



HAL
open science

Transfert d'énergie dans les hybrides métal/molécules

Antoine Bard

► **To cite this version:**

Antoine Bard. Transfert d'énergie dans les hybrides métal/molécules. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2023. Français. NNT : 2023LYO10008 . tel-04073668

HAL Id: tel-04073668

<https://theses.hal.science/tel-04073668>

Submitted on 19 Apr 2023

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.



**THÈSE de DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1**

Ecole Doctorale EDPHAST 52
Physique et Astrophysique

Discipline : physique

Soutenue publiquement le 18/01/2023, par :
Antoine BARD

**Transfert d'énergie dans les hybrides
métal/molécules**

Devant le jury composé de :

Catherine JOURNET-GAUTIER

Professeure des universités, Université de Lyon 1

Elizabeth BOER-DUCHEMIN

Maitre de conférence, Université Paris-Saclay

Catherine SCHWOB

Professeure des universités, Sorbonne Université

Davy GERARD

Maitre de conférence, Université de Technologie de Troyes

Aurélien DREZET

Chargé de recherche CNRS, Université Grenoble Alpes

Joël BELLESSA

Professeur des universités, Université de Lyon 1

Bruno ANDRIOLETTI

Professeur des universités, Université de Lyon 1

Présidente

Rapportrice

Rapportrice

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Co-Directeur de thèse

*A mes deux grands pères,
Jean et Gilbert.*

Résumé

Transfert d'énergie dans les hybrides métal/molécules.

Cette thèse porte sur l'étude du couplage fort lumière/matière et du transfert d'énergie entre molécules organiques et plasmons de surface. Ce régime d'interaction lumière/matière a lieu quand cette interaction prévaut sur les pertes du système. Dans cette thèse nous nous sommes penchés sur deux applications du couplage fort : le transfert d'énergie à longue distance sur des couches supportant des plasmons propagatifs, et le couplage fort avec des résonances plasmon localisées dans des nanoparticules métalliques, pour la réactivité chimique.

L'hybridation entre deux matériaux organiques au travers du plasmon a été mise en évidence sur des distances de plusieurs microns. Pour cela des métasurfaces constituées de deux matériaux spatialement séparés de quelques micromètres ont été fabriquées. Ces échantillons sont les produits d'une nouvelle méthode d'élaboration : le double micro-tamponnage sur métal. Le transfert d'énergie a été démontré par une émission étendue dans ces systèmes structurés. Pour les nanoparticules, nous avons obtenu des premiers résultats de couplage fort avec des molécules de porphyrines greffées autour de nanoparticules métalliques. Pour cela des méthodes de greffages appropriées à nos conditions ont été développées. C'est une première étape importante qui a été franchie pour pouvoir greffer une deuxième molécule et observer un transfert d'énergie sur les nanoparticules.

Mots-clefs : couplage fort, transfert d'énergie, métasurfaces, plasmons de surface, plasmons localisés, nanoparticules, porphyrines, J-agrégats.

Abstract

Energy transfer in metal/molecule hybrids.

This thesis deals with the study of the strong light/matter coupling and the energy transfer between organic molecules and surface plasmons. This regime of light/matter interaction occurs when this interaction prevails over the losses of the system. In this thesis we have focused on two applications of strong coupling : long range energy transfer on layers supporting propagative plasmons, and strong coupling with localized plasmon resonances in metal nanoparticles, for chemical reactivity.

Hybridization between two organic materials through plasmon has been demonstrated over distances of several microns. For this purpose, metasurfaces consisting of two materials spatially separated by a few micrometers have been fabricated. These samples are the products of a new elaboration method : double microstamping on metal. Energy transfer has been demonstrated by extended emission in these structured systems. For nanoparticles, we have obtained first results of strong coupling with porphyrin molecules grafted around metal nanoparticles. For this, grafting methods appropriate to our conditions have been developed. This is a first important step to be able to graft a second molecule and observe an energy transfer on the nanoparticles.

Key-words : strong coupling, energy transfer, surface plasmons, metasurfaces, localized plasmons, nanoparticles, porphyrins, J-aggregates.

Remerciements

Ces trois années de thèse ont été une véritable source d'apprentissage et de murissement pour de nouvelles compétences. Je garderai un sentiment fort d'enrichissement de cette période.

Je tiens à remercier, en tout premier lieu, mes deux directeurs de thèses qui m'ont fait confiance pour cette étude. Je remercie Joël BELLESSA pour sa patience et son large partage de ses connaissances scientifiques et humaines. Son enthousiasme, sa rigueur et son énergie m'ont beaucoup motivé dans mon travail d'apprenti chercheur.

Je remercie Bruno ANDRIOLETTI pour ses aiguillages, conseils d'expert et de nous avoir permis d'utiliser différents outils cruciaux pour ce travail de thèse. Je le remercie encore pour sa confiance et sa relecture du manuscrit.

