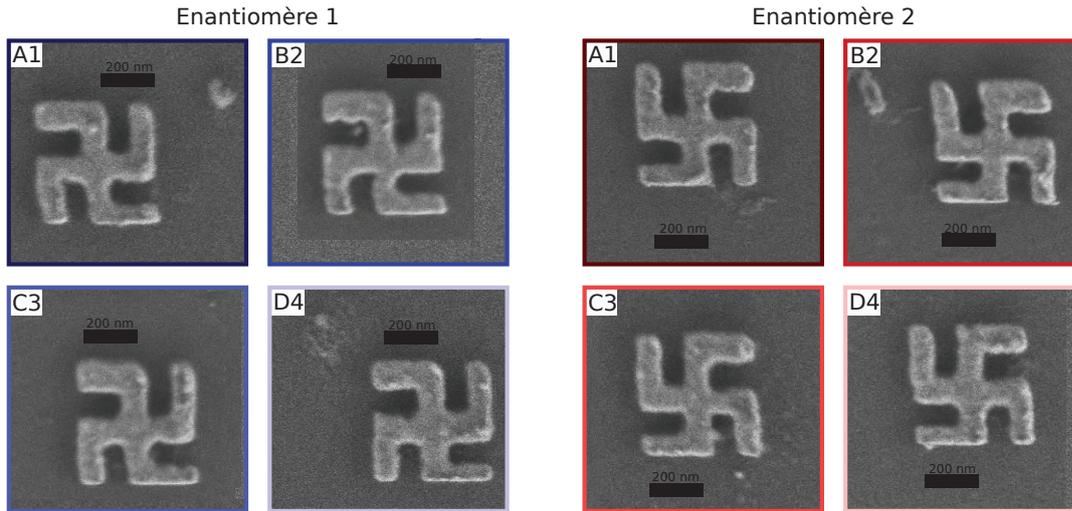


**Figure 4.7** – Dimensions moyennes mesurées sur les images de microscopie électronique des 8 gammadions étudiés. Les incertitudes tiennent compte des variations mesurées entre les différents nano-objets.

### 4.2.1 Mesures d'extinction par SMS

La première expérience consiste à réaliser les spectres d'extinction en lumière non polarisée pour les différents gammadions. Cela permet d'observer si les variations individuelles observées au MEB induisent une réponse optique différente entre eux. De plus, les spectres permettent d'identifier les régions spectrales intéressantes pour l'étude en polarisation.

Ces gammadions sont sensiblement plus grands que les nanoparticules étudiées jusqu'ici en SMS. L'amplitude de modulation de la SMS a du être augmentée en proportion



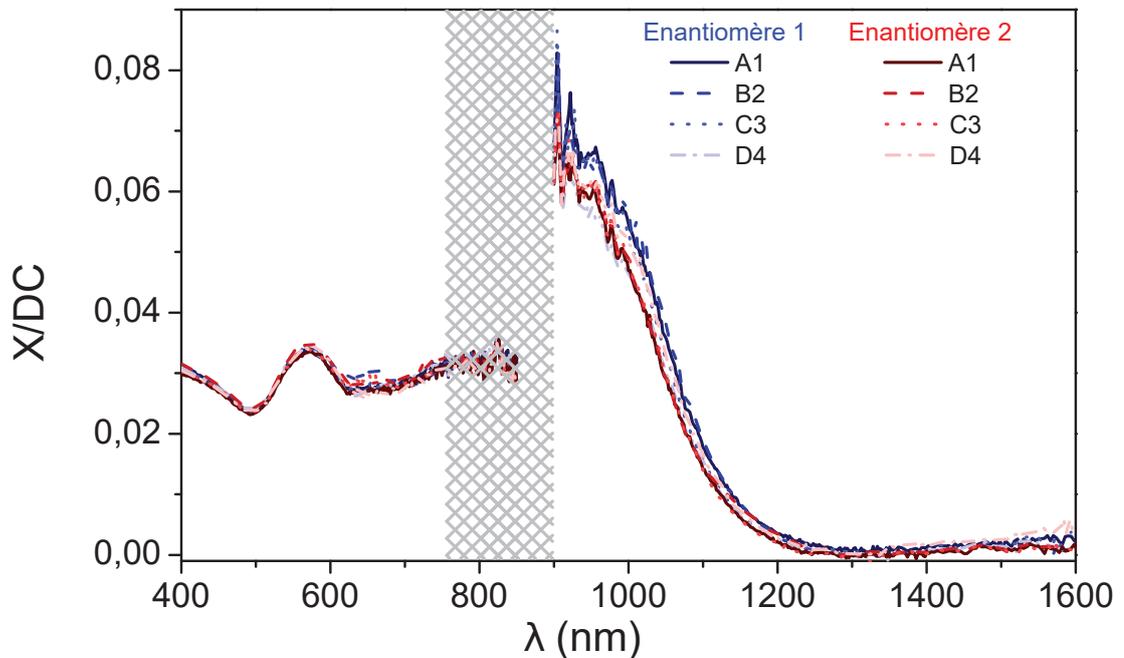
**Figure 4.8** – A gauche : images de microscopie électronique des 4 gammadions de l'énantiomère 1 : A1(1) B2(1), C3(1) et D4(1). A droite : images de microscopie électronique des 4 gammadions de l'énantiomère 2 : A1(2) B2(2), C3(2) et D4(2). Le code couleur est réutilisé pour l'ensemble des résultats suivants.

à  $1\ \mu\text{m}$  au lieu de  $0.8\ \mu\text{m}$ . De plus, nous soulignons que les gammadions de cette taille sortent du cadre de l'approximation locale puisque leur taille n'est plus négligeable devant celle du spot. Par conséquent la calibration des spectres expérimentaux n'est plus possible. Les spectres présentés sont donc les mesures expérimentales et la comparaison avec les prédictions théoriques est uniquement qualitative.

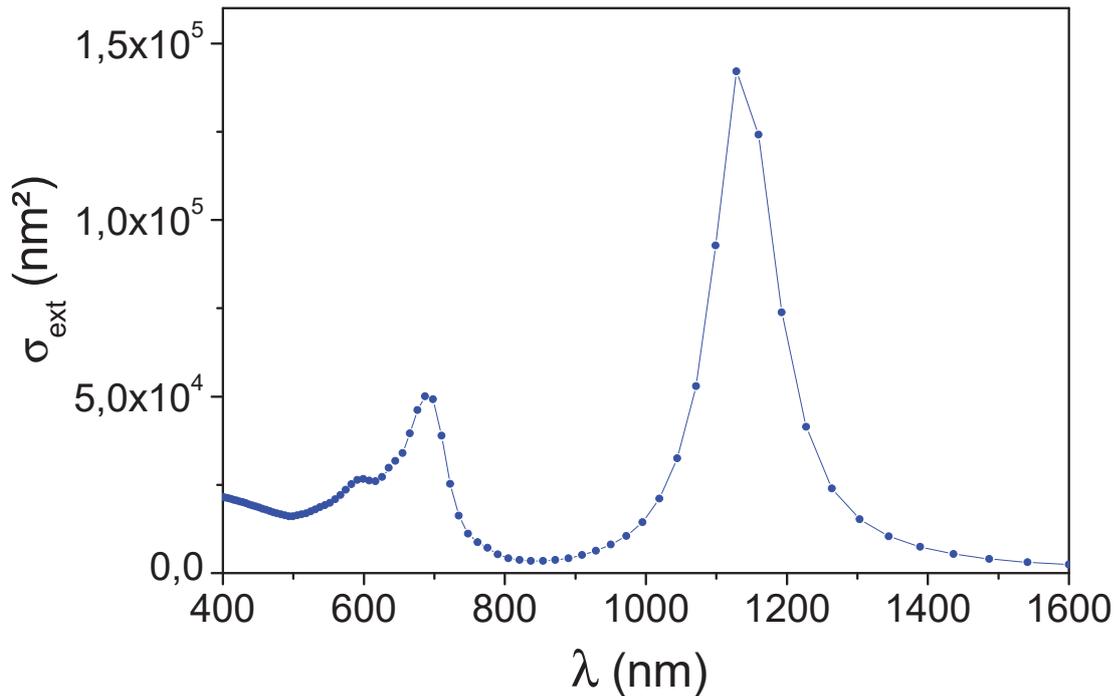
Les spectres d'extinction par SMS sont réalisés du visible jusque dans l'infrarouge, en deux temps comme expliqué plus tôt. A nouveau les spectres sont divisés en deux régions spectrales. Les spectres d'extinction sont visibles sur la figure 4.9. Les gammadions présentent tous une extinction semblable, qu'ils soient de l'énantiomère 1 ou 2. On observe une résonance principale dans le proche infrarouge, autour de  $950\ \text{nm}$ . Dans la gamme du visible, les huit gammadions présentent la même extinction de  $400\ \text{nm}$  jusqu'à  $615\ \text{nm}$  environ puis de nouveau de  $690\ \text{nm}$  jusqu'à  $750\ \text{nm}$ . Entre les deux, un très léger pic d'extinction est observé pour certaines structures (en particulier B2 de l'énantiomère 1) uniquement entre  $615\ \text{nm}$  et  $690\ \text{nm}$ .

La figure 4.10 présente le spectre d'extinction calculé par Comsol d'un gammadion régulier présentant les dimensions moyennes données en figure 4.7. Malgré la présence d'une résonance principale dans l'infrarouge, sa position spectrale ne coïncide pas avec celle obtenue expérimentalement. De plus, l'extinction présente deux pics dans le visible, à  $600\ \text{nm}$  et à  $700\ \text{nm}$ , alors qu'expérimentalement nous n'en observons qu'un seul.

Contrairement au cas du premier échantillon (figure 4.2), les calculs par éléments finis n'ont pas permis de reproduire l'allure de l'extinction mesurée expérimentalement sur ces objets. La corrélation avec les images MEB ne permet pas non plus d'établir un lien direct entre les variations morphologiques et les variations des spectres d'extinction, en particulier autour de 650 nm. La différence principale avec le premier échantillon étudié étant la taille des structures (qui font ici plus de 400 nm de côté) nous pensons que la taille finie du spot n'est plus négligeable et qu'il faudrait la prendre en considération dans les calculs. De plus, les simulations se sont avérées très sensibles aux dimensions des objets et de légères variations peuvent avoir des effets marqués dans le spectre d'extinction. Ainsi, les conditions expérimentales s'éloignent sensiblement des conditions des calculs par la forme de l'onde excitatrice en plus des variations fines de morphologie.



**Figure 4.9** – Spectres d'extinction obtenus par SMS à  $2f$  de huit gammadions étudiés individuellement dont les images en microscopie électronique sont visibles sur l'image 4.8. La zone grisée correspond à la zone aveugle du dispositif liée à l'utilisation de deux détecteurs différents.



**Figure 4.10** – Section efficace d’extinction d’un gammadion de l’énantiomère 1 obtenu par simulations par éléments finis. Ses dimensions sont celles définies sur la figure 4.7. Le gammadion est déposé sur un substrat d’indice  $n = 1.5$  et la fonction diélectrique de l’or est celle de Johnson et Christy [60].

#### 4.2.2 Mesure de l’anisotropie par modulation de polarisation

L’étude de l’anisotropie des gammadions s’est concentrée sur la gamme spectrale du visible. Des calculs théoriques et les résultats de la littérature indiquent que c’est dans le visible que ces structures sont susceptibles de présenter du dichroïsme circulaire [40, 44, 138]. En effet, seule la résonance dipolaire est dans l’infrarouge alors que les modes susceptibles de présenter du dichroïsme correspondent à des modes d’ordre polaires supérieurs et à leur couplage, présents donc à des longueurs d’onde plus courtes.

Afin de tenir compte de l’ensemble des anisotropies susceptibles d’exister au sein du dispositif expérimental, les signaux sont analysés en utilisant le protocole d’une anisotropie linéaire suivie d’une anisotropie circulaire (modèle ALAC présenté dans le chapitre 2). L’utilisation de ce modèle permet une étude de l’ensemble des paramètres d’anisotropie. Afin de s’affranchir des anisotropies résiduelles du dispositif expérimental, une référence mesurée sur l’échantillon mais en-dehors des objets (substrat seul) est systématiquement soustraite aux signaux.

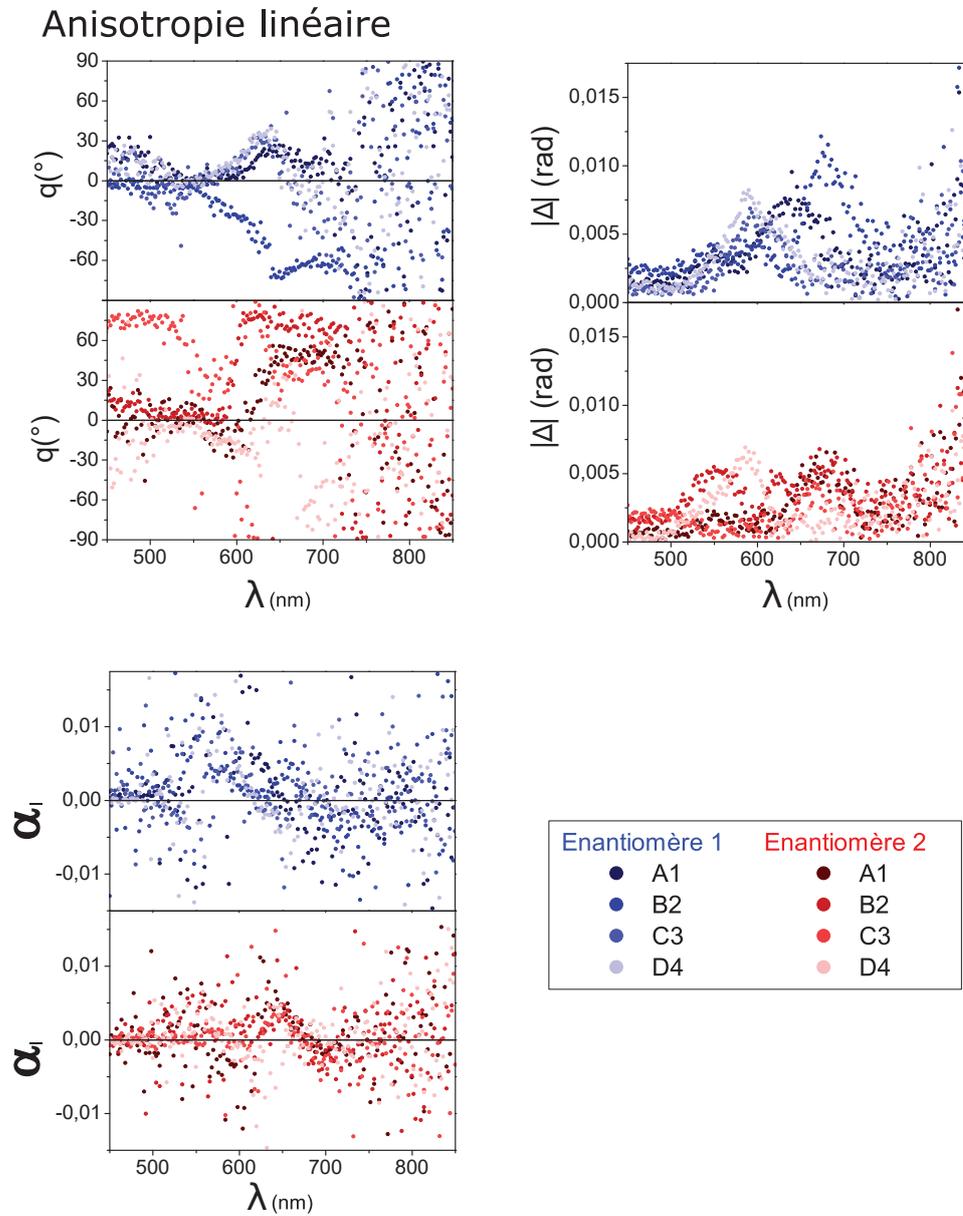
Le protocole utilisé offrant d'une part une analyse de l'anisotropie circulaire, et d'autre part des paramètres d'anisotropie linéaire éventuellement présents, nous commençons par exposer ces derniers. La figure 4.11 présente les paramètres d'anisotropie linéaire obtenus expérimentalement pour les huit gammadions, regroupés par énantiomère.