Je remercie chaleureusement Catherine SCHWOB et Elizabeth BOER-DUCHEMIN d'avoir accepté d'être rapporteuses de mon manuscrit. Je remercie Davy GERARD et Aurélien DREZET d'avoir accepté leur rôle d'examineur et d'être membres de ce jury. Merci à Catherine JOURNET-GAUTIER pour avoir accepté de présider ce jury. Je remercie l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont apporté pour ces travaux.

Je tiens à remercier Clémentine SYMONDS pour sa grande patience et sa rigueur implacable. Je remercie aussi Jean-Michel BENOIT pour son énergie sans limite et sa pédagogie bienveillante. J'ai eu cœur à travailler avec l'un et l'autre, où j'ai beaucoup appris à leur contact. Je tiens à les remercier fortement pour leur relecture du manuscrit. A leur suite je tiens à remercier tous les membres de l'équipe MNP pour les discussions et les moments conviviaux passé avec eux.

Je tiens à remercier Sylvain MINOT et François BESSUEILLE pour la montagne de travail qu'ils ont fourni. Tout au long des différents projets, ils ont mis en œuvre leurs expertises, leur force de travail et ont joué de leurs connaissances au sein de l'ISA, connaissances que je remercie aussi. Je les remercie également pour leur relecture du manuscrit.

Toute ma gratitude à Alban GASSENQ, Nicolas BERERD et Yves PIPON pour m'avoir fait confiance et permis d'encadrer des heures de TP à l'IUT de chimie. J'ai eu un véritable plaisir à travailler avec les étudiants et j'ai beaucoup appris avec eux.

Je remercie les différents services de l'ILM (administratif, informatique et technologiques) où j'ai pu dialoguer avec les différents représentants au cours des conseils d'institut. Je remercie tous les permanents confondus avec qui j'ai pu échanger ; notamment : Véronique, Clément, Agnès, Olivier, Nicholas, Stéphane et Régis.

Parce que trois années de thèse ce n'est pas que du sérieux je remercie toute la communauté doctorante et la Teamdoc pour les folles discussions scientifiques (ou non) et différents moments partagés avec eux. J'espère de tout cœur que ce dynamisme reste et s'épanouisse pour longtemps au sein de l'institut. Je remercie mes collègues proches et anciens doctorants pour leurs soutiens et conseils dans cette aventure qu'est le doctorat.

Je remercie chaleureusement le collectif Moribiyassa pour les différentes déambulations nocturnes qui ont pu me sortir la tête des cogitations plasmoniques. Tout comme la communauté du GAUL, constituée de véritables aventuriers montagnards toujours ultra motivés pour des évasions pendant les week-ends et les vacances.

Je souhaite remercier mon père Jérôme, ma mère Valérie, ma sœur Julie et toute ma famille pour leur soutien tout au long de ces années de thèse. Un grand merci à ma copine, Estelle, qui m'a soutenu et plus que rassuré au cours des derniers mois.

Enfin, je remercie toutes les personnes venus assister à ma soutenance le 18 janvier 2023.

Table des matières

Introduction	3
1 Couplage fort et transfert d'énergie en plasmonique	7
1.1 Les plasmons propagatifs	7
1.1.1 Métaux	7
Equations de Maxwell	7
Constantes diélectriques des métaux : modèle de Drude	8
Transitions interbandes	9
Correspondance simulations et valeurs expérimentales	10
1.1.2 Les plasmons propagatifs	12
a) Conditions d'existence	13
Mode de polarisation TE :	13
Mode de polarisation TM :	14
b) Relation de dispersion et longueurs de propagation et de péné- tration	15
Relation de dispersion	15
Longueur de pénétration	16
Longueur de propagation	16
c) Caractérisation : Couplage par prisme et comparaison avec un objectif de microscope	18
d) Conclusion sur les plasmons propagatifs	20
1.2 Les plasmons localisés	20
1.2.1 Nanoparticules métalliques : l'approximation dipolaire quasi-statique	21
1.2.2 Nanoparticules core-shell	23
1.3 Le couplage fort	26
1.3.1 Description du couplage fort avec un matériau	27
Couplage fort et oscillateurs couplés	27
Approche électromagnétique	29
1.3.2 Interaction entre deux matériaux et le mode plasmon	31

1.3.3	Matériaux actifs pour le couplage fort	34
1.3.4	Caractéristiques du couplage fort	35
	a) États cohérents et incohérents	35
	b) Cohérence et extension	36
	c) Phénomène de métasurface	38
1.4	Le transfert d'énergie	41
	Transfert d'énergie en couplage fort avec les matériaux spa- tialement séparés	44
1.5	Conclusion sur l'introduction du couplage fort et du transfert d'énergie .	44
1.6	Annexe	46
1.6.1	Modèle de Drude-Lorentz	46
1.6.2	Modélisation des plasmons propagatifs	46
	a) Matrice de transfert	46
	Système d'équation	47
	Matrice caractéristique	49
	Coefficients de réflexion et de transmission	49
	b) Illustrations des dispersions	50
	i) Couche d'argent	51
	ii) Couche d'un diélectrique non-actif	53
	iii) Une couche de colorant	54
	iv) Superposition de deux couches de colorants	56
2	Couplage fort dans les couches minces et empilements de J-agrégats	59
2.1	Fabrication des couches minces et empilements	59
2.1.1	Dépôts des couches métalliques	60
	Évaporation thermique	60
	Pulvérisation cathodique	61
2.1.2	Dépôt des matériaux organiques	61
	Spin-coating	62
	Couche d'accroche	63
2.1.3	Couches actives, couche protectrice et empilement	63
	a) Définition des couches actives	63
	b) Propriétés des couches actives	64
	c) Couche protectrice de PMMA	65
	d) Empilement de couches	66
2.2	Montage de microscopie par modes de fuite	67
2.2.1	Principe et imagerie de Fourier	68
2.2.2	Ligne de détection en imagerie directe	70
2.2.3	Configuration pour la réflectométrie	71
2.2.4	Relation de dispersion expérimentale	72
2.2.5	Configuration en luminescence	73
2.3	Mise en évidence du couplage fort dans des systèmes colorants et plasmon	74
2.3.1	Plasmon sur Argent	74
2.3.2	Interaction plasmon/TDBC et plasmon/S2278	76

2.3.3	Interaction plasmon/TDBC/S2278	80
2.4	Mesures de luminescence	83
2.5	Conclusion sur le couplage fort dans les couches minces et empilements de J-agrégats	87
2.6	Annexe	87
	Protocoles de SPIN	87
3	Couplage fort entre deux J-agrégats séparés spatialement	89
3.1	Le double micro-tamponnage	89
3.1.1	Principe du micro-tamponnage	90
	a) Fabrication des masques et tampons	90
	b) Dépôt sur tampon, Layer by Layer	91
	c) Transfert par lithographie douce	92
3.1.2	Le double micro-tamponnage	93
	a) Définition des échantillons	93
	Les J-agrégats	93
	Formes et dimensions de l'échantillon	94
	b) Déterminisme et Moiré	95
	c) Protocole du double micro-tamponnage	97
3.2	Caractérisation du couplage fort	99
3.2.1	Un seul matériau	99
3.2.2	Bi-matériaux	100
3.2.3	Simulations	101
	FDTD	101
	Oscillateurs couplés	103
3.3	caractérisation du transfert d'énergie	105
3.3.1	Excitation localisée	105
3.3.2	Excitation large	107
3.4	Conclusion sur le couplage fort entre deux matériaux séparés spatialement.	109
4	Couplage fort avec les nanoparticules	111
4.1	Couplage fort pour la chimie	111
	Nanoparticules seules	112
	Nanoparticules avec une coquille	113
4.2	Nanoparticules et colorants	116
4.2.1	Nanoparticules métalliques	116
	Synthèse en solution	116
	Sélection et lavage des nanoparticules	117
4.2.2	Matériau actif : la porphyrine	119
4.3	Fonctionnalisation du colorant à la nanoparticule	120
4.3.1	Fonctionnalisation des nanoparticules par les thiols	121
4.3.2	Synthèse de la liaison amide	122
4.3.3	Caractérisation de la liaison amide	125
	Spectroscopie Infra-rouge	125

	RMN	126
4.4	Voie 1 : liaison amide avant greffage sur les nanoparticules	130
	4.4.1 Tests sur surface d'argent	130
	4.4.2 Mélange avec nanoparticules	133
4.5	Voie 2 : liaison amide après greffage sur les nanoparticules	135
	4.5.1 Tests sur surface d'argent	135
	4.5.2 Greffage en solution	137
	4.5.3 Conclusion sur le greffage en solution	138
4.6	Nanoparticules en surface	139
4.7	Conclusions sur le couplage fort avec les nanoparticules	142
4.8	Annexe	143
	4.8.1 Exemple d'un spectre RMN : l'éthanol	143
	4.8.2 Lyophilisation	143
	4.8.3 Mélange avec culot	145
	Conclusion générale et perspectives	149