L'orientation de l'anisotropie  $q$  des deux énantiomères a un comportement très similaires sur la figure 4.11 :  $q$  est nul ou vaut  $\pm 90^\circ$  sur toute la gamme, avec une zone de variations entre 600 nm et 700 nm. Les deux extremum  $\pm 90^\circ$  correspondent tous deux à la même orientation horizontale dans le repère du PEM. Ces valeurs de  $q$  ( $0^\circ$  et  $\pm 90^\circ$ ) correspondent à des angles aveugles pour le PEM et on s'attend donc à un niveau de bruit important sur la valeur du dichroïsme linéaire  $\alpha_l$ . Mathématiquement, le lien entre les deux valeurs provient de la division par le terme  $\sin(2q)$  dans le calcul de  $\alpha_l$  disponible dans l'annexe B.3. La figure 4.11 montre effectivement que le dichroïsme linéaire issu des mesures a un rapport signal sur bruit permettant difficilement une analyse. Nous ajoutons par ailleurs que le dichroïsme linéaire théorique de gammadions est sensé être nul, ces objets étant symétriques par rotation de  $90^\circ$  dans le plan. Ainsi, il n'existe pas deux axes orthogonaux de polarisation de la lumière pour lesquels le gammadion idéal ne présente pas la même extinction. La biréfringence linéaire mesurée présente elle aussi un comportement assez proche entre les deux énantiomères, avec un niveau de signal oscillant entre  $5.10^{-3}$  et  $10^{-2}$  radians entre 400 nm et 750 nm. Les gammadions ne présentant théoriquement pas d'anisotropie linéaire, il est difficile de mener plus loin l'interprétation des résultats linéaires pour ces objets. Rappelons que nous nous sommes affranchis des anisotropies résiduelles du montage à travers la soustraction de la référence. Par conséquent, l'anisotropie linéaire mesurée provient vraisemblablement des gammadions eux-mêmes.

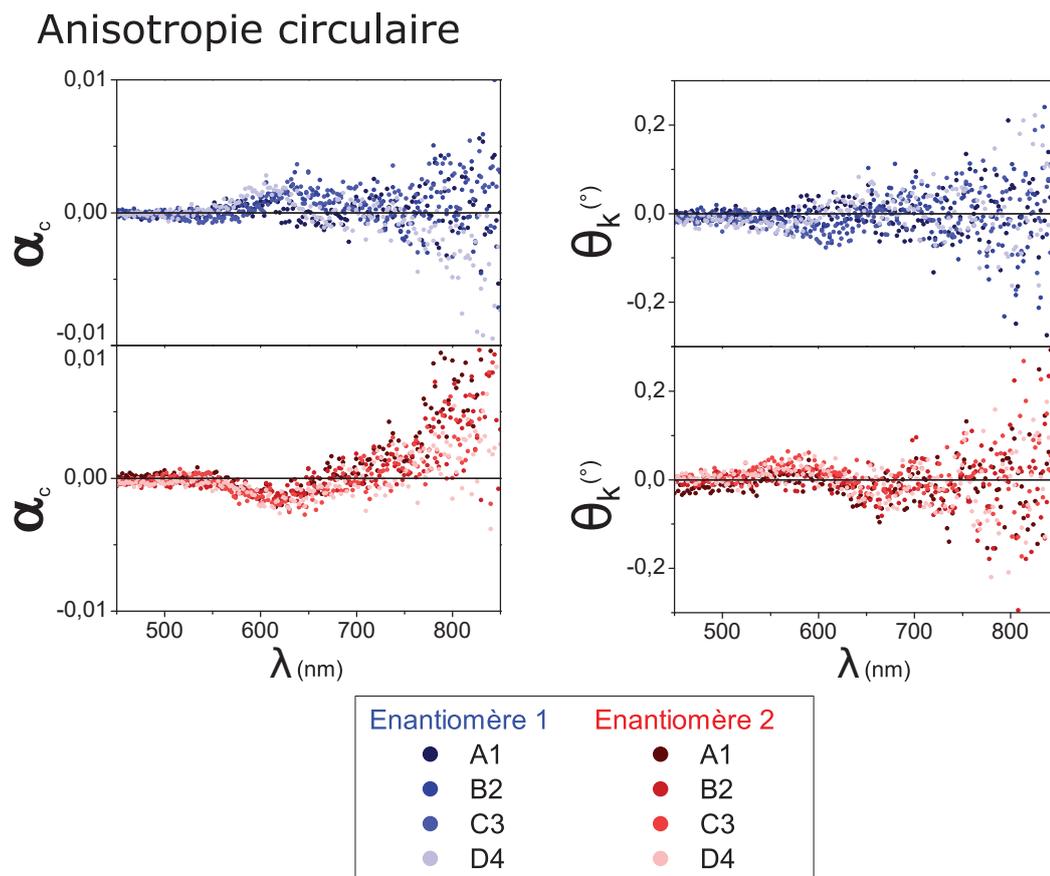
Nous nous intéressons maintenant aux paramètres qui caractérisent une anisotropie circulaire : le dichroïsme circulaire et le pouvoir rotatoire. La figure 4.12 présente les résultats expérimentaux pour les huit gammadions, regroupés par énantiomère.

Les paramètres d'anisotropie circulaire mesurés sur l'ensemble de la gamme du visible sont présentés sur la figure 4.12. On observe que pour les deux quantités que sont le dichroïsme circulaire et le pouvoir rotatoire le rapport signal sur bruit est très favorable de 450 nm à 750 nm environ. Au-delà, le niveau de bruit ne permet plus une interprétation fine des observations.

La figure 4.13 présente un agrandissement des courbes de dichroïsme circulaire et de pouvoir rotatoire centrés sur les longueurs d'onde d'intérêt (450 nm-750 nm). Les lignes



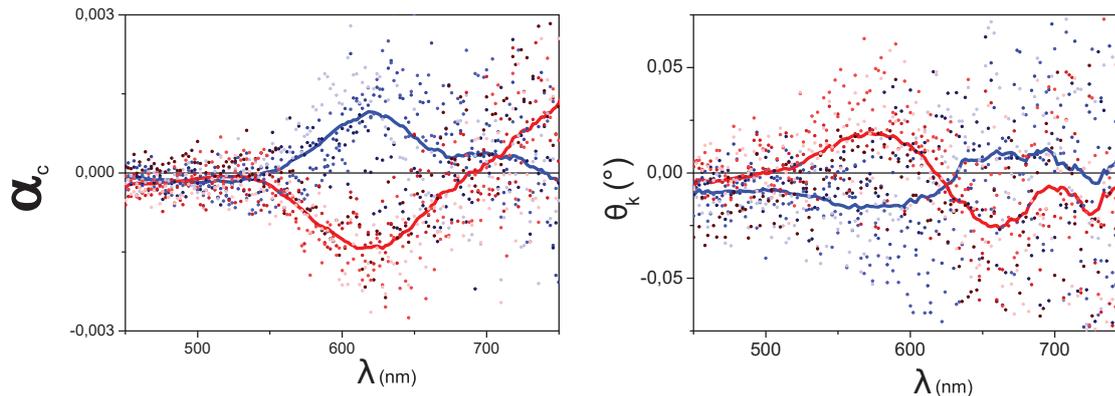
**Figure 4.11 – Paramètres d’anisotropie linéaire de huit gammadions.** De gauche à droite et de haut en bas : l’orientation de l’anisotropie linéaire  $q$ , la valeur absolue de la biréfringence linéaire  $|\Delta|$  et le dichroïsme linéaire  $\alpha_l$  des huit gammadions. La légende est la même pour les trois graphiques.



**Figure 4.12 – Paramètres d’anisotropie circulaire de huit gammadions.** A gauche : le dichroïsme circulaire des huit gammadions, regroupé par énantiomère. A droite : le pouvoir rotatoire associé.

continues représentent les moyennes par énantiomère : nous avons calculé la moyenne glissante du pouvoir rotatoire pour chaque objet puis réalisé une moyenne des quantités pour chaque énantiomère des deux graphiques. Le pouvoir rotatoire des gammadions présente un comportement particulier autour de 575 nm avec un pic positif dans le cas de l’énantiomère 1 et un creux pour l’énantiomère 2. Ce comportement s’inverse ensuite au-delà de 700 nm et les pouvoirs rotatoires des deux énantiomères se coupent autour de 625 nm. Cela correspond au comportement en « miroir » attendu pour le pouvoir rotatoire de deux énantiomères.

Le dichroïsme circulaire (DC) mesuré sur les gammadions est présenté sur la figure 4.12. Il présente un comportement propre à chaque énantiomère et est assez peu bruité jusqu’à 750 nm. En effet, on observe un dichroïsme circulaire positif autour de 620 nm pour l’énantiomère 1 et négatif pour l’énantiomère 2. Ce comportement est reproduit pour les quatre nano-objets de chaque énantiomère et est particulièrement visible sur



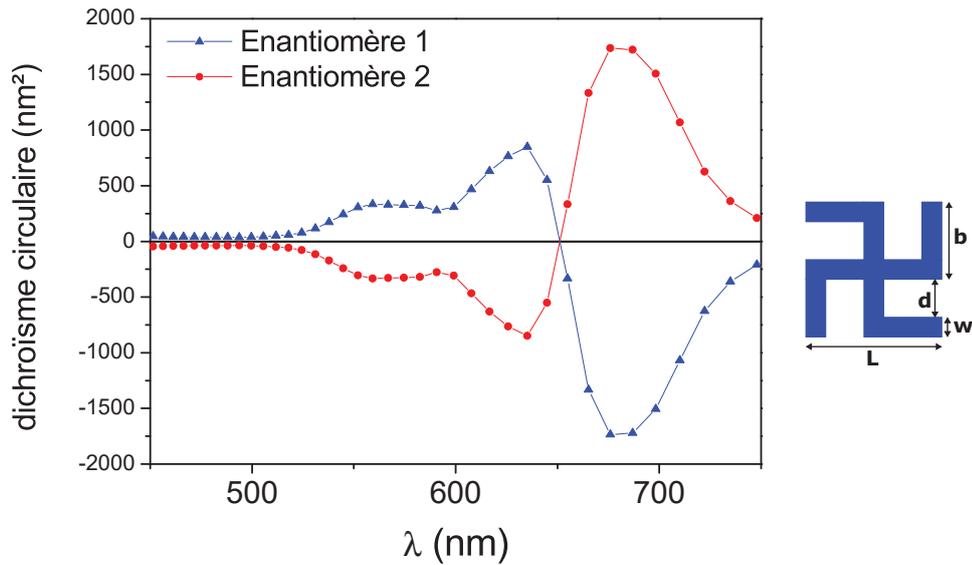
**Figure 4.13** – A gauche le dichroïsme circulaire des huit structures avec l’énantiomère 1 en bleu et l’énantiomère 2 en rouge. Pour guider l’œil, les traits continus montrent les moyennes pour chaque énantiomère. A droite : le pouvoir rotatoire (en degrés) a subi le même traitement.

la figure 4.13. On observe également une inversion du dichroïsme circulaire au-delà de 700 nm, surtout pour les structures de l’énantiomère 2. Le dichroïsme circulaire mesuré présente l’allure bisignée typique des courbes de DC. Enfin, l’extremum du DC est à 620 nm et cette longueur d’onde correspond aussi au croisement des pouvoirs rotatoires des deux énantiomères. C’est un comportement similaire aux relations de Kramers-Kronig qui lient ces deux quantités [139].

Nous présentons sur la figure 4.14 un spectre de dichroïsme circulaire obtenu par simulations par éléments finis. Les gammadions des simulations sont déposés sur un substrat (indice  $n = 1.5$  très proche de l’indice du substrat de quartz) et les dimensions sont les dimensions moyennes mesurées sur les images de MEB.

On retrouve le comportement de courbe bisignée attendu pour un DC avec le changement de signe autour de 650 nm. Cette allure correspond à ce que nous avons observé expérimentalement autour de 700 nm. Malgré ce décalage spectral entre les simulations et les expériences, on observe un bon accord qualitatif. Le rapport entre le dichroïsme circulaire et l’extinction d’un gammadion vaut  $3.10^{-2}$  dans les simulations (à 635 nm) et on observe une valeur similaire dans nos mesures expérimentales autour de 620 nm. En conclusion, l’ordre de grandeur et l’allure du dichroïsme circulaire mesuré dans nos expériences sont conformes aux simulations par éléments finis, malgré un décalage spectral.

Cette géométrie de gammadions a permis d’observer les premières mesures de dichroïsme circulaire d’un nano-objet individuel sur notre dispositif expérimental. Le di-



**Figure 4.14** – Dichroïsme circulaire obtenu par simulations par éléments finis d’un gammadion correspondant aux dimension moyennes observées expérimentalement :  $L=453$  nm,  $d=87$  nm,  $w=97$  nm et  $b=269$  nm conformément au schéma de droite.

chroïsme circulaire mesuré montre un comportement typique d’objets chiraux, avec en particulier une allure opposée (ou « en papillon ») des deux énantiomères. Ce comportement est retrouvé pour le pouvoir rotatoire, et les deux quantités présentent un comportement rappelant les relations de Kramers-Kronig.

### 4.3 Etude de l’extinction et de l’anisotropie optique de « nano- $\chi$ »

Le premier exemple de structures chirales, les gammadions, a permis de mesurer le dichroïsme circulaire de nanostructures individuelles pour la première fois au sein de notre équipe, en utilisant le montage expérimental que nous avons mis au point.

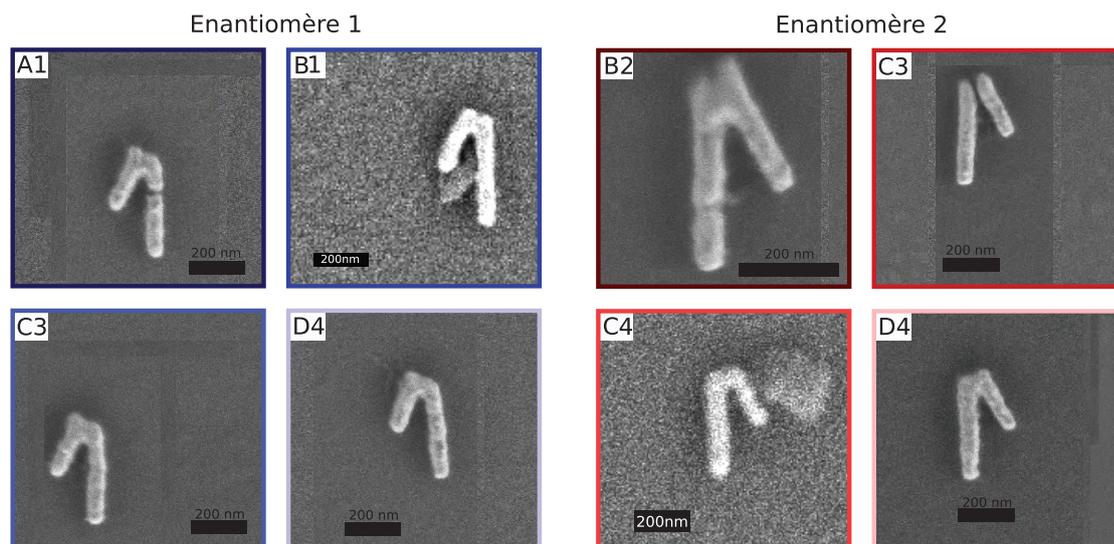
Cependant, les calculs par éléments finis montrent un dichroïsme circulaire maximal un peu en dessous de 700 nm, ce qui compte tenu du décalage spectral vers le rouge observé expérimentalement (comparaison entre les figures 4.13 et 4.14) se situe probablement plus loin dans l’infrarouge, à des longueurs d’onde non accessibles avec notre dispositif expérimental (dans la zone « aveugle » de jonction entre les deux détecteurs).

Dans le but de pouvoir mesurer le dichroïsme circulaire plus aisément, nous avons

étudié des nanostructures légèrement plus petites, donc susceptibles de présenter des résonances à des longueurs d'onde plus courtes, dans le visible. Les nano- $\uparrow$  présentent une longueur totale plus petite et un volume d'or total inférieur aux gammadions ce qui en fait de bons candidats pour présenter un dichroïsme circulaire à plus courte longueur d'onde.

L'étude de cette seconde géométrie a été réalisée à deux échelles : tout d'abord sur un ensemble composé d'une dizaine d'objets sondés simultanément, puis sur des nano- $\uparrow$  individuels afin de pouvoir comparer les réponses optiques d'objets uniques à celles d'assemblées des mêmes structures.

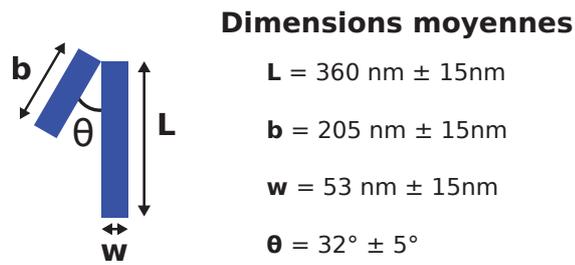
La figure 4.15 rassemble des images obtenues par microscopie électronique à balayage des huit nano- $\uparrow$  étudiés individuellement. On observe des cassures au sein de ces structures, en particulier au niveau de la jonction entre les traits, comme pour le nano- $\uparrow$  C3(2) (pour énantiomère 2).



**Figure 4.15** – Images de microscopie électronique des 4 nano- $\uparrow$  de l'énantiomère 1 à gauche : A1(1), B1(1), C3(1) et D4(1). A droite, images de microscopie électronique des 4 nano- $\uparrow$  de l'énantiomère 2 : B2(2), C3(2), C4(2) et D4(2). Le code couleur est réutilisé pour l'ensemble des résultats suivants.

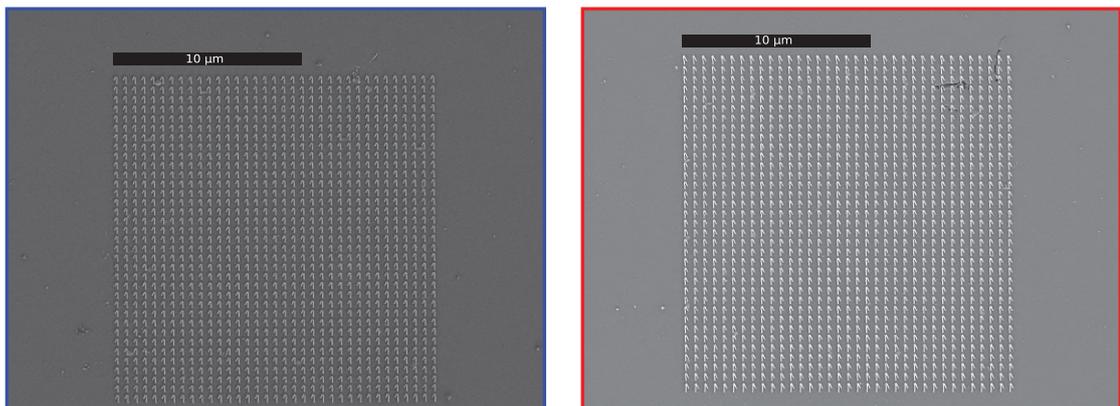
La taille moyenne des structures mesurées est reportée sur la figure 4.16. C'est cette géométrie qui est reprise pour réaliser les simulations par éléments finis.

Pour réaliser des mesures sur une dizaine de nanostructures simultanément, deux autres cases ont été étudiées (une pour chaque énantiomère). Chacune contient sur un



**Figure 4.16** – Dimensions moyennes des nano- $\uparrow$  observés par MEB. Les incertitudes tiennent compte des disparités entre les objets et des incertitudes de mesure.

carré de  $17 \mu\text{m}$  par  $17 \mu\text{m}$  un réseau de 35 lignes par 35 colonnes de nano- $\uparrow$  séparés d'un pas de  $500 \text{ nm}$  (centre-à-centre). Les nanostructures font en moyenne  $360 \text{ nm}$  de longueur, et le carré contient en tout  $35 \times 35 = 1125$  structures. Ce réseau est visible sur la figure 4.6 pour chaque énantiomère. Du fait de la taille du faisceau lumineux dans le plan de focalisation, les mesures sur les ensembles sondent simultanément une dizaine de nano-objets. La taille du spot varie en fonction de la longueur d'onde et donc la taille de la zone sondée varie légèrement : la largeur à mi-hauteur du maximum d'intensité lumineuse évolue de  $0.7 \mu\text{m}$  lorsque  $\lambda = 300 \text{ nm}$  à  $0.9 \mu\text{m}$  pour  $\lambda = 900 \text{ nm}$ . L'un des intérêts de l'étude de ces ensembles est de pouvoir amplifier le signal par addition des réponses de chaque objet. La figure 4.17 montre une image MEB des deux réseaux. On peut constater une bonne homogénéité des nano- $\uparrow$ , même si quelques défauts peuvent être observés ponctuellement.



**Figure 4.17** – Images de microscopie électronique à balayage des deux réseaux de nano- $\uparrow$  étudiés en utilisant le dispositif de spectroscopie par modulation de polarisation.

### 4.3.1 Extinction des nano- $\uparrow$

Dans un premier temps, nous commençons par mesurer l'extinction des nano-objets. Dans le cas particulier des ensembles de nano- $\uparrow$ , nous mesurons l'intensité transmise lorsque le faisceau optique est au centre de la case,  $I_{objets}$ , puis l'intensité transmise pour le faisceau hors de la case, nommée  $I_{ref}$ . L'extinction en lumière non polarisée des nanostructures peut se calculer comme étant  $(I_{ref} - I_{objets})/I_{ref}$ , et cette quantité est comparable à la quantité  $X/DC$  mesuré par SMS. Les spectres d'extinction ainsi obtenus pour les deux énantiomères des assemblées de  $\uparrow$  sont présentés sur la figure 4.18.

Les deux énantiomères présentent globalement le même comportement en extinction. Les transitions interbandes de l'or sont visibles jusqu'à 500 nm. On observe ensuite un premier pic centré sur 550 nm puis une zone de plus en plus bruitée à mesure que la longueur d'onde augmente. Enfin, on observe dans l'infrarouge une résonance de plus grande amplitude centrée autour de 1100 nm pour les 2 énantiomères.

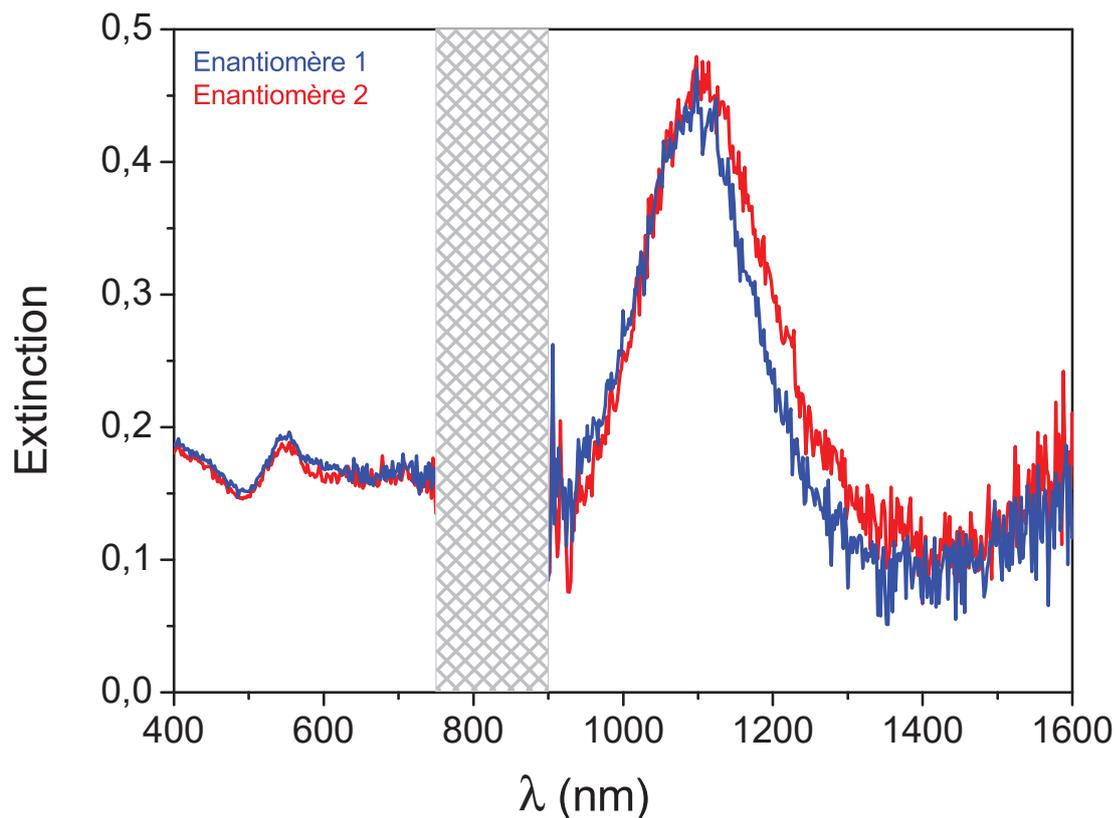


Figure 4.18 – Spectres d'extinction des assemblées de nano- $\uparrow$ .

La mesure de l'extinction des nanostructures uniques est réalisée par SMS classique,

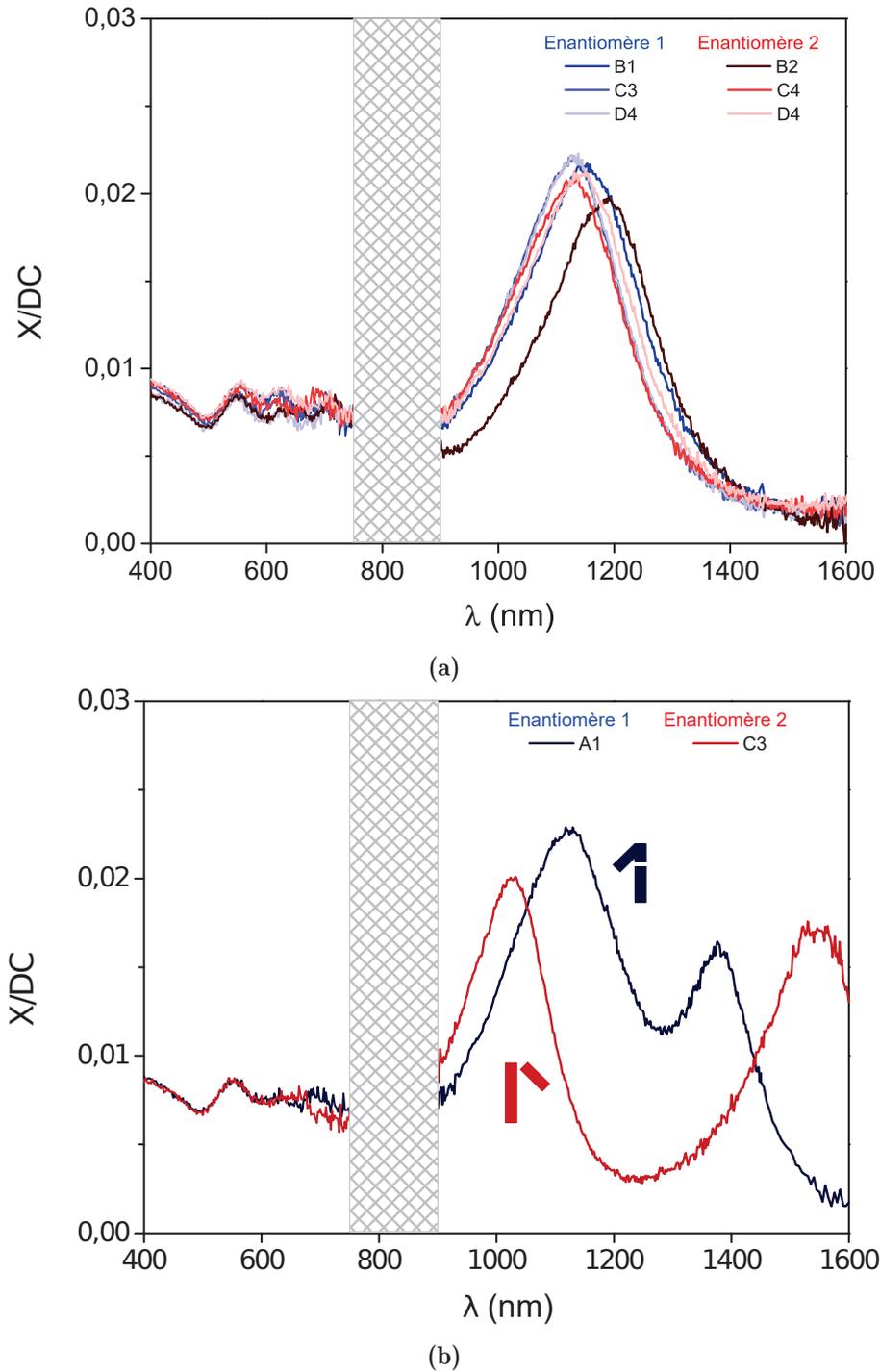
sans polariseur. La figure 4.19a présente les spectres d'extinction de 6 nano- $\uparrow$  présentés précédemment (B1(1), C3(1), D4(1), B2(2), C4(2) et D4(2)). Ces six objets montrent un comportement similaire, semblable aux spectres mesurés sur les ensembles. On observe toujours les interbandes, puis un pic bien défini à 550 nm. On note tout de même deux pics visibles à 625 nm puis 700 nm que l'on n'observe pas sur les ensembles. Dans l'infrarouge, une résonance intense est observée autour de 1130 nm avec une variation de quelques dizaines de nanomètres d'un objet à l'autre. La différence principale observée entre les uniques et les assemblées correspond donc aux deux résonances entre 620 nm et 700 nm. Dans cette région spectrale, les résonances des différents nano- $\uparrow$  ne sont pas tout à fait superposées. Nous proposons que les variations observables sur les images de MEB des  $\uparrow$  induisent ces variations spectrales. Les mesures sur les ensembles ne permettent donc pas d'observer ces pics à cause des effets de moyenne de la réponse optique.

Les spectres d'extinction des deux nano-objets restants, A1(1) et C3(2) sont présentés sur la figure 4.19b. L'allure des spectres dans le domaine du visible est semblable à celle des autres  $\uparrow$  tandis que dans l'infrarouge, on observe un comportement qualifié « d'exotique » : ces deux objets présentent chacun deux pics entre 1000 nm et 1600 nm.

Nous avons voulu comprendre l'origine de ces différences d'extinction. Pour commencer, l'observation en microscopie électronique a permis d'identifier que ces deux objets sont tous deux brisés. La structure n'est plus constituée d'un seul trait continu d'or, mais de deux à trois blocs séparés de plusieurs nanomètres et entre lesquels il n'y a pas contact électrique. L'interaction du nuage électronique avec la lumière est donc directement impactée par la fracture du  $\uparrow$  et il en résulte une modification significative de l'extinction.

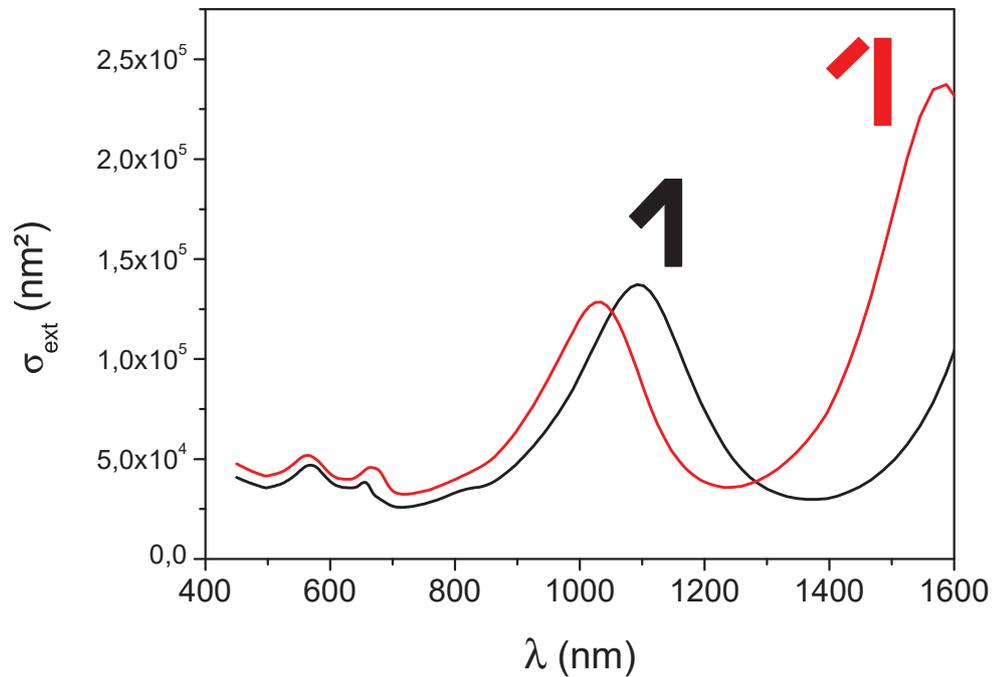
Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des simulations par éléments finis des sections efficaces d'extinction de ces structures. L'objectif était de reproduire d'une part l'apparition de deux résonances dans l'infrarouge comme pour les objets brisés et d'autre part de rendre compte de l'extinction des nano- $\uparrow$  intacts.

La figure 4.20 compare les sections efficaces d'extinction de deux structures : un  $\uparrow$  entier et un  $\uparrow$  brisé à la jonction entre les deux bras. Deux schémas représentent les deux nanostructures simulées sur la figure 4.20. On peut voir que les sections efficaces d'extinction dans le visible ont la même allure, mais un niveau de signal légèrement plus important pour le  $\uparrow$  brisé. Dans l'infrarouge, on observe que la brisure entraîne un décalage important du premier pic vers les plus hautes énergies : il est maximal autour de 1030 nm au lieu de 1100 nm pour le  $\uparrow$  entier. Enfin, on observe surtout un second pic centré autour de 1590 nm pour le  $\uparrow$  brisé, et seulement l'émergence d'un pic qui apparaît



**Figure 4.19** – Spectres d’extinction obtenus par SMS des huit nano- $\square$  étudiés individuellement dont les images en microscopie électronique sont visibles sur l’image 4.8. En haut : les spectres d’extinction des six objets B1(1), C3(1), D4(1), B2(2), C4(2) et D4(2) présentant une extinction commune. En-dessous : les spectres d’extinction des deux nano- $\square$  « exotiques » A1(1) et C3(2).

à plus grande longueur d'onde dans le cas du  $\uparrow$  entier.



**Figure 4.20** – Sections efficaces d’extinction obtenues par simulations pas éléments finis pour deux géométries de  $\uparrow$  : en noir, la structure est entière et continue, en rouge le  $\uparrow$  est brisé en deux blocs distincts. Les schémas montrent la brisure.