Introduction

Cette thèse s’ancre dans la thématique du couplage fort, correspondant à un régime particulier de l’interaction entre la lumière et la matière. Le couplage fort existe lorsque l’interaction optique avec les états excités d’un matériau prévaut devant les pertes de ce dernier. Dans ce régime les excitations des constituants initiaux, le mode optique pour la lumière et le mode exciton pour la matière, s’hybrident et forment de nouveaux états appelés polaritons. Dans le domaine de la matière condensée le couplage fort a été mis en évidence expérimentalement en 1992 par Weisbuch et al, entre une cavité optique et des puits quantiques inorganiques [1]. Quelques années plus tard, Lidzey et al font la démonstration du couplage fort entre une cavité optique et des molécules organiques [2]. Les molécules organiques, aussi appelées colorants, ont une absorption très intense et fine spectralement qui leur permettent d’entrer en régime de couplage fort à température ambiante. Le couplage entre un matériau organique et le plasmon de surface a été mis en évidence pour la première fois en 2004 [3]. Récemment, le couplage fort lumière/matière dans les milieux condensés a été exploité au-delà du domaine de l’optique. En effet la modification des états excités de la matière affecte de nombreuses propriétés. Ainsi Nagarajan et al ont pu coupler le mode optique aux états vibrationnels excités de molécules organiques pour avoir un contrôle sur la réactivité chimique des molécules [4]. L’avantage des structures plasmoniques est l’accès facile à ces états hybrides qui sont à la surface des systèmes.

Le mode optique pour le couplage fort peut être de différentes formes. Historiquement c’est une résonance de la cavité optique qui a été utilisée en premier, mais il est possible d’utiliser des modes plasmons : propagatifs [3] et localisés [5]. Les plasmons correspondent à l’oscillation résonnante d’un gaz d’électrons libres du métal. Ils peuvent être propagatifs à la surface d’un métal, tout en restant cohérents et étendus [6], ou ils peuvent être localisés autour de nanoparticules métalliques. Qu’ils soient propagatifs ou localisés, les plasmons sont sensibles respectivement à l’environnement du métal ou à celle de nanoparticules métalliques [7] [8]. Les états qui résultent du couplage fort entre un plasmon et une molécule organique sont nommés hybrides métal/molécules.

Le transfert d'énergie est une application pour ces hybrides métal/molécules. Il a été mis en évidence par Zhong et al en cavité optique et avec des colorants mélangés [9]. Ce transfert d'énergie par couplage fort a un mécanisme différent du FRET (Forster non-Resonant Energy Transfer) basé sur l'interaction dipôle-dipôle non radiative [10]. Il a été démontré que, l'hybridation de deux colorants et d'un mode optique [11] permet le transfert d'énergie via les polaritons, qui sont des mélanges des constituants initiaux [12]. Ce transfert d'énergie en couplage fort se produit sur des distances de l'ordre de l'extension du mode optique, soit quelques micromètres. Ceci représente un avantage important par rapport au FRET, qui est limité à quelques nanomètres. Outre le transfert d'énergie à longue distance, il est possible d'utiliser le couplage fort avec des colorants présentant des fonctionnalités chimiques afin de modifier leur efficacité réactive aussi. Le couplage fort permet de décaler l'énergie des colorants que l'on a greffés autour d'une nanoparticule métallique [5]. Le décalage peut amener l'absorption de la molécule à des énergies où la lumière du soleil est plus intense [13]. Ainsi il y a un intérêt applicatif du transfert d'énergie pour la réactivité chimique avec une excitation lumineuse, comme la photocatalyse [14].

Au cours de cette thèse nous avons poursuivi deux directions liées au couplage fort et au transfert d'énergie :

- l'étude des colorants organisés sur des films métalliques. Cela représente un système modèle pour le couplage fort et le transfert d'énergie.
- l'étude d'une hybridation entre un colorant organique et des nanoparticules. Ce système est plus directement applicable à de potentielles expériences en chimie.

Pour observer un transfert d'énergie en couplage fort sur film mince, deux colorants sont couplés avec un plasmon de surface sur un film métallique. Nous avons, tout d'abord, travaillé sur des couches continues superposées de deux colorants avant de travailler sur des géométries périodiques avec une séparation latérale des colorants [15]. Dans les deux cas le couplage fort et le transfert d'énergie ont pu être observé et caractérisé grâce à un montage optique spécifique.

Nous avons aussi travaillé sur l'utilisation d'un colorant organique, qui est aussi un catalyseur, la ferriporphyrine pour l'hybrider avec la résonance de nanoparticules métalliques. Nous avons passé beaucoup de temps à élaborer un protocole pour greffer la ferriporphyrine en quantité suffisante à la surface de nanoparticules métalliques. Nous avons obtenu des premiers résultats de couplage fort entre le catalyseur et le plasmon localisé autour de la nanoparticule. Le couplage fort engendre un déplacement de la longueur d'onde de résonance du colorant, ce qui a un intérêt réel pour des applications chimiques.

Le chapitre 1 sera consacré aux outils théoriques permettant la compréhension des mécanismes du couplage fort et du transfert d'énergie. Il est possible d'être en couplage fort avec des plasmons de surface propagatifs ou localisés. Les deux modes sont sensibles à l'environnement de la surface du métal où ils sont générés. Ils possèdent des conditions d'existence et des caractéristiques que nous décrirons. Pour être en régime de couplage

fort nous utilisons des molécules organiques avec une forte absorption. Cette dernière sera décrite pour les J-agrégats. Le couplage sera étudié par deux approches, celle des oscillateurs couplés et l'approche électromagnétique, amenant aux mêmes résultats. Les polaritons, obtenus par couplage fort, ont des propriétés de cohérence et peuvent avoir un comportement de métasurface que nous aborderons. Une des applications du couplage fort est le transfert d'énergie, qui demande de coupler deux molécules différentes avec le plasmon. Le mécanisme de ce système sera aussi abordé.