Les positions spectrales des deux pics pour le  $\uparrow$  brisé sont en bon accord avec le spectre d’extinction expérimental du nano- $\uparrow$  C3(2). L’observation en microscopie électronique de cet objet (cf. figure 4.15) montre que sa morphologie correspond bien à celle simulée. Le spectre du nano- $\uparrow$  A1(1) ne correspond pas tout à fait à celui simulé, et cela s’explique également par la morphologie observée sur la figure 4.15 puisque cet objet ne s’est pas brisé à la jonction des deux traits mais le long de la plus grande barre. Notons que la sensibilité de la mesure d’extinction permet ainsi de caractériser l’intégrité de nanostructures lithographiées une fois la référence pour un nano- $\uparrow$  intact établie.

L’objectif principal de ces simulations par éléments finis était de parvenir à calculer l’extinction de ces nano-objets. En particulier, nous pouvons observer que les structures non brisées présentent une section efficace conforme aux simulations. Nous voyons que l’extinction mesurée est qualitativement reproductible pour les  $\uparrow$  dont la structure est intacte. Contrairement au cas des gammadions, puisque l’extinction expérimentale est bien reproduite par les simulations par éléments finis nous pouvons a priori nous fier au dichroïsme circulaire simulé pour ces nano- $\uparrow$ .

Ensuite, nous présentons les mesures en modulation de polarisation. Une première étape est la mesure de l'anisotropie des ensembles, puis nous présentons les mesures sur particules uniques. En ce qui concerne les mesures sur les objets uniques, les structures brisées présentant un comportement exotique sont écartées afin de pouvoir observer un comportement général, propre à la géométrie de  $\uparrow$ .

### 4.3.2 Mesures d'anisotropie sur les ensembles

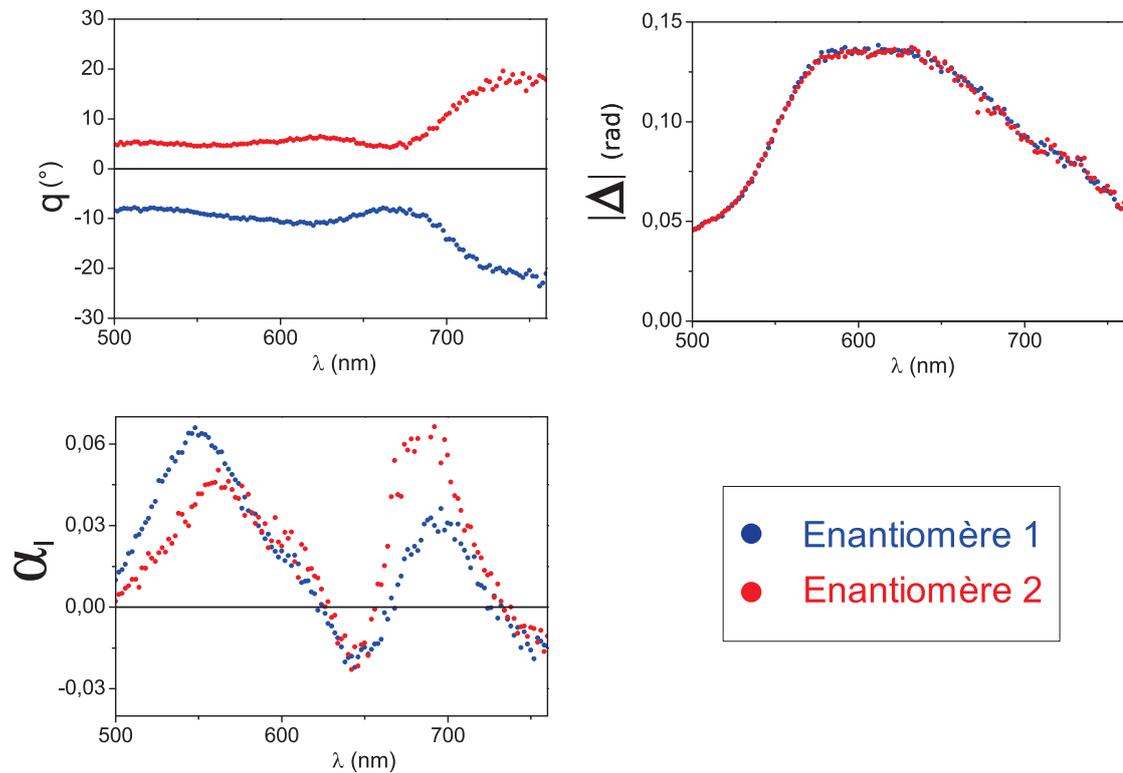
L'étude de l'anisotropie des ensembles de  $\uparrow$  se concentre sur le domaine du visible, de 500 nm à 760 nm, puisque les effets de dichroïsme circulaire recherchés apparaissent à ces longueurs d'onde plutôt que dans l'infrarouge dans nos simulations (voir plus loin).

Le protocole utilisé pour analyser les données est le protocole ALAC. Nous commençons par exposer les mesures de grandeurs caractéristiques d'une anisotropie linéaire dans la figure 4.21.

Les spectres de dichroïsme linéaire obtenu pour chaque énantiomère (visibles en bas à gauche sur la figure 4.21) sont semblables, avec deux pics positifs très marqués à 550 nm et 700 nm. On observe également un troisième pic négatif autour de 650 nm. La biréfringence linéaire  $|\Delta|$  mesurée pour les deux énantiomères est identique : on observe une biréfringence linéaire continue sur l'ensemble du visible avec un maximum autour de 600 nm à 0.13 radians. Enfin, la direction  $q$  de l'anisotropie linéaire n'est pas la même pour les deux énantiomères. Les structures de l'énantiomère 1 présentent une anisotropie linéaire orientée à  $-9.5^\circ$  de 500 nm à 685 nm. Au-delà, on observe une rapide évolution de l'orientation jusqu'à  $-20^\circ$  de 730 nm à 760 nm. L'énantiomère 2 présente la même dynamique avec une orientation selon  $5^\circ$  de 500 nm à 680 nm, puis de  $18^\circ$  de 730 nm à 760 nm. Nous suggérons que l'orientation ainsi évaluée correspond à la direction privilégiée de l'ensemble de la structure, impliquant donc un angle moyen entre la barre verticale du  $\uparrow$  et celle plus courte tournée de  $\pm 30^\circ$  en fonction de l'énantiomère. Les deux énantiomères ne présentent pas la même réponse du fait de l'orientation différente de la petite barre du  $\uparrow$  et une étude plus approfondie devrait permettre de relier directement  $q$  aux orientations de la petite et de la grande barre de la nanostructure. L'étude de l'anisotropie linéaire n'étant cependant pas le but de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du dichroïsme circulaire.

Il est attendu de l'anisotropie circulaire de ces objets qu'elle diffère entre les deux énantiomères. La figure 4.22 présente à gauche le dichroïsme circulaire des deux énantiomères et à droite leur pouvoir rotatoire. La première observation est que ni le dichroïsme

## Anisotropie linéaire

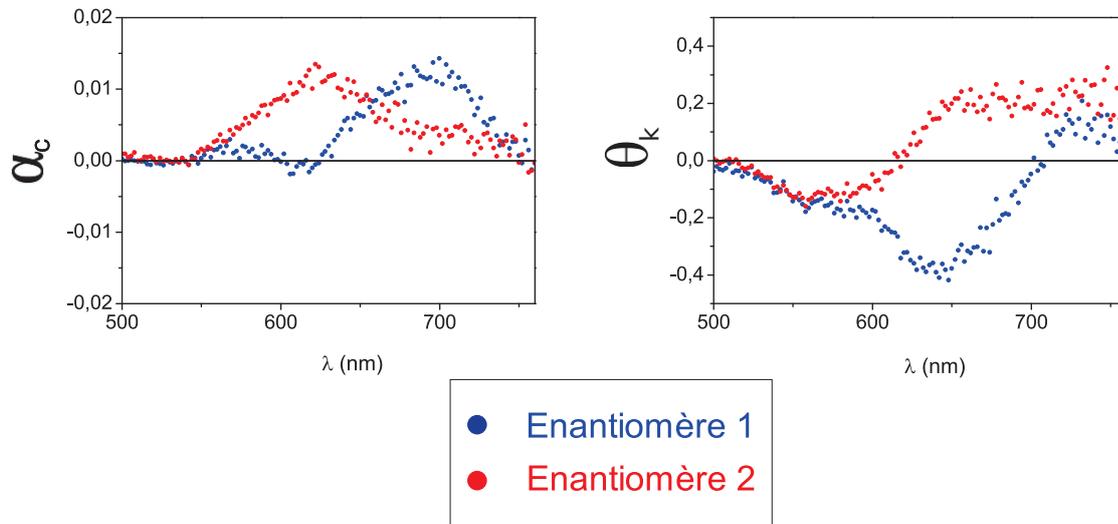


**Figure 4.21 – Caractéristiques de l’anisotropie linéaire des ensembles de nano- $\uparrow$  des deux énantiomères.** De gauche à droite et de haut en bas : l’orientation de l’anisotropie linéaire  $q$ , la valeur absolue de la biréfringence linéaire  $|\Delta|$  et le dichroïsme linéaire  $\alpha_l$  des ensembles de nano- $\uparrow$ . La légende est la même pour les trois graphiques.

circulaire ni le pouvoir rotatoire des deux énantiomères ne présentent effectivement le même comportement, contrairement au dichroïsme linéaire et à la biréfringence linéaire. Le dichroïsme circulaire est d’abord nul de 500 nm à 550 nm pour les deux énantiomères. Ensuite, l’énantiomère 2 présente un  $\alpha_c$  positif avec un pic principal centré autour de 620 nm. Le dichroïsme circulaire de l’énantiomère 1 présente une oscillation autour de zéro de 550 nm à 620 nm suivie d’un pic principal maximum à 700 nm de même amplitude que l’autre énantiomère. Le dichroïsme des deux ensembles est de nouveau nul autour de 760 nm. Nous ne retrouvons pas la symétrie des deux énantiomères comme attendu. Cela pourrait venir d’une anisotropie circulaire supplémentaire non soustraite par la référence.

Le pouvoir rotatoire de l’énantiomère 2 change de signe à 620 nm, valeur qui corres-

## Anisotropie circulaire

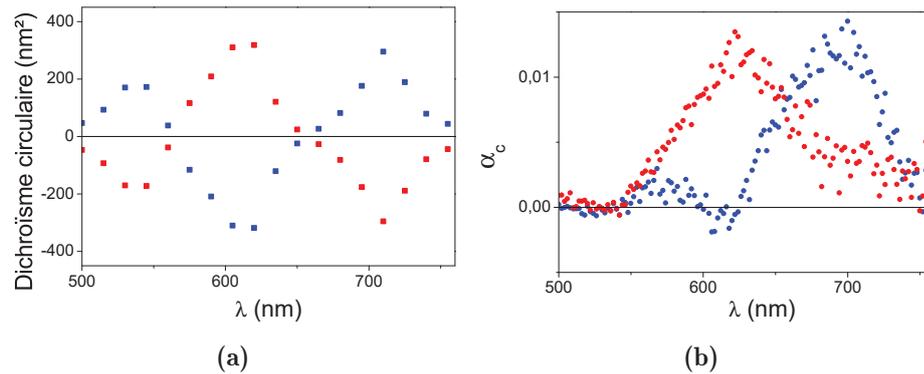


**Figure 4.22** – Paramètres d’anisotropie circulaire des ensembles de nano-∠. A gauche : le dichroïsme circulaire des ensembles de nano-∠. A droite : le pouvoir rotatoire associé.

pond au maximum de dichroïsme circulaire pour les mêmes structures. On retrouve le même lien entre le pouvoir rotatoire de l’énantiomère 1, qui change de signe à 700 nm et le maximum du DC. Cet effet est attendu puisque le pouvoir rotatoire et le dichroïsme circulaire sont reliés mathématiquement par les relations de Kramers-Kronig.

Enfin, le dichroïsme circulaire des nano-∠ a été calculé par simulations par éléments finis, et la figure 4.23 montre les CD obtenus pour les deux énantiomères. On observe un bon accord spectral, les deux CD se croisent autour de 660 nm, et sont maximums à 620 nm pour l’énantiomère 2 et à 700 nm pour le 1. Une importante différence à noter est que le dichroïsme mesuré expérimentalement semble surévalué pour les deux énantiomères autour de 660 nm par rapport aux calculs. Malgré ce désaccord, le comportement global est retrouvé avec deux pics principaux dont les positions spectrales sont bien reproduites par simulation.

L’étude de l’anisotropie présentée par les ensembles de nano-∠ a permis d’observer que les deux énantiomères présentent bien le même type d’anisotropie linéaire, seule son orientation change de l’un à l’autre. D’un point de vue des anisotropies circulaires, elles ont un comportement clairement différencié tant au niveau du dichroïsme circulaire qu’au niveau du pouvoir rotatoire. Ces résultats sont conformes à ce qui est attendu pour des structures chirales, et partiellement conformes à nos calculs par simulations. Notons qu’il



**Figure 4.23** – Dichroïsme circulaire calculé numériquement pour les deux formes de nano- $\uparrow$  à gauche (indice du substrat  $n = 1.5$ ). A droite : dichroïsme circulaire mesuré expérimentalement.

est difficile de simuler l'ensemble des fines variations de dimensions qui peuvent exister entre les structures de l'ensemble. Par conséquent la réponse calculée par éléments finis correspond donc à celle de l'objet idéal.

### 4.3.3 Mesures d'anisotropie sur des structures uniques

Les résultats sur les ensembles ont permis d'observer un comportement clairement marqué de dichroïsme circulaire différencié entre les deux énantiomères. Nous avons également pu observer une forte ressemblance dans l'anisotropie linéaire présentée par les deux énantiomères. Nous sommes alors passé à l'étude de nano- $\uparrow$  *individuels*. Les objets étudiés sont les 6 présentés précédemment (cf. figure 4.19), sans les structures brisées.

Nous avons réalisé les spectres d'extinction des nano-objets en modulation de polarisation. Nous avons ensuite analysé les huit spectres mesurés pour chaque objet en utilisant le modèle d'analyse basée sur une anisotropie linéaire suivie d'une anisotropie circulaire ALAC, modèle présenté dans le chapitre 2 (cf section 2.2.2).

La figure 4.24 présente les paramètres d'anisotropie linéaire obtenus expérimentalement pour les six nano- $\uparrow$  sélectionnés, regroupés par énantiomère. Le premier point frappant est la concordance du dichroïsme linéaire, de la biréfringence linéaire et de l'orientation  $q$  de l'AL entre les mesures sur systèmes uniques et les ensembles présentés précédemment. Le dichroïsme linéaire des uniques présente la même évolution spectrale que les ensembles mais avec une amplitude différente : les deux dichroïsmes présentent deux maxima autour de 550 nm et 700 nm ainsi qu'un minimum à 650 nm. L'amplitude

du dichroïsme linéaire des objets uniques est cependant plus faible d'un facteur 4. La biréfringence linéaire mesurée sur les objets uniques présentent aussi la même allure que celle des ensembles avec encore une amplitude plus faible (environ 5 fois plus faible). Enfin, l'orientation de l'anisotropie linéaire  $q$  présente le même comportement, avec cependant une dispersion entre les différents nano- $\uparrow$ .

Le dichroïsme linéaire et la biréfringence linéaire mesurés sur les nanostructures en assemblées sont 4 à 5 fois plus importants que le dichroïsme linéaire et la biréfringence linéaire mesurés sur les uniques. Ce facteur peut avoir comme origine le nombre de nano- $\uparrow$  sondés simultanément avec des intensités différentes (les objets au centre du spot sont soumis à une intensité plus forte que ceux au bord du spot). En effet, la dimension caractéristique du spot confirme que le nombre de  $\uparrow$  sondés simultanément lors des mesures d'ensembles est d'environ 4.