Le chapitre 2 est consacré à la caractérisation expérimentale du couplage fort lorsque le mode plasmon propagatif se trouve sur une couche mince ou un empilement de deux couches minces de colorants. Les méthodes et moyens de mise en œuvre pour élaborer ces empilements, seront décrits précisément. Pour étudier le couplage fort nous avons utilisé un montage optique par mode de fuite, appelé montage "leakage" et qui sera détaillé. Le couplage fort sera étudié pour les différents types d'échantillons élaborés : couche mince unique et empilement de deux couches minces de colorants différents. Pour ce dernier il sera possible d'observer un transfert d'énergie et de le mesurer.

Le chapitre 3 est consacré à la caractérisation du couplage fort et du transfert d'énergie entre le mode plasmon propagatif et deux colorants latéralement séparés. Cette géométrie permet d'augmenter la séparation entre les deux colorants. La cohérence spatiale des polaritons va être utilisée pour avoir un couplage fort homogène sur ces bi-matériaux structurés, i.e. avoir une métasurface. Une méthode nouvelle a été développée, le double micro-tamponnage, pour la fabrication de ces échantillons structurés. En plus des moyens mise en œuvre, la géométrie et le déterminisme des ces bi-matériaux structurés seront décrits en détail. Comme au chapitre précédent le couplage fort sera étudié avec le montage "leakage". Les observations expérimentales seront comparées à deux méthodes de calcul : celle des oscillateurs couplés et le calcul par FDTD. Le couplage fort homogène et étendu permettra d'observer un transfert d'énergie sur plusieurs microns, qui sera caractérisé par deux manières : en excitation localisée et large. Nous pourrions visualiser le transfert avec l'excitation localisée et le quantifier grâce à l'intégration de l'émission dû à une excitation en champ large.

Le chapitre 4 sera consacré au couplage fort entre les résonances plasmon de nanoparticules métalliques et les états excités de colorants, pour des applications à la photochimie. Nous avons vu que le couplage fort peut avoir un intérêt ici pour la chimie, puisqu'il décale la longueur d'onde de résonance et augmente l'intensité de l'absorption du colorant greffé autour des nanoparticules. Ainsi des méthodes ont été développées pour lier les molécules aux nanoparticules, et cela en quantité suffisante pour avoir un couplage fort efficace. Cette fonctionnalisation a été utilisée sur des nanoparticules en solution et stabilisées sur des substrats plans. Différents moyens de caractérisation chimique ont été utilisés comme la RMN, les spectroscopies IR et visible, pour confirmer le greffage des molécules sur les nanoparticules. Après plusieurs difficultés rencontrées pour le greffage en solution, des premiers résultats de couplage fort ont été observés sur les nanoparticules stabilisées sur un substrat et fonctionnalisées.

Couplage fort et transfert d'énergie en plasmonique

Dans ce chapitre sont abordés les outils théoriques permettant de comprendre les mécanismes de couplage fort et de transfert d'énergie. Ces deux phénomènes résultent de l'interaction entre le plasmon et un ou deux types de matériaux optiquement actifs. Dans un premier temps nous nous consacrerons aux plasmons uniquement. Ils seront traités en deux parties : les plasmons propagatifs sur une surface et les plasmons localisés autour de nanoparticules sphériques. Deuxièmement nous passerons au couplage fort avec un puis deux matériaux actifs. Après ceci nous aborderons les matériaux utilisés au cours de cette thèse : les colorants organiques. Nous traiterons quelques caractéristiques du couplage fort, comme son extension et sa cohérence. Troisièmement nous passerons à la description des mécanismes du transfert d'énergie en couplage fort. En annexe, les calculs et illustrations sont présentées pour la simulation des plasmons propagatifs dans des empilements de couches de matériaux actifs.

1.1 Les plasmons propagatifs

1.1.1 Métaux

Pour mener à bien cette section, des rappels sur l'électromagnétisme des métaux vont être faits. Ensuite, pour compléter le modèle, la théorie des bandes pour les métaux sera présentée. Enfin, les constantes diélectriques pour les métaux seront exprimées.

Equations de Maxwell

Nous verrons par la suite que les plasmons se propagent à l'interface entre deux milieux, par exemple entre un diélectrique et un métal. Ainsi les champs électrique et magnétique sont utilisés pour débiter les calculs théoriques et ils sont exprimés par les

équations de Maxwell dans la matière :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{D} &= \rho \quad (\text{a}) & \nabla \cdot \vec{B} &= 0 \quad (\text{b}) \\ \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{c}) & \nabla \times \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \quad (\text{d}) \end{aligned} \quad (1.1)$$

Avec \vec{E} le champ électrique, \vec{D} le déplacement diélectrique, \vec{H} le champ magnétique et \vec{B} l'induction magnétique.