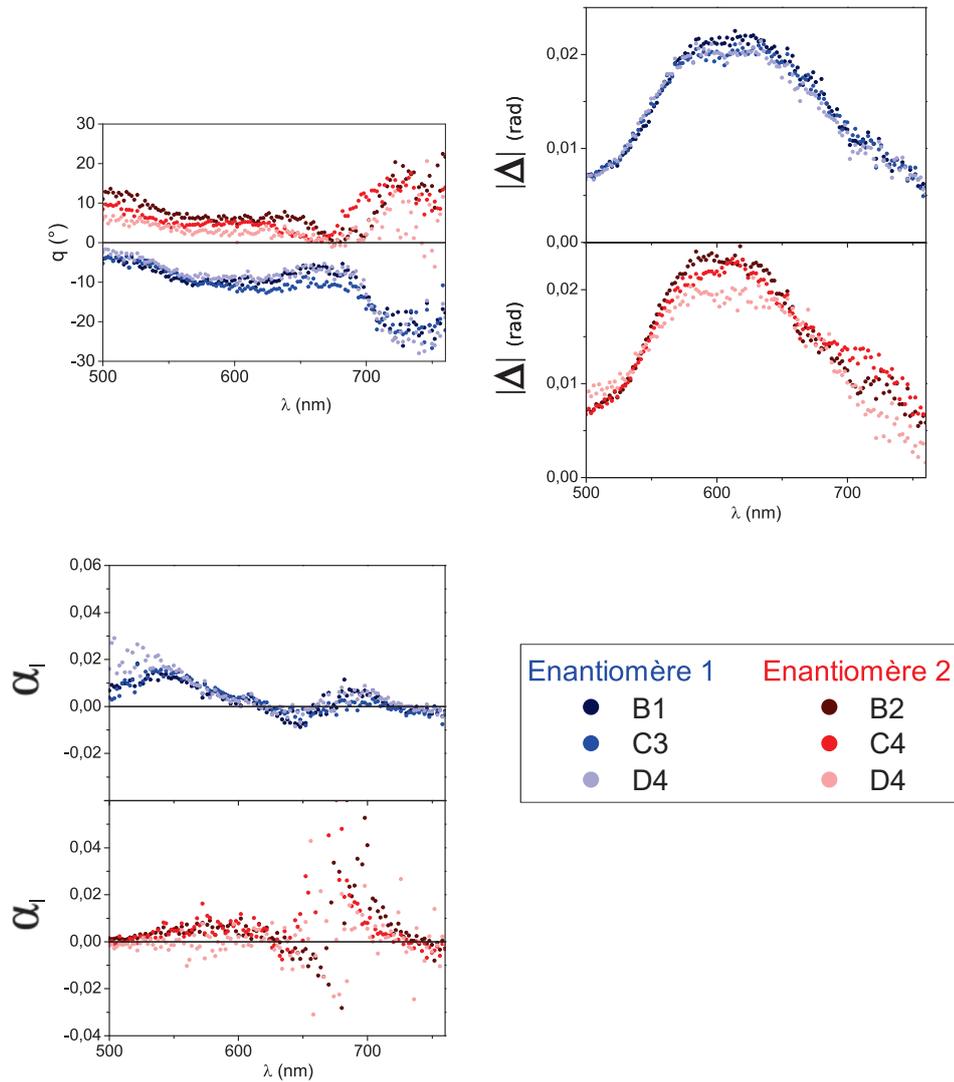
Les paramètres d'anisotropie circulaire sont présentés sur la figure 4.25. Pour le pouvoir rotatoire comme le dichroïsme circulaire, nous avons calculé la moyenne glissante des grandeurs pour chaque objet puis réalisé une moyenne des quantités pour chaque énantiomère. La moyenne ainsi obtenue est de l'ordre de  $10^{-3}$  pour le dichroïsme circulaire, soit 10 fois plus faibles que celui mesuré sur les ensembles de structures. Cependant, le rapport signal sur bruit est très mauvais et nous évaluons que  $10^{-3}$  est la limite de détection du dichroïsme circulaire de notre dispositif expérimental.

Le DC des  $\uparrow$  de l'énantiomère 1 présente un pic négatif autour de 600 nm, tandis que les structures de l'énantiomère 2 ne présentent pas ce creux. Il est cependant difficile d'extraire plus d'informations des mesures de CD. De la même manière, le pouvoir rotatoire des six structures présente un rapport signal sur bruit défavorable à une analyse poussée. On peut toutefois noter un léger creux pour les  $\uparrow$  de l'énantiomère 1 à 640 nm, soit en regard d'un léger pic positif pour les structures de l'énantiomère 2.

La géométrie simplifiée des nano- $\uparrow$  par rapport aux gammadions a permis d'observer des paramètres d'anisotropie linéaire communs aux deux énantiomères. En particulier, cette géométrie facilite la modélisation des objets et nous avons pu reproduire et interpréter l'extinction de ces objets.

Chaque nano- $\uparrow$  présente cependant un dichroïsme circulaire très faible par rapport à celui mesuré sur les ensembles de quelques structures. Cette géométrie permet de mesurer de l'anisotropie circulaire, même si elle n'est pas optimisée pour présenter un dichroïsme circulaire important.

## Anisotropie linéaire

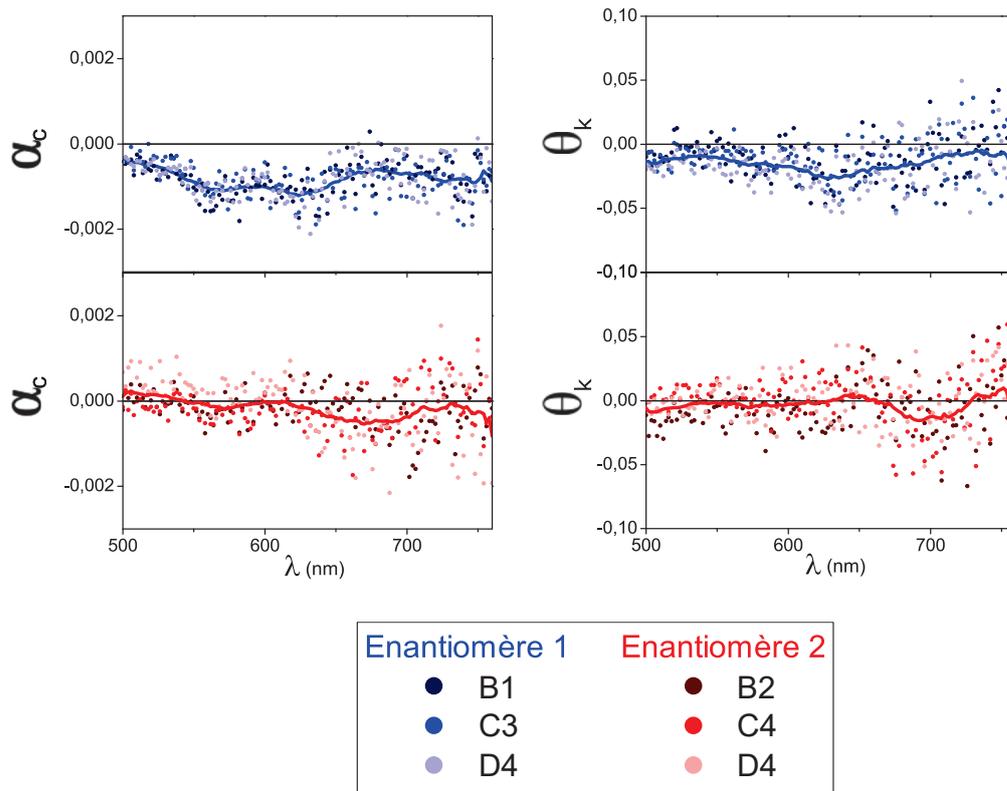


**Figure 4.24** – Paramètres d’anisotropie linéaire de six nano- $\uparrow$ . De haut en bas et de gauche à droite : l’orientation  $q$  de l’anisotropie linéaire, la valeur absolue de la biréfringence linéaire  $|\Delta|$  et le dichroïsme linéaire mesuré sur les six nano- $\uparrow$ . La légende est la même pour les trois graphiques.

## 4.4 Conclusion

Les premières structures chirales étudiées en utilisant le dispositif expérimental que nous avons développé sont les gammadions. Nous avons pu observer le dichroïsme circulaire de ces objets typiques de la chiro-plasmonique. En particulier, le comportement en miroir des dichroïsmes circulaires des deux énantiomères a bien été observé, de même que

## Anisotropie circulaire



**Figure 4.25** – Paramètres d’anisotropie circulaire de six nano- $\uparrow$ . A gauche : le dichroïsme circulaire des six  $\uparrow$ , regroupé par énantiomère. A droite : le pouvoir rotatoire associé. Des courbes de moyennes ont été ajoutées pour guider l’œil.

la marque de la relation de Kramers-Kronig qui relie le dichroïsme circulaire au pouvoir rotatoire.

Les seconds objets d’étude sélectionnés ont été les nano- $\uparrow$ , avec deux échelles d’observation : en assemblées et à l’échelle individuelle. Nous avons pu observer un très bon accord entre le dichroïsme linéaire et la biréfringence linéaire mesurés sur les ensembles et les uniques, avec une grande concordance spectrale des différents pics. Le dichroïsme circulaire mesuré sur les nanostructures individuelles a été cependant trop faible pour que nous puissions l’observer. Cependant, les mesures sur plusieurs nano- $\uparrow$  en assemblées sondées simultanément ont permis de bien saisir le dichroïsme circulaire des ensembles. Les comparaisons avec les calculs théoriques réalisés sur un objet unique indiquent un bon accord spectral des maximum de dichroïsme circulaire.

Il serait donc intéressant de poursuivre les mesures sur les deux autres géométries sélectionnées (les oligomères et les  $\uparrow$ -habillés). Les données expérimentales ont déjà été

## **Introduction**

---

recueillies et leurs analyses n'ont pas été réalisées au cours de la thèse.





# Conclusion générale

$$\alpha_l = \frac{e^{-\alpha_1} - e^{-\alpha_2}}{e^{-\alpha_1} + e^{-\alpha_2}}$$

$$\Delta = k_1 - k_2$$



# Annexes

# A

## Formalisme de Jones

On donne ici quelques éléments concernant le formalisme de Jones susceptibles de faciliter la lecture du manuscrit.

Voici les vecteurs de Jones correspondant aux polarisations les plus courantes :

Polarisation	Vecteur de Jones
Linéaire selon $x, y$	$\hat{H} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \hat{V} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
Linéaire à $45^\circ$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$
Circulaire droite, gauche	$\hat{D} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}, \hat{G} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$

Le formalisme de Jones représente la lumière par un vecteur colonne et les propriétés optiques d'un milieu continu sont décrites par une matrice  $2 \times 2$  :

$$\begin{pmatrix} E'_x \\ E'_y \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

$$\begin{pmatrix} E'_x \\ E'_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

avec  $a, b, c$  et  $d$  des nombres complexes, et  $E'_{x/y}$  les composantes de l'onde après qu'elle ait

Element optique	Matrice de Jones
Polariseur selon $x$	$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$
Polariseur incliné d'un angle $\theta$	$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \cos^2(\theta) & \cos(\theta)\sin(\theta) \\ \cos(\theta)\sin(\theta) & \sin^2(\theta) \end{pmatrix}$
Lame demi-onde (axe rapide selon $x$ )	$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$
Lame quart d'onde (axe rapide selon $x$ )	$\mathbf{M} = e^{-i\pi/4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$

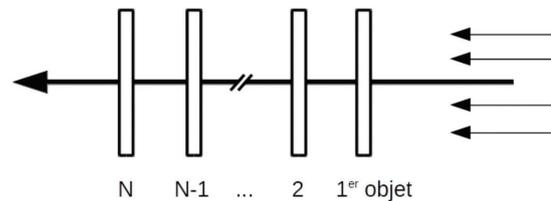
traversée le matériau de matrice  $\mathbf{M}$ . On donne ici les matrices  $2 \times 2$  d'éléments optiques typiques :

Dans le cas de  $N$  éléments optiques/matériaux à la suite, on peut toujours calculer le vecteur de Jones de sortie :

$$\vec{J}_{out} = M_N M_{N-1} \dots M_2 M_1 \vec{J}_0 \tag{A.3}$$

$$\vec{J}_{out} = M_{tot} \vec{J}_0 \tag{A.4}$$

où  $M_{tot} = M_N M_{N-1} \dots M_2 M_1$  la matrice effective de l'ensemble du système que rencontre la lumière. On note que l'ordre dans lequel la lumière rencontre les éléments optiques est le sens inverse de celui de la lecture (d'abord l'élément **1**, puis **2**, etc). La figure A.1 représente le système qui correspondrait à l'équation A.3 : la lumière se propage de droite à gauche selon l'axe optique et rencontre chacun des éléments les uns après les autres.



**Figure A.1** – Schéma d'un montage optique composé de  $N$  éléments optiques pouvant être des polariseurs, des lames à retard, des filtres, des échantillons,..

Le formalisme de Jones permet donc de calculer le vecteur de Jones de l'onde après un grand nombre de matériaux. En particulier, il donne accès à l'état de polarisation et à l'amplitude de l'onde en sortie. Il faut cependant veiller à ce que les différentes matrices soient dans le même référentiel. En effet, une matrice d'un élément peut être donnée soit dans son référentiel propre (*matrice diagonale*) soit dans un référentiel extérieur, typiquement celui du laboratoire.

Nous présentons ici la matrice d'une anisotropie *quelconque*, c'est-à-dire une matrice dont les vecteurs propres sont elliptiques (ni linéaires ni circulaires) et orthogonaux entre eux, comme pour toutes les matrices de Jones. Dans son référentiel propre, la matrice d'une anisotropie quelconque (AQ) s'écrit :

$$\mathbf{M}_{\text{AQ}} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}_{\vec{v}_1, \vec{v}_2} \quad (\text{A.5})$$

où  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont les valeurs propres de la matrice associées aux vecteurs propres  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$ . Ces vecteurs peuvent être définis ainsi :

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{1 + a\bar{a}}} \begin{pmatrix} 1 \\ a \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

$$\vec{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{1 + a\bar{a}}} \begin{pmatrix} -\bar{a} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

où  $a$  est une quantité complexe et  $\bar{a}$  son conjugué. Le nombre complexe  $a$  rend compte de l'ellipticité de la base propre de la matrice. Comme présenté précédemment, il est nécessaire d'exprimer la matrice dans le même référentiel que le vecteur de Jones avec laquelle on souhaite la multiplier. Nous présentons maintenant la matrice de la même AQ exprimée cette fois dans le repère  $(\hat{H}, \hat{V})$  :

$$\mathbf{M}_{\text{AQ}} = \frac{\lambda_1}{\sqrt{1 + a\bar{a}}} \begin{pmatrix} 1 + \lambda a\bar{a} & \bar{a}(1 - \lambda) \\ a(1 - \lambda) & a\bar{a} + \lambda \end{pmatrix}_{\hat{H}, \hat{V}} \quad (\text{A.8})$$

avec  $\lambda = \lambda_2/\lambda_1$ . Le passage de l'une à l'autre des expressions de  $\mathbf{M}_{\text{AQ}}$  se fait en utilisant une équation aux valeurs propres après avoir exprimé les vecteurs  $\hat{H}, \hat{V}$  dans la base propre.

Les cas d'une anisotropie linéaire et circulaire n'étant que des cas particuliers d'une AQ, il est possible d'exprimer les matrices d'une anisotropie linéaire (AL) et d'une anisotropie circulaire (AC) à partir de celle d'une AQ. Le coefficient  $a$  est défini comme  $a = r_a e^{i\phi_a}$  avec  $r_a$  et  $\phi_a$  des coefficients entiers. Si  $\phi_a = 0$  alors  $a$  est un entier et l'anisotropie décrite est une anisotropie linéaire possédant des vecteurs propres à coefficients

réels. A l'inverse, si  $\phi_a = \pi/2$  alors  $a$  est un imaginaire pur et la matrice décrit un milieu présentant une anisotropie purement circulaire. Tous les cas où  $\phi_a$  a une valeur différente à ces deux cas particuliers correspond à une anisotropie quelconque.

# B

## Calculs de paramètres d'anisotropie

Les matrices de Jones des différentes anisotropies évaluées dans le référentiel  $(\hat{H}, \hat{V})$  du laboratoire afin de permettre une

### B.1 Cas d'une anisotropie circulaire (AC)

Une anisotropie circulaire de matrice de Jones  $M_{AC}$  peut se décomposer en une matrice de dichroïsme circulaire ( $M_{CD}$ ) et une matrice de pouvoir rotatoire, qui est équivalente à une matrice de rotation du même angle  $\theta_k$  (notée  $\mathbf{R}(\theta_k)$ ). Ainsi, l'onde transmise par le dispositif expérimental sondant cette anisotropie se décrit dans le formalisme de Jones par son vecteur de Jones :

$$\vec{J}_{out}^\theta = \mathit{pol}(\theta) \mathbf{R}(\theta_k) M_{CD} M_{PEM} \vec{J}_{45} \quad (\text{B.1})$$

pour l'analyseur orienté selon l'angle  $\theta$ . Les matrices de dichroïsme circulaire  $M_{CD}$  et de rotation d'un angle  $\theta_k$   $\mathbf{R}(\theta_k)$  s'expriment respectivement :

$$M_{CD} = \begin{pmatrix} \frac{A_D + A_G}{2} & i \frac{A_D - A_G}{2} \\ i \frac{A_G - A_D}{2} & \frac{A_D + A_G}{2} \end{pmatrix}_{\hat{H}, \hat{V}} \quad (\text{B.2})$$

$$\mathbf{R}(\theta_k) = \begin{pmatrix} \cos(\theta_k) & -\sin(\theta_k) \\ \sin(\theta_k) & \cos(\theta_k) \end{pmatrix}_{\hat{H}, \hat{V}} \quad (\text{B.3})$$

En suivant la même procédure que celle présentée en 2.2.2, on peut décomposer l'intensité transmise en trois termes : un à  $1f$ , un à  $2f$  et un terme continu  $DC$ .

Analyseur $\theta$	X1f	X2f	DC
$-45^\circ$	$A_G^2 J_1(\phi_0) \alpha_c$	$-A_G^2 J_2(\phi_0) \cos(2\theta_k)$	$\frac{A_G^2}{2} (1 - J_0(\phi_0) \cos(2\theta_k))$
$0^\circ$	$A_G^2 J_1(\phi_0) \alpha_c$	$-A_G^2 J_2(\phi_0) \sin(2\theta_k)$	$\frac{A_G^2}{2} (1 - J_0(\phi_0) \sin(2\theta_k))$
$45^\circ$	$A_G^2 J_1(\phi_0) \alpha_c$	$A_G^2 J_2(\phi_0) \cos(2\theta_k)$	$\frac{A_G^2}{2} (1 + J_0(\phi_0) \cos(2\theta_k))$
$90^\circ$	$A_G^2 J_1(\phi_0) \alpha_c$	$A_G^2 J_2(\phi_0) \sin(2\theta_k)$	$\frac{A_G^2}{2} (1 + J_0(\phi_0) \sin(2\theta_k))$

On peut alors extraire les paramètres caractéristiques de l'anisotropie circulaire :

$$\theta_k = \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{X_{90}^{2f} - X_0^{2f}}{X_{45}^{2f} - X_{-45}^{2f}} \right) \quad (\text{B.4})$$

$$\alpha_c = \frac{X_{45}^{1f} + X_{-45}^{1f} + X_{90}^{1f} + X_0^{1f}}{2 J_1(\phi_0) (DC_{-45} + DC_0 + DC_{45} + DC_{90})} \quad (\text{B.5})$$

Les calculs permettant l'extraction de  $\theta_k$  et  $\alpha_c$  sont les mêmes dans ce cas que dans celui d'une AL suivie d'une AC.

## B.2 Cas d'une anisotropie linéaire (AL)

L'onde transmise par le dispositif expérimental sondant une anisotropie linéaire orientée selon un angle  $q$  et définie par la matrice de Jones  $M_{AL}$  se décrit dans le formalisme de Jones par son vecteur de Jones :

$$\vec{J}_{out}^\theta = \mathit{pol}(\theta) \mathbf{R}(-q) M_{AL} \mathbf{R}(q) M_{PEM} \vec{J}_{45} \quad (\text{B.6})$$

pour l'analyseur orienté selon l'angle  $\theta$ .

En suivant la même procédure que celle présentée en 2.2.2, on peut toujours décomposer l'intensité transmise en trois termes : un à  $1f$ , un à  $2f$  et un terme continu  $DC$ . Dans le développement, nous avons considéré le cas où  $J_0(\phi_0) = 0$ , ce qui correspond expérimentalement au cas où on réalise une acquisition en fonction de la longueur d'onde et à un retard  $\phi_0 = 0.383$  fixe.

Analyseur $\theta$	X1f	X2f	DC
$-45^\circ$	$-A_H^2 J_1(\phi_0) \Delta \cos(2q)$	$A_H^2 J_2(\phi_0) (-\alpha_l \sin(2q) - 1)$	$\frac{A_H^2}{2} (1 + \alpha_l \sin(2q))$
$0^\circ$	$-A_H^2 J_1(\phi_0) \Delta \sin(2q)$	$-A_H^2 J_2(\phi_0) \alpha_l \sin(2q)$	$\frac{A_H^2}{2} (1 - \alpha_l \cos(2q))$
$45^\circ$	$A_H^2 J_1(\phi_0) \Delta \cos(2q)$	$A_H^2 J_2(\phi_0) (1 - \alpha_l \sin(2q))$	$\frac{A_H^2}{2} (1 - \alpha_l \sin(2q))$
$90^\circ$	$A_H^2 J_1(\phi_0) \Delta \sin(2q)$	$-A_H^2 J_2(\phi_0) \alpha_l \sin(2q)$	$\frac{A_H^2}{2} (1 + \alpha_l \cos(2q))$

On peut alors isoler les paramètres caractéristiques de l'anisotropie linéaire :

$$|\Delta| = \frac{\left( (X_{45}^{1f} - X_{-45}^{1f})^2 + (X_{90}^{1f} - X_0^{1f})^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{J_1(\phi_0)(DC_{-45} + DC_0 + DC_{45} + DC_{90})} \quad (\text{B.7})$$

$$q = \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{X_{90}^{1f} - X_0^{1f}}{X_{45}^{1f} - X_{-45}^{1f}} \right) \quad (\text{B.8})$$

$$\alpha_l = - \left( \frac{X_{90}^{2f} + X_0^{2f}}{J_2(\phi_0)(DC_{-45} + DC_0 + DC_{45} + DC_{90})} \right) / \sin(2q) \quad (\text{B.9})$$

### B.3 Influence de la position du PEM dans le cas d'une AL suivie d'une AC

Les paramètres caractéristiques des anisotropies se calculent ainsi :

PEM devant une ALAC :

$$\theta_k = \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{X_{90}^{2f} - X_0^{2f}}{X_{45}^{2f} - X_{-45}^{2f}} \right) \quad (\text{B.10})$$

$$|\Delta| = \frac{\left( (X_{45}^{1f} - X_{-45}^{1f})^2 + (X_{90}^{1f} - X_0^{1f})^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{J_1(\phi_0)(DC_{-45} + DC_0 + DC_{45} + DC_{90})} \quad (\text{B.11})$$

$$q = \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{X_{90}^{1f} - X_0^{1f}}{X_{45}^{1f} - X_{-45}^{1f}} \right) - \theta_k \quad (\text{B.12})$$

$$\alpha_c = \frac{X_{45}^{1f} + X_{-45}^{1f} + X_{90}^{1f} + X_0^{1f}}{2 J_1(\phi_0)(DC_{-45} + DC_0 + DC_{45} + DC_{90})} \quad (\text{B.13})$$

$$\alpha_l = - \left( \frac{X_{90}^{2f} + X_0^{2f}}{J_2(\phi_0)(DC_{-45} + DC_0 + DC_{45} + DC_{90})} + \alpha_c \Delta \cos(2q) \right) / \sin(2q) \quad (\text{B.14})$$

PEM derrière une ALAC :

$$\theta_k = \frac{1}{2} \arctan \left( - \frac{X_{90}^{2f} - X_0^{2f}}{X_{45}^{2f} - X_{-45}^{2f}} \right) \quad (\text{B.15})$$

$$|\Delta| = \frac{\left( (X_{45}^{1f} - X_{-45}^{1f})^2 + (X_{90}^{1f} - X_0^{1f})^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{J_1(\phi_0)(DC_{-45} + DC_0 + DC_{45} + DC_{90})} \quad (\text{B.16})$$

$$q = \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{X_{90}^{1f} - X_0^{1f}}{X_{45}^{1f} - X_{-45}^{1f}} \right) \quad (\text{B.17})$$

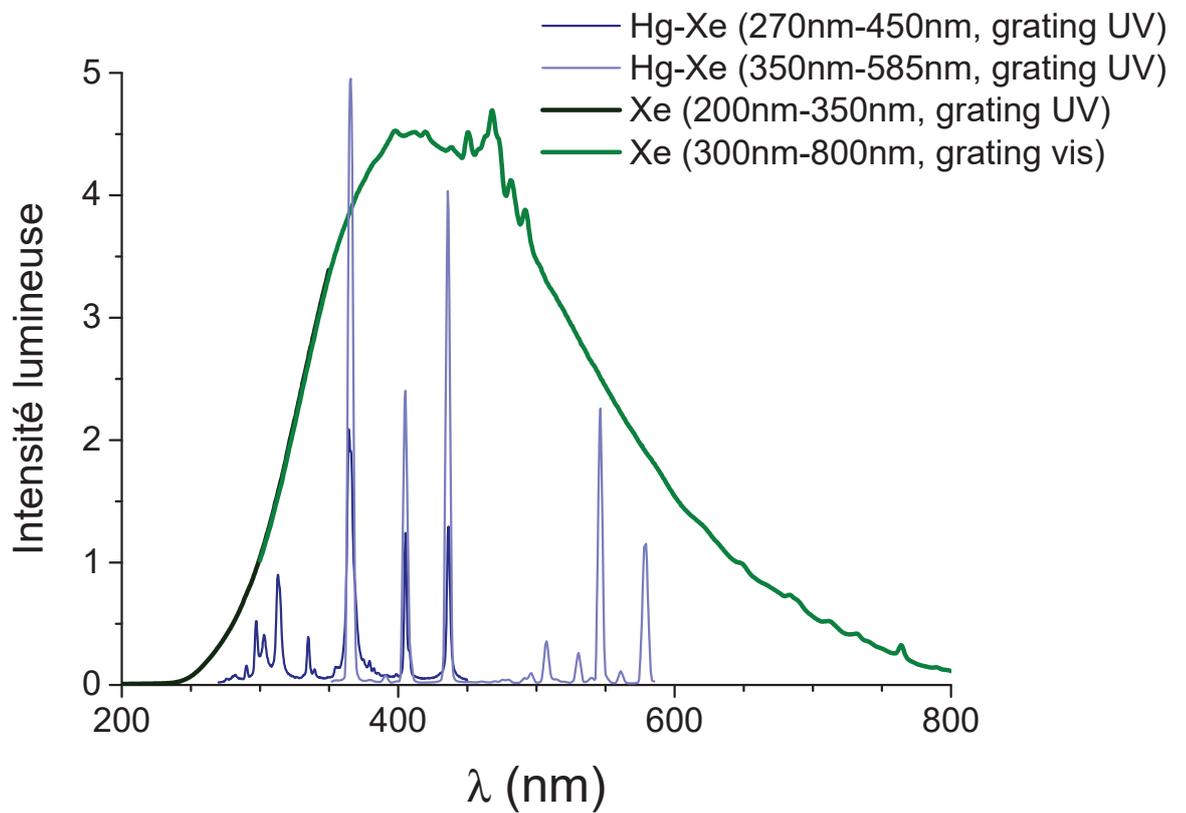
$$\alpha_c = \frac{- \left( X_{45}^{1f} + X_{-45}^{1f} + X_{90}^{1f} + X_0^{1f} \right)}{2 J_1(\phi_0)(DC_{-45} + DC_0 + DC_{45} + DC_{90})} \quad (\text{B.18})$$

$$\alpha_l = - \left( \frac{X_{90}^{2f} + X_0^{2f}}{J_2(\phi_0)(DC_{-45} + DC_0 + DC_{45} + DC_{90})} \right) / \sin(2\theta_k + 2q) \quad (\text{B.19})$$

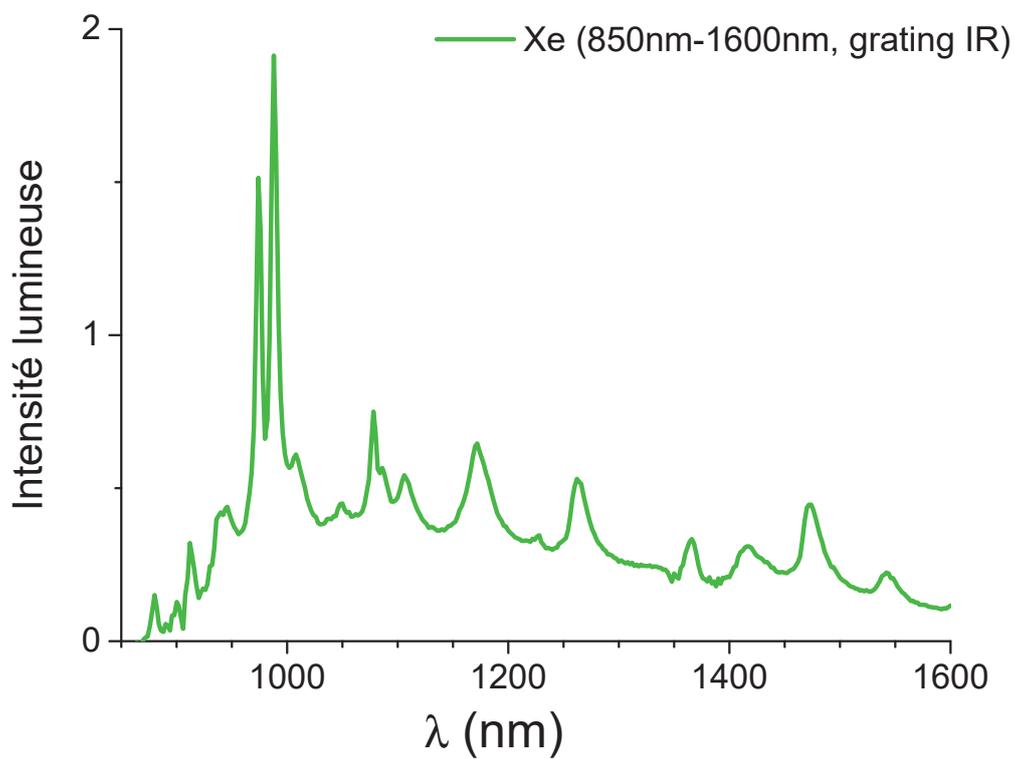
Les différences entre les deux cas apparaissent en rouge. Ces différences s'expliquent par le fait que nous avons conservé le même ordre d'une anisotropie linéaire suivie d'une anisotropie circulaire (AL-AC). Le cas correspondant à une simple inversion du sens de propagation de la lumière entraînerait l'ordre inverse, soit la succession d'une anisotropie circulaire puis d'une anisotropie linéaire (AC-AL).

# C

## Spectres d'émission des lampes



**Figure C.1** – Signal lumineux mesuré par le photomultiplicateur en fonction de la source lumineuse et du réseau du monochromateur utilisé. Les intensités relatives entre les différentes courbes sont arbitraires.



**Figure C.2** – Signal lumineux mesuré par la photodiode IR pour la lampe à xénon avec le réseau adapté au proche infrarouge.



# Bibliographie

- [1] H. SIEDENTOPF & R. ZSIGMONDY, « Visualization and size measurement of ultramicroscopic particles, with special application to gold-colored ruby glass », *Ann Phys* **10** (1903), 1-39 (cf. p. 13)
- [2] J. C. MAXWELL GARNETT & J. LARMOR, « XII. Colours in metal glasses and in metallic films », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **203** (1904), 385-420 (cf. p. 13)
- [3] G. MIE, « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen », *Annalen der Physik* **330** (1908), 377-445 (cf. p. 13, 34)
- [4] U. KREIBIG & M. VOLLMER, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Series in Materials Science, Berlin Heidelberg, 1995 (cf. p. 14).
- [5] C. F. BOHREN & D. R. HUFFMAN, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, 1998 (cf. p. 14, 28, 30-32, 35, 37, 38).
- [6] S. A. MAIER, *Plasmonics : Fundamentals and Applications*, 2007 (cf. p. 14).
- [7] K. D. SATTLER, *Handbook of Nanophysics : Nanoelectronics and Nanophotonics*, 2010 (cf. p. 14).
- [8] S. J. TAN, L. ZHANG, D. ZHU, X. M. GOH, Y. M. WANG, K. KUMAR, C.-W. QIU & J. K. W. YANG, « Plasmonic Color Palettes for Photorealistic Printing with Aluminum Nanostructures », *Nano Letters* **14** (2014), 4023-4029 (cf. p. 14, 15)
- [9] J. F. HAINFELD, H. M. SMILOWITZ, M. J. O'CONNOR, F. A. DILMANIAN & D. N. SLATKIN, « Gold nanoparticle imaging and radiotherapy of brain tumors in mice », *Nanomedicine* **8** (2013), 1601-1609 (cf. p. 14)
- [10] S. FUJISAWA, Y. KAKU, S. KIMURA & T. SAITO, « Magnetically Collectable Nanocellulose-Coated Polymer Microparticles by Emulsion Templating », *Langmuir* **36** (2020), 9235-9240 (cf. p. 14)
- [11] C. H. J. CHOI, C. A. ALABI, P. WEBSTER & M. E. DAVIS, « Mechanism of active targeting in solid tumors with transferrin-containing gold nanoparticles », *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107** (2010), 1235-1240 (cf. p. 14)