Ci-dessous la définition de \vec{D} , exprimée en fonction de \vec{E} et \vec{P} : la polarisation du champ.

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.2)$$

Avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide d'une valeur de $8.854 * 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$.

Tant que le champ électromagnétique est peu intense, la relation reste linéaire entre \vec{P} et \vec{E} :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.3)$$

Avec χ la susceptibilité du matériau caractérisant la réponse de ce dernier à une perturbation. Grâce aux deux équations précédentes, \vec{D} peut être redéfini plus simplement ainsi :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad (1.4)$$

Avec $\varepsilon = 1 + \chi$ correspondant à la permittivité diélectrique du milieu. Il est utile de rajouter son équation jumelle, propre au champ magnétique :

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} \quad (1.5)$$

Ces deux dernières expressions sont appelées les équations constitutives.

C'est ainsi que la lumière est traitée comme une onde électromagnétique (\vec{E}, \vec{B}) , qui interagit avec la matière et la rend "active" (\vec{D}, \vec{H}) , tout en respectant les équations constitutives précédentes.

Constantes diélectriques des métaux : modèle de Drude

Ce modèle considère les électrons comme des particules classiques libres muées par une force électromagnétique. Les propriétés de fermions des électrons n'est pas pris en compte, mais cette approche fonctionne bien pour les électrons de valence des molécules.

Le champ \vec{E} et la position $\vec{x}(t)$ d'un électron peuvent être exprimés comme des fonctions exponentielles du temps :

$$\begin{aligned} \vec{E}(t) &= E_0 e^{-i\omega t} \hat{x} \\ \vec{x}(t) &= E_0 e^{-i\omega t} \hat{x} \end{aligned}$$

La seconde loi de Newton est utilisée pour générer, selon l'axe x, l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \frac{e}{m_e} E(t) = 0 \quad (1.6)$$

Avec $\gamma \frac{dx}{dt}$ le terme de friction, $\frac{e}{m_e} E(t)$ la force électrique, m_e la masse de l'électron et $e = 1.602 * 10^{-19} C$ la charge élémentaire.

En résolvant l'équation différentielle, nous obtenons l'expression de x suivante.

$$x(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} E(t) \quad (1.7)$$

L'expression suivante relie la polarisation $P(t)$ à la position $x(t)$:

$$P(t) = -n e x(t)$$

Grâce aux deux relations précédentes et à l'équation 1.3, nous obtenons une expression de $\varepsilon_m(\omega)$:

$$\varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.8)$$

avec ω_p la fréquence de résonance plasma :

$$\omega_p^2 = \frac{n e^2}{\varepsilon_0 m_e}$$

Ainsi $\varepsilon_m(\omega)$ est un complexe, addition d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :
 $\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\gamma^2 + \omega^2} \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\gamma^2 + \omega^2)} \quad (1.9)$$

La partie imaginaire correspond à l'absorption du milieu, aux pertes plasmoniques. Ainsi certains matériaux, comme les métaux, ont une constante diélectrique caractérisant les oscillations libres de leurs électrons, ce qui est un aspect important pour l'existence des plasmons. Pour une discussion plus précise sur ces premières armes théoriques nous pourrions nous référer au livre de Maier sur les fondements plasmoniques [16].

Transitions interbandes Sur la figure 1.1 le modèle de Drude est comparé avec les valeurs expérimentales des parties imaginaires et réelles de la constante diélectrique de l'argent [17].

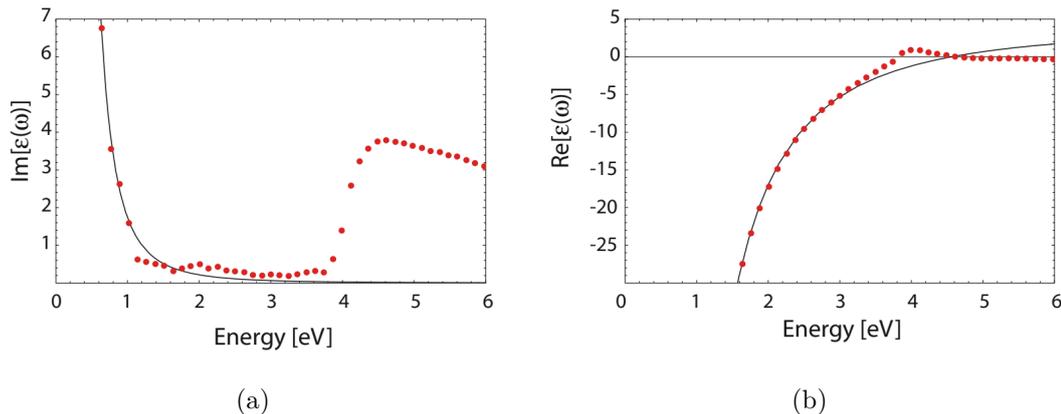


FIGURE 1.1 – Les parties (a) imaginaires et (b) réelles de la constante diélectrique de l'argent déterminées par John & Christy [17] (points rouges) et par le modèle de Drude (courbes noirs) [16].