- [12] Z. XU, Y. HOU & S. SUN, « Magnetic Core/Shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au/Ag Nanoparticles with Tunable Plasmonic Properties », *Journal of the American Chemical Society* **129** (2007), 8698-8699 (cf. p. 14)
- [13] J.-Y. YAO, A. H. FOSTIER & E. B. SANTOS, « In situ formation of gold and silver nanoparticles on uniform PDMS films and colorimetric analysis of their plasmonic color », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **607** (2020), 125463 (cf. p. 14)
- [14] N. SHARMA, M. VANGHELUWE, F. VOCANSON, A. CAZIER, M. BUGNET, S. REYNAUD, A. VERMEULIN & N. DESTOUCHES, « Laser-driven plasmonic gratings for hiding multiple images », *Materials Horizons* **6** (2019), 978-983 (cf. p. 14)
- [15] A. S. ROBERTS, A. PORS, O. ALBREKTSEN & S. I. BOZHEVOLNYI, « Sub-wavelength Plasmonic Color Printing Protected for Ambient Use », *Nano Letters* **14** (2014), 783-787 (cf. p. 14)
- [16] M.-H. LIN, H.-Y. CHEN & S. GWO, « Layer-by-Layer Assembly of Three-Dimensional Colloidal Supercrystals with Tunable Plasmonic Properties », *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010), 11259-11263 (cf. p. 14)
- [17] J. YANG & J. ZHANG, « Subwavelength Quarter-Waveplate Composed of L-Shaped Metal Nanoparticles », *Plasmonics* **6** (2011), 251-254 (cf. p. 14)
- [18] S. DAI, W. YU, Y. ZHAO, M. LI, J. LI, Z. ZHANG & J. LIU, « Broadband and Compact TE-Pass Polarizer Based on Hybrid Plasmonic Grating on LNOI Platform », *IEEE Photonics Journal* **13** (2021), 1-9 (cf. p. 14)
- [19] A. ABBAS, M. FEI, L. TIAN & S. SINGAMANENI, « Trapping Proteins within Gold Nanoparticle Assemblies : Dynamically Tunable Hot-spots for Nanobiosensing », *Plasmonics* **8** (2013), 537-544 (cf. p. 14, 51)
- [20] J. R. MEJÍA-SALAZAR & O. N. OLIVEIRA, « Plasmonic Biosensing : Focus Review », *Chemical Reviews* **118** (2018), 10617-10625 (cf. p. 14, 18)
- [21] C. NOGUEZ & I. L. GARZÓN, « Optically active metal nanoparticles », *Chemical Society Reviews* **38** (2009), 757-771 (cf. p. 16)
- [22] M. P. BUSSON, B. ROLLY, B. STOUT, N. BONOD, E. LARQUET, A. POLMAN & S. BIDAULT, « Optical and Topological Characterization of Gold Nanoparticle Dimers Linked by a Single DNA Double Strand », *Nano Letters* **11** (2011), 5060-5065 (cf. p. 16)

- [23] Z. FAN & A. O. GOVOROV, « Helical Metal Nanoparticle Assemblies with Defects : Plasmonic Chirality and Circular Dichroism », *The Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011), 13254-13261 (cf. p. 16)
- [24] M. SCHÄFERLING, D. DREGELY, M. HENTSCHEL & H. GIESSEN, « Tailoring Enhanced Optical Chirality : Design Principles for Chiral Plasmonic Nanostructures », *Physical Review X* **2** (2012) (cf. p. 16, 17)
- [25] B. FRANK, X. YIN, M. SCHÄFERLING, J. ZHAO, S. M. HEIN, P. V. BRAUN & H. GIESSEN, « Large-Area 3D Chiral Plasmonic Structures », *ACS Nano* **7** (2013), 6321-6329 (cf. p. 16, 17)
- [26] M. HENTSCHEL, M. SCHÄFERLING, X. DUAN, H. GIESSEN & N. LIU, « Chiral plasmonics », *Science Advances* **3** (2017), e1602735 (cf. p. 16, 45)
- [27] X.-T. KONG, L. V. BESTEIRO, Z. WANG & A. O. GOVOROV, « Plasmonic Chirality and Circular Dichroism in Bioassembled and Nonbiological Systems : Theoretical Background and Recent Progress », *Advanced Materials* (2018) (cf. p. 16)
- [28] Z. HU, D. MENG, F. LIN, X. ZHU, Z. FANG & X. WU, « Plasmonic Circular Dichroism of Gold Nanoparticle Based Nanostructures », *Advanced Optical Materials* **7** (2019) (cf. p. 16)
- [29] R. JI, S.-W. WANG, X. LIU, H. GUO & W. LU, « Hybrid Helix Metamaterials for Giant and Ultrawide Circular Dichroism », *ACS Photonics* **3** (2016), 2368-2374 (cf. p. 17)
- [30] H.-E. LEE, H.-Y. AHN, J. MUN, Y. Y. LEE, M. KIM, N. H. CHO, K. CHANG, W. S. KIM, J. RHO & K. T. NAM, « Amino-acid- and peptide-directed synthesis of chiral plasmonic gold nanoparticles », *Nature* **556** (2018), 360 (cf. p. 17)
- [31] A. G. MARK, J. G. GIBBS, T.-C. LEE & P. FISCHER, « Hybrid nanocolloids with programmed three-dimensional shape and material composition », *Nature Materials* **12** (2013), 802-807 (cf. p. 17)
- [32] T. FU, Y. QU, T. WANG, G. WANG, Y. WANG, H. LI, J. LI, L. WANG & Z. ZHANG, « Tunable Chiroptical Response of Chiral Plasmonic Nanostructures Fabricated with Chiral Templates through Oblique Angle Deposition », *The Journal of Physical Chemistry C* **121** (2017), 1299-1304 (cf. p. 17)

- [33] J. K. GANSEL, M. LATZEL, A. FRÖLICH, J. KASCHKE, M. THIEL & M. WEGENER, « Tapered gold-helix metamaterials as improved circular polarizers », *Applied Physics Letters* **100** (2012), 101109 (cf. p. 17)
- [34] J. KASCHKE & M. WEGENER, « Gold triple-helix mid-infrared metamaterial by STED-inspired laser lithography », *Optics Letters* **40** (2015), 3986 (cf. p. 17)
- [35] M. ESPOSITO, V. TASCO, M. CUSCUNÀ, F. TODISCO, A. BENEDETTI, I. TARANTINI, M. D. GIORGI, D. SANVITTO & A. PASSASEO, « Nanoscale 3D Chiral Plasmonic Helices with Circular Dichroism at Visible Frequencies », *ACS Photonics* **2** (2015), 105-114 (cf. p. 17)
- [36] M. DECKER, R. ZHAO, C. M. SOUKOULIS, S. LINDEN & M. WEGENER, « Twisted split-ring-resonator photonic metamaterial with huge optical activity », *Optics Letters* **35** (2010), 1593 (cf. p. 17, 18)
- [37] R. ZHAO, L. ZHANG, J. ZHOU, T. KOSCHNY & C. M. SOUKOULIS, « Conjugated gammadion chiral metamaterial with uniaxial optical activity and negative refractive index », *Physical Review B* **83** (2011), 035105 (cf. p. 17)
- [38] R. OGIER, Y. FANG, M. SVEDENDAHL, P. JOHANSSON & M. KÄLL, « Macroscopic Layers of Chiral Plasmonic Nanoparticle Oligomers from Colloidal Lithography », *ACS Photonics* **1** (2014), 1074-1081 (cf. p. 17, 18)
- [39] M. DECKER, M. RUTHER, C. E. KRIEGLER, J. ZHOU, C. M. SOUKOULIS, S. LINDEN & M. WEGENER, « Strong optical activity from twisted-cross photonic metamaterials », *Optics Letters* **34** (2009), 2501 (cf. p. 18)
- [40] M. KUWATA-GONOKAMI, N. SAITO, Y. INO, M. KAURANEN, K. JEFIMOV, T. VALLIUS, J. TURUNEN & Y. SVIRKO, « Giant optical activity in quasi-two-dimensional planar nanostructures », *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005), 227401 (cf. p. 17, 123, 133)
- [41] E. HENDRY, T. CARPY, J. JOHNSTON, M. POPLAND, R. V. MIKHAYLOVSKIY, A. J. LAPTHORN, S. M. KELLY, L. D. BARRON, N. GADEGAARD & M. KADODWALA, « Ultrasensitive detection and characterization of biomolecules using superchiral fields », *Nature Nanotechnology* **5** (2010), 783-787 (cf. p. 17, 123)
- [42] O. ARTEAGA, J. SANCHO-PARRAMON, S. NICHOLS, B. M. MAOZ, A. CANILLAS, S. BOSCH, G. MARKOVICH & B. KAHR, « Relation between 2D/3D chirality and the appearance of chiroptical effects in real nanostructures », *Optics Express* **24** (2016), 2242-2252 (cf. p. 17, 122, 123)

- [43] E. VINEGRAD, D. VESTLER, A. BEN-MOSHE, A. R. BARNEA, G. MARKOVICH & O. CHESHNOVSKY, « Circular Dichroism of Single Particles », *ACS Photonics* (2018) (cf. p. 17, 19, 92, 123)
- [44] J. GARCÍA-GUIRADO, M. SVEDENDAHL, J. PUIGDOLLERS & R. QUIDANT, « Enantiomer-Selective Molecular Sensing Using Racemic Nanoplasmonic Arrays », *Nano Letters* **18** (2018), 6279-6285 (cf. p. 17, 123, 133)
- [45] S. HOU, H. ZHANG, J. YAN, Y. JI, T. WEN, W. LIU, Z. HU & X. WU, « Plasmonic circular dichroism in side-by-side oligomers of gold nanorods : the influence of chiral molecule location and interparticle distance », *Physical Chemistry Chemical Physics* **17** (2015), 8187-8193 (cf. p. 17)
- [46] S. ZU, Y. BAO & Z. FANG, « Planar plasmonic chiral nanostructures », *Nanoscale* **8** (2016), 3900-3905 (cf. p. 17, 19)
- [47] A. O. GOVOROV, « Plasmon-Induced Circular Dichroism of a Chiral Molecule in the Vicinity of Metal Nanocrystals. Application to Various Geometries », *The Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011), 7914-7923 (cf. p. 18, 40)
- [48] B. M. MAOZ, Y. CHAIKIN, A. B. TESLER, O. BAR ELLI, Z. FAN, A. O. GOVOROV & G. MARKOVICH, « Amplification of Chiroptical Activity of Chiral Biomolecules by Surface Plasmons », *Nano Letters* **13** (2013), 1203-1209 (cf. p. 18)
- [49] H. ZHANG & A. O. GOVOROV, « Giant circular dichroism of a molecule in a region of strong plasmon resonances between two neighboring gold nanocrystals », *Physical Review B* **87** (2013) (cf. p. 18)
- [50] L. M. KNEER, E.-M. ROLLER, L. V. BESTEIRO, R. SCHREIBER, A. O. GOVOROV & T. LIEDL, « Circular Dichroism of Chiral Molecules in DNA-Assembled Plasmonic Hotspots », *ACS Nano* **12** (2018), 9110-9115 (cf. p. 18)
- [51] J. MOSQUERA, Y. ZHAO, H.-J. JANG, N. XIE, C. XU, N. A. KOTOV & L. M. LIZ-MARZÁN, « Plasmonic Nanoparticles with Supramolecular Recognition », *Advanced Functional Materials* (2019) (cf. p. 18)
- [52] M. L. NESTEROV, X. YIN, M. SCHÄFERLING, H. GIESSEN & T. WEISS, « The Role of Plasmon-Generated Near Fields for Enhanced Circular Dichroism Spectroscopy », *ACS Photonics* **3** (2016), 578-583 (cf. p. 18)

- [53] B. SEPÚLVEDA, P. C. ANGELOMÉ, L. M. LECHUGA & L. M. LIZ-MARZÁN, « LSPR-based nanobiosensors », *Nano Today* **4** (2009), 244-251 (cf. p. 18, 51)
- [54] C. HAO, L. XU, H. KUANG & C. XU, « Artificial Chiral Probes and Bio-applications », *Advanced Materials* **0** (2019), 1802075 (cf. p. 18)
- [55] Y. HWANG, B. HOPKINS, D. WANG, A. MITCHELL, T. J. DAVIS, J. LIN & X.-C. YUAN, « Optical Chirality from Dark-Field Illumination of Planar Plasmonic Nanostructures », *Laser & Photonics Reviews* **11** (2017), 1700216 (cf. p. 19)
- [56] Y. HWANG, S. LEE, S. KIM, J. LIN & X.-C. YUAN, « Effects of Fano resonance on optical chirality of planar plasmonic nanodevices », arXiv preprint arXiv :1802.03106 (2018) (cf. p. 19, 74)
- [57] J. KARST, N. STROHFELDT, M. SCHÄFERLING, H. GIESSEN & M. HENTSCHEL, « Single Plasmonic Oligomer Chiral Spectroscopy », *Advanced Optical Materials* (2018), 1800087 (cf. p. 19, 74)
- [58] N. J. GREYBUSH, V. PACHECO-PEÑA, N. ENGHETA, C. B. MURRAY & C. R. KAGAN, « Plasmonic Optical and Chiroptical Response of Self-Assembled Au Nanorod Equilateral Trimers », *ACS Nano* **13** (2019), 1617-1624 (cf. p. 19)
- [59] P. DRUDE, « Zur Elektronentheorie der Metalle », *Annalen der Physik* **306** (1900), 566-613 (cf. p. 24)
- [60] P. B. JOHNSON & R. W. CHRISTY, « Optical Constants of the Noble Metals », *Physical Review B* **6** (1972), 4370-4379 (cf. p. 26, 124, 133)
- [61] E. COTTANCIN, M. BROYER, J. LERMÉ & M. PELLARIN, « Optical Properties of Metal Clusters and Nanoparticles », in : *Handbook of Nanophysics : Nanoelectronics and nanophotonics*, Handbook of Nanophysics, 2010, p. 1-25 (cf. p. 26).
- [62] E. D. PALIK, *Handbook of Optical Constants of Solids*, 1991 (cf. p. 26).
- [63] J. D. JACKSON, *Classical Electrodynamics*, sous la dir. de 3, 1998 (cf. p. 31).
- [64] N. GRILLET, « Réponse optique de nano-objets uniques d'argent : couplage plasmonique et photo-oxydation », thèse de doct., Université Claude Bernard - Lyon I, 2011 (cf. p. 39, 40).

- [65] L. V. BESTEIRO & A. O. GOVOROV, « Amplified Generation of Hot Electrons and Quantum Surface Effects in Nanoparticle Dimers with Plasmonic Hot Spots », *The Journal of Physical Chemistry C* **120** (2016), 19329-19339 (cf. p. 40)
- [66] J. H. YOON, F. SELBACH, L. SCHUMACHER, J. JOSE & S. SCHLÜCKER, « Surface Plasmon Coupling in Dimers of Gold Nanoparticles : Experiment and Theory for Ideal (Spherical) and Nonideal (Faceted) Building Blocks », *ACS Photonics* **6** (2019), 642-648 (cf. p. 40)
- [67] A. LOMBARDI, M. P. GRZELCZAK, E. PERTREUX, A. CRUT, P. MAIOLI, I. PASTORIZA-SANTOS, L. M. LIZ-MARZÁN, F. VALLÉE & N. DEL FATTI, « Fano Interference in the Optical Absorption of an Individual Gold–Silver Nanodimer », *Nano Letters* **16** (2016), 6311-6316 (cf. p. 40)
- [68] Y. HUANG, L. MA, M. HOU, J. LI, Z. XIE & Z. ZHANG, « Hybridized plasmon modes and near-field enhancement of metallic nanoparticle-dimer on a mirror », *Scientific Reports* **6** (2016), 30011 (cf. p. 40)
- [69] I. ROMERO, J. AIZPURUA, G. W. BRYANT & F. J. GARCÍA DE ABAJO, « Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles : singular response in the limit of touching dimers », *Optics Express* **14** (2006), 9988 (cf. p. 40)
- [70] S. MARHABA, G. BACHELIER, C. BONNET, M. BROYER, E. COTTANCIN, N. GRILLET, J. LERMÉ, J.-L. VIALLE & M. PELLARIN, « Surface Plasmon Resonance of Single Gold Nanodimers near the Conductive Contact Limit », *The Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009), 4349-4356 (cf. p. 40, 42, 43, 98, 99)
- [71] S. MARHABA, « Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques », thèse de doct., Université Claude Bernard - Lyon I, 2008 (cf. p. 40, 43, 102).
- [72] D. PARIA, K. ROY, H. J. SINGH, S. KUMAR, S. RAGHAVAN, A. GHOSH & A. GHOSH, « Ultrahigh Field Enhancement and Photoresponse in Atomically Separated Arrays of Plasmonic Dimers », *Advanced Materials* **27** (2015), 1751-1758 (cf. p. 40)
- [73] D. PUNJ, R. REGMI, A. DEVILEZ, R. PLAUCHU, S. B. MOPARTHI, B. STOUT, N. BONOD, H. RIGNEAULT & J. WENGER, « Self-Assembled Nanoparticle Dimer Antennas for Plasmonic-Enhanced Single-Molecule Fluorescence Detection at Micromolar Concentrations », *ACS Photonics* **2** (2015), 1099-1107 (cf. p. 40)