Un écart est constaté entre le modèle de Drude et les valeurs expérimentales au-delà de la valeur en énergie de $E_{ib} = 4$ eV. Les transitions interbandes expliquent les écarts qu'il y a entre les valeurs du modèle de Drude et les valeurs expérimentales. En deçà de E_{ib} , seuls les électrons de la bande parabolique sp contribuent à la constante diélectrique ϵ . Au delà les électrons de la bande d , interviennent et ont un comportement très éloigné d'un électron quasi-libre. Le modèle de Drude n'explique que les transitions internes aux bandes, dans le cas de l'argent elles sont proches de l'ultra-violet ($\lambda \simeq 322nm$), et non les autres contributions interbandes. Ainsi pour compléter le modèle de Drude la contribution des interbandes ϵ_{ib} est ajoutée à l'expression générale de la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{Drude} + \epsilon_{ib} \quad (1.10)$$

Les contributions interbandes étant difficile à évaluer, c'est pour cela que les expressions des constantes diélectriques réelle et imaginaire ont été ajustées à partir de valeurs expérimentales provenant de la littérature [17].

Correspondance simulations et valeurs expérimentales L'évolution de la constante diélectrique pour un matériau, ne pouvant être relevée expérimentalement, nous nous sommes basés sur les valeurs de l'article de Johnson & Christy [17]. Dans ce dernier les données sont relevées pour différents métaux nobles. Sur la figure 1.2 sont représentés les tracés des constantes diélectriques en fonction de la longueur d'onde et leur ajustement polynomial correspondant pour l'argent et l'or.