- [74] A. B. TAYLOR & P. ZIJLSTRA, « Single-Molecule Plasmon Sensing : Current Status and Future Prospects », *ACS Sensors* **2** (2017), 1103-1122 (cf. p. 40)
- [75] W. RECHBERGER, A. HOHENAU, A. LEITNER, J. R. KRENN, B. LAMPRECHT & F. R. AUSSENEGG, « Optical properties of two interacting gold nanoparticles », *Optics Communications* **220** (2003), 137-141 (cf. p. 40, 98)
- [76] P. NORDLANDER, C. OUBRE, E. PRODAN, K. LI & M. I. STOCKMAN, « Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers », *Nano Letters* **4** (2004), 899-903 (cf. p. 41, 42)
- [77] A. GIRARD, J. LERMÉ, H. GEHAN, A. MERMET, C. BONNET, E. COTTANCIN, A. CRUT & J. MARGUERITAT, « Inelastic Light Scattering by Multiple Vibrational Modes in Individual Gold Nanodimers », *The Journal of Physical Chemistry C* **123** (2019), 14834-14841 (cf. p. 42)
- [78] Z. WANG, F. CHENG, T. WINSOR & Y. LIU, « Optical chiral metamaterials : a review of the fundamentals, fabrication methods and applications », *Nanotechnology* **27** (2016), 412001 (cf. p. 45)
- [79] T. RUCHON, « Interaction magnétochirale : étude théorique et expériences dans les lasers. », thèse de doct., Université Rennes 1, 2005 (cf. p. 45, 46).
- [80] E. U. CONDON, W. ALTAR & H. EYRING, « One-Electron Rotatory Power », *The Journal of Chemical Physics* **5** (1937), 753-775 (cf. p. 45)
- [81] M. BORN, « Über die natürliche optische Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen », *Phys. Z* **16** (1915), 251-258 (cf. p. 45)
- [82] C. W. OSEEN, « Über die Wechselwirkung zwischen zwei elektrischen Dipolen und über die Drehung der polarisationsebene in Kristallen und Flüssigkeiten », *Annalen der Physik* **353** (1915), 1-56 (cf. p. 45)
- [83] F. GRAY., « The Optical Activity of Liquids and Gases », *Physical Review* **7** (1916), 472-488 (cf. p. 45)
- [84] R. de MALLEMANN, « La propagation de la lumière et la structure des molécules », *Revue générale des sciences* **38** (1927), 453-479 (cf. p. 45)
- [85] S. F. BOYS & H. B. BAKER, « Optical rotatory power. I—A theoretical calculation for a molecule containing only isotropic refractive centres », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **144** (1934), 655-675 (cf. p. 45)

- [86] W. KUHN, « The physical significance of optical rotatory power », *Transactions of the Faraday Society* **26** (1930), 293-308 (cf. p. 46)
- [87] M. BORN, « On the theory of optical activity », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* **150** (1935), 84-105 (cf. p. 46)
- [88] Z. FAN & A. O. GOVOROV, « Plasmonic Circular Dichroism of Chiral Metal Nanoparticle Assemblies », *Nano Letters* **10** (2010), 2580-2587 (cf. p. 46)
- [89] A. F. NAJAFABADI & T. PAKIZEH, « Analytical Chiroptics of 2D and 3D Nanoantennas », *ACS Photonics* **4** (2017), 1447-1452 (cf. p. 46)
- [90] M. S. DAVIS, W. ZHU, J. STRAIT, J. K. LEE, H. J. LEZEC, S. BLAIR & A. AGRAWAL, « Chiroptical Response of Aluminum Nanocrescents at Ultraviolet Wavelengths », *Nano Letters* **20** (2020), 3656-3662 (cf. p. 46)
- [91] L. ROSENFELD, « Quantenmechanische Theorie der natürlichen optischen Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen », *Zeitschrift für Physik* **52** (1929), 161-174 (cf. p. 46)
- [92] A. O. GOVOROV, Y. K. GUN'KO, J. M. SLOCIK, V. A. GÉRARD, Z. FAN & R. R. NAIK, « Chiral nanoparticle assemblies : circular dichroism, plasmonic interactions, and exciton effects », *Journal of Materials Chemistry* **21** (2011), 16806 (cf. p. 47)
- [93] N. HARADA & K. NAKANISHI, « Exciton chirality method and its application to configurational and conformational studies of natural products », *Accounts of Chemical Research* **5** (1972), 257-263 (cf. p. 47)
- [94] B. AUGUIÉ, J. L. ALONSO-GÓMEZ, A. GUERRERO-MARTÍNEZ & L. M. LIZ-MARZÁN, « Fingers Crossed : Optical Activity of a Chiral Dimer of Plasmonic Nanorods », *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2** (2011), 846-851 (cf. p. 47)
- [95] S. GAO, J. LIU & W. ZHANG, « General Rules for Optical Activity in Light Scattering of Plasmonic Nanostructures », *The Journal of Physical Chemistry C* **120** (2016), 10500-10505 (cf. p. 47)
- [96] X. TIAN, S. SUN, E. S. P. LEONG, G. ZHU, J. TENG, B. ZHANG, Y. FANG, W. NI & C.-y. ZHANG, « Fano-like chiroptical response in plasmonic heterodimer nanostructures », *Physical Chemistry Chemical Physics* **22** (2020), 3604-3610 (cf. p. 47)
- [97] M. SCHÄFERLING, *Chiral Nanophotonics*, 2017 (cf. p. 47, 48).

- [98] X. YIN, M. SCHÄFERLING, B. METZGER & H. GIESSEN, « Interpreting Chiral Nanophotonic Spectra : The Plasmonic Born–Kuhn Model », *Nano Letters* **13** (2013), 6238-6243 (cf. p. 49, 50)
- [99] J. PARSONS, C. P. BURROWS, J. R. SAMBLES & W. L. BARNES, « A comparison of techniques used to simulate the scattering of electromagnetic radiation by metallic nanostructures », *Journal of Modern Optics* **57** (2010), 356-365 (cf. p. 51)
- [100] E. M. PURCELL & C. R. PENNYPACKER, « Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains », *The Astrophysical Journal* **186** (1973), 705-714 (cf. p. 51)
- [101] Y. WANG, J. ZHOU & J. LI, « Construction of Plasmonic Nano-Biosensor-Based Devices for Point-of-Care Testing », *Small Methods* **1** (2017), 1700197 (cf. p. 51)
- [102] R. C. JONES, « A New Calculus for the Treatment of Optical Systems. I. Description and Discussion of the Calculus », *JOSA* **31** (1941), 488-493 (cf. p. 53)
- [103] S. HUARD, *Polarisation de la lumière*, 1994 (cf. p. 53, 55, 56).
- [104] O. ARTEAGA BARRIEL, « Mueller matrix polarimetry of anisotropic chiral media », thèse de doct., Barcelona : Universitat de Barcelona, 2010 (cf. p. 56).
- [105] F. KIRNER, P. POTAPOV, J. SCHULTZ, J. GEPPERT, M. MÜLLER, G. GONZÁLEZ-RUBIO, S. STURM, A. LUBK & E. STURM, « Additive-controlled synthesis of monodisperse single crystalline gold nanoparticles : interplay of shape and surface plasmon resonance », *Journal of Materials Chemistry C* **8** (2020), 10844-10851 (cf. p. 64)
- [106] R. GARCIA, A. W. KNOLL & E. RIEDO, « Advanced scanning probe lithography », *Nature Nanotechnology* **9** (2014), 577-587 (cf. p. 64)
- [107] L. J. E. ANDERSON, K. M. MAYER, R. D. FRALEIGH, Y. YANG, S. LEE & J. H. HAFNER, « Quantitative Measurements of Individual Gold Nanoparticle Scattering Cross Sections », *The Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010), 11127-11132 (cf. p. 64, 65)

- [108] M. W. KNIGHT, J. FAN, F. CAPASSO & N. J. HALAS, « Influence of excitation and collection geometry on the dark field spectra of individual plasmonic nanostructures », *Optics Express* **18** (2010), 2579-2587 (cf. p. 64, 65)
- [109] G. HARTLAND, H. OKAMOTO, M. ORRIT & P. ZIJLSTRA, « Optical studies of single metal nanoparticles », *Physical Chemistry Chemical Physics* **15** (2013), 4090 (cf. p. 64)
- [110] E. RINGE, B. SHARMA, A.-I. HENRY, L. D. MARKS & R. P. V. DUYNÉ, « Single nanoparticle plasmonics », *Physical Chemistry Chemical Physics* **15** (2013), 4110-4129 (cf. p. 64, 65)
- [111] D. BOYER, P. TAMARAT, A. MAALI, B. LOUNIS & M. ORRIT, « Photo-thermal Imaging of Nanometer-Sized Metal Particles Among Scatterers », *Science* **297** (2002), 1160-1163 (cf. p. 64, 65)
- [112] A. CRUT, P. MAIOLI, N. DEL FATTI & F. VALLÉE, « Optical absorption and scattering spectroscopies of single nano-objects », *Chemical Society Reviews* **43** (2014), 3921 (cf. p. 64, 65)
- [113] A. ARBOUET, D. CHRISTOFILOS, N. DEL FATTI, F. VALLÉE, J. R. HUNTZINGER, L. ARNAUD, P. BILLAUD & M. BROYER, « Direct Measurement of the Single-Metal-Cluster Optical Absorption », *Physical Review Letters* **93** (2004), 127401 (cf. p. 65)
- [114] P. BILLAUD, S. MARHABA, N. GRILLET, E. COTTANCIN, C. BONNET, J. LERMÉ, J.-L. VIALLE, M. BROYER & M. PELLARIN, « Absolute optical extinction measurements of single nano-objects by spatial modulation spectroscopy using a white lamp », *Review of Scientific Instruments* **81** (2010), 043101 (cf. p. 65-67, 72, 73)
- [115] D. MANCHON, « Réponse optique de nano-objets uniques anisotropes : de l'or aux métaux de transition », These de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2012 (cf. p. 65).
- [116] J. LERMÉ, C. BONNET, M. BROYER, E. COTTANCIN, S. MARHABA & M. PELLARIN, « Optical response of metal or dielectric nano-objects in strongly convergent light beams », *Physical Review B* **77** (2008), 245406 (cf. p. 65)

- [117] P. BILLAUD, S. MARHABA, E. COTTANCIN, L. ARNAUD, G. BACHELIER, C. BONNET, N. DEL FATTI, J. LERMÉ, F. VALLÉE, J.-L. VIALLE, M. BROYER & M. PELLARIN, « Correlation between the Extinction Spectrum of a Single Metal Nanoparticle and Its Electron Microscopy Image », *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008), 978-982 (cf. p. 69)
- [118] A. F. DRAKE, « Polarisation modulation-the measurement of linear and circular dichroism », *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **19** (1986), 170 (cf. p. 74)
- [119] J. SCHELLMAN & H. P. JENSEN, « Optical spectroscopy of oriented molecules », *Chemical Reviews* **87** (1987), 1359-1399 (cf. p. 74, 125)
- [120] R. KURODA, T. HARADA & Y. SHINDO, « A solid-state dedicated circular dichroism spectrophotometer : Development and application », *Review of Scientific Instruments* **72** (2001), 3802-3810 (cf. p. 74)
- [121] C. R. CAREY, T. LEBEL, D. CRISOSTOMO, J. GIBLIN, M. KUNO & G. V. HARTLAND, « Imaging and Absolute Extinction Cross-Section Measurements of Nanorods and Nanowires through Polarization Modulation Microscopy », *The Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010), 16029-16036 (cf. p. 74)
- [122] OmniPur Sucrose - CAS 57-50-1 - Calbiochem 8510OP (cf. p. 84)
- [123] Y. CHAO & P. LIN, « Artfactual circular dichroism effect in a photoelastic modulator », *Optics Communications* **283** (2010), 4582-4585 (cf. p. 87)
- [124] J. C. KEMP, *Polarized Light and its Interaction with Modulating Devices* (cf. p. 87)
- [125] J. M. DINITTO & J. M. KENNEY, « Novel Technique for Improvement in Calibration of the Photoelastic Modulator in Circular and Linear Dichroism Spectroscopy », *Applied Spectroscopy* **67** (2013), 40-48 (cf. p. 87)
- [126] A. KRAMIDA, Y. RALCHENKO, J. READER & N. A. TEAM, *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.7.1)* (cf. p. 89)
- [127] N. GRILLET, D. MANCHON, F. BERTORELLE, C. BONNET, M. BROYER, E. COTTANCIN, J. LERMÉ, M. HILLENKAMP & M. PELLARIN, « Plasmon Coupling in Silver Nanocube Dimers : Resonance Splitting Induced by Edge Rounding », *ACS Nano* **5** (2011), 9450-9462 (cf. p. 98)

- [128] K.-H. SU, Q.-H. WEI, X. ZHANG, J. J. MOCK, D. R. SMITH & S. SCHULTZ, « Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles », *Nano Letters* **3** (2003), 1087-1090 (cf. p. 98)
- [129] P. K. JAIN, W. HUANG & M. A. EL-SAYED, « On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs : A Plasmon Ruler Equation », *Nano Letters* **7** (2007), 2080-2088 (cf. p. 98)
- [130] D. P. FROMM, A. SUNDARAMURTHY, P. J. SCHUCK, G. KINO & W. E. MOERNER, « Gap-Dependent Optical Coupling of Single “Bowtie” Nanoantennas Resonant in the Visible », *Nano Letters* **4** (2004), 957-961 (cf. p. 98)
- [131] M. PELLARIN, J. RAMADE, J. M. RYE, C. BONNET, M. BROYER, M.-A. LEBEAULT, J. LERMÉ, S. MARGUET, J. R. NAVARRO & E. COTTANCIN, « Fano Transparency in Rounded Nanocube Dimers Induced by Gap Plasmon Coupling », *ACS Nano* **10** (2016), 11266-11279 (cf. p. 98)
- [132] L. V. BROWN, H. SOBHANI, J. B. LASSITER, P. NORDLANDER & N. J. HALAS, « Heterodimers : Plasmonic Properties of Mismatched Nanoparticle Pairs », *ACS Nano* **4** (2010), 819-832 (cf. p. 98)
- [133] A. GIRARD, H. GEHAN, A. CRUT, A. MERMET, L. SAVIOT & J. MARGUERITAT, « Mechanical Coupling in Gold Nanoparticles Supermolecules Revealed by Plasmon-Enhanced Ultralow Frequency Raman Spectroscopy », *Nano Letters* **16** (2016), 3843-3849 (cf. p. 100)
- [134] M. PELLARIN & J. LERMÉ, « Influence of the illumination direction on the optical extinction by a scatterer close to a dielectric interface », *Physical Review A* **102** (2020), 033521 (cf. p. 112)
- [135] F. WATT, A. A. BETTIOL, J. A. VAN KAN, E. J. TEO & M. B. H. BREESE, « Ion beam lithography and nanofabrication : a review », *International Journal of Nanoscience* **04** (2005), 269-286 (cf. p. 122)
- [136] Z. XIE, W. YU, T. WANG, H. ZHANG, Y. FU, H. LIU, F. LI, Z. LU & Q. SUN, « Plasmonic Nanolithography : A Review », *Plasmonics* **6** (2011), 565-580 (cf. p. 122)
- [137] M. EDELY, N. DELORME, D. SINISCALCO & J.-F. BARDEAU, « Alternative Strategy Based on Scanning Probe Lithography for Patterning Complex Metallic Nanostructures on Rigid or Flexible Substrates », *Advanced Materials Technologies* **3** (2018), 1800134 (cf. p. 122)

- [138] O. ARTEAGA & B. KAHR, « Mueller matrix polarimetry of bianisotropic materials [Invited] », *JOSA B* **36** (2019), F72-F83 (cf. p. 133)
- [139] M. KRYKUNOV, M. D. KUNDRAT & J. AUTSCHBACH, « Calculation of circular dichroism spectra from optical rotatory dispersion, and vice versa, as complementary tools for theoretical studies of optical activity using time-dependent density functional theory », *The Journal of Chemical Physics* **125** (2006), 194110 (cf. p. 137)



## **Etude expérimentale de la réponse optique de nanostructures métalliques par modulation de polarisation - Application à la chiro-plasmonique**

Résumé : Le domaine de la chiro-plasmonique s'est largement développé ces dernières années. Dans l'objectif de mieux comprendre les liens étroits entre la géométrie de nano-systèmes et leur chiralité intrinsèque, nous avons développé au cours de ce travail un nouveau dispositif expérimental de spectroscopie à modulation de polarisation. Ce dispositif permet aujourd'hui d'étudier l'anisotropie optique (dichroïsmes linéaires et circulaires, biréfringence linéaire, pouvoir rotatoire) de nanostructures individuelles et cela est illustré à travers deux études de nanoparticules anisotropes. La première étude a permis la caractérisation de l'anisotropie optique de dimères de sphères d'or. La corrélation réalisée avec de la microscopie électronique a pu démontrer l'efficacité du nouveau dispositif expérimental. Dans un second temps, nous avons réalisé une étude de l'anisotropie optique de nano-systèmes chiraux 2D qui a montré la capacité du dispositif à mesurer des effets chiroptiques à l'échelle de nanoparticules individuelles.

### Mots clefs :

Nanoparticule, Chiralité, Plasmonique, Spectroscopie



## **Optical anisotropy of single nano-objects probed by polarisation modulation**

Abstract : The field of chiro-plasmonics has developed significantly in recent years. In order to better understand the interplay between the geometry of nanosystems and their intrinsic chirality, we have developed a new experimental set-up for polarization modulation spectroscopy. The developed set-up allows to study optical anisotropies (linear and circular dichroisms, linear birefringence, rotatory power) of individual nanostructures. This is illustrated through two studies of anisotropic nanoparticles. The first study allowed the characterization of the optical anisotropy of dimers of gold spheres. The correlation carried out with electron microscopy was able to demonstrate the efficiency of the new experimental set-up. In a second step, we performed a study of the optical anisotropy of 2D chiral nanosystems which showed the ability of the set-up to measure chiroptic effects at the scale of individual nanoparticles.

### Keywords :

Nanoparticle, Plasmonic, Chirality, Spectroscopy