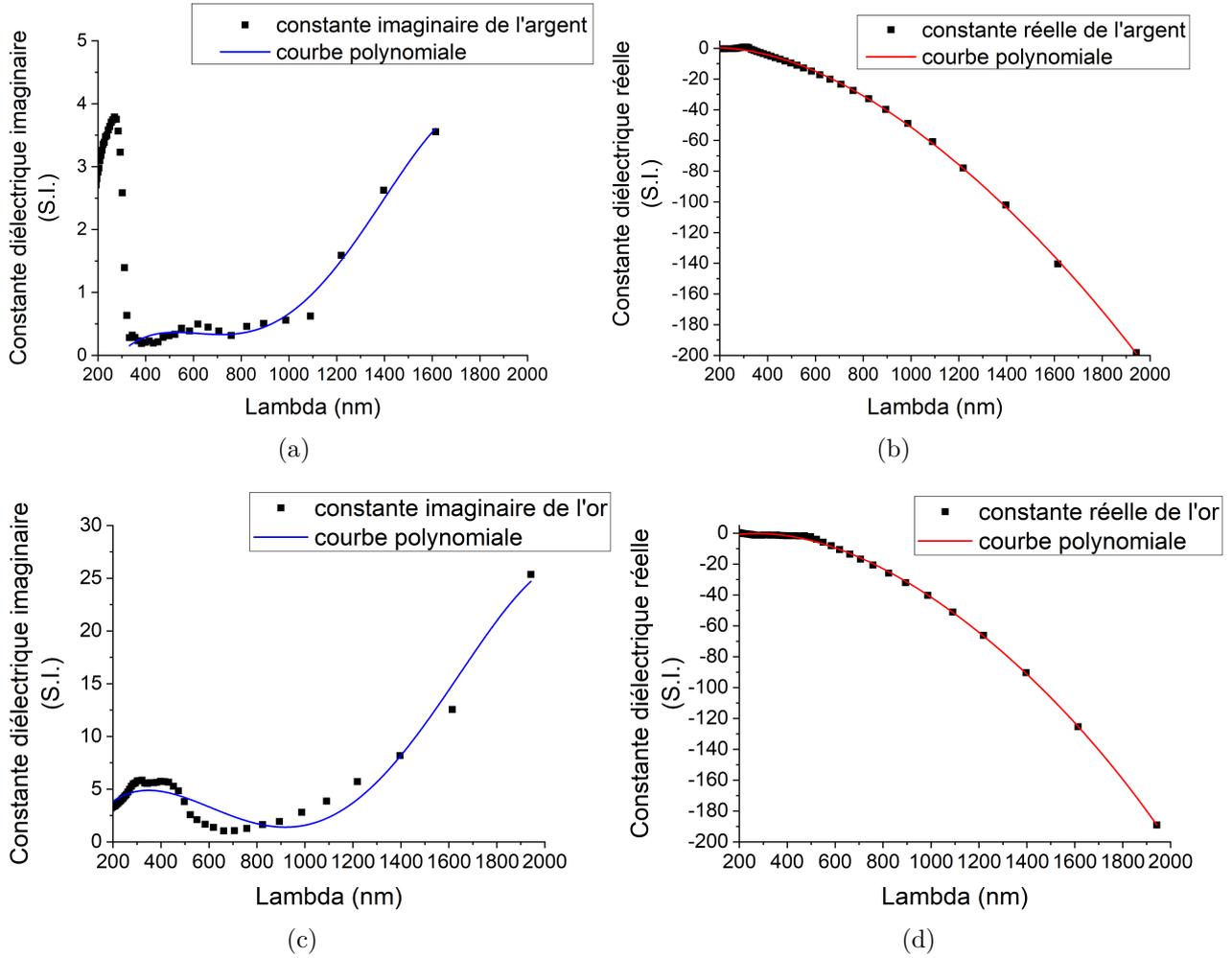


FIGURE 1.2 – Spectres des constantes diélectriques ε imaginaire et réelle entre 200 et 2000 nm pour l'argent, graphes (a) et (b) respectivement, et l'or, graphes (c) et (d) respectivement. Les courbes en traits pleins colorés correspondent aux courbes polynomiales calculées à partir des données de la littérature (carrés noirs)

Ainsi, pour chaque constante diélectrique, leurs équations correspondantes, en fonction de la longueur d'onde, sont exprimées pour les deux métaux.

Pour l'argent :

$$\varepsilon_1(\lambda) = -2.7063 + 0.03435\lambda - 1.08985 * 10^{-4}\lambda^2 + 3.14285 * 10^{-8}\lambda^3 - 5.77982 * 10^{-12}\lambda^4 \quad (1.11)$$

$$\varepsilon_2(\lambda) = -2.74378 + 0.01707\lambda - 3.29338 * 10^{-5}\lambda^2 + 2.56428 * 10^{-8}\lambda^3 - 6.36891 * 10^{-12}\lambda^4$$

Pour l'or :

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(\lambda) &= -8.27255 + 0.06177\lambda - 1.28915 * 10^{-4}\lambda^2 + 4.31569 * 10^{-8}\lambda^3 \\ &\quad - 9.1427 * 10^{-12}\lambda^4 \\ \varepsilon_2(\lambda) &= 22.19621 - 0.06862\lambda + 7.80362 * 10^{-5}\lambda^2 - 3.68389 * 10^{-8}\lambda^3 \\ &\quad + 9.1427 * 10^{-12}\lambda^4\end{aligned}\tag{1.12}$$

Ces expressions des constantes diélectriques seront utilisées dans les différentes simulations utilisées au cours de cette thèse. En plasmonique l'argent et l'or sont des métaux nobles très utilisés. L'aluminium, métal pauvre, peut être aussi utilisé pour la propagation de plasmons [18].

1.1.2 Les plasmons propagatifs

Les modes plasmons propagatifs sont des modes électromagnétiques se propageant à l'interface entre deux milieux d'indices diélectriques ε_i différents. Précédemment nous avons traité de la réponse électromagnétique des métaux et leurs fonctions diélectriques respectives. Les équations de Maxwell permettent l'existence de modes guidés à l'interface : les plasmons, associés à l'oscillation cohérente d'un groupe d'électrons ("gaz"). Ces modes propagatifs sont représentés sur la figure 1.3.

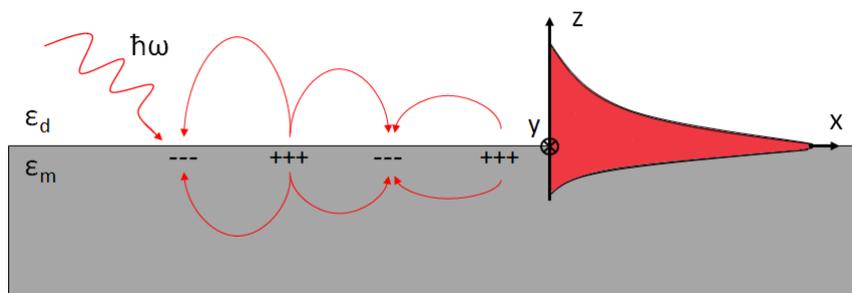


FIGURE 1.3 – Schéma de principe du plasmon propagatif de surface.

Sur la figure 1.3 nous voyons que l'excitation lumineuse $\hbar\omega$ induit des oscillations du champ. Cela apparaît sous la forme d'un mode plasmon propagatif se propageant dans la direction \vec{x} et évanescit dans les deux directions de l'axe z , perpendiculaire à l'interface entre les deux milieux d'indices diélectriques différents ε_1 et ε_2 où se propage le plasmon. Mais comment se propagent les champs électromagnétiques dans ce mode propagatif ?

C'est ceux à quoi nous allons répondre dans un premier temps avec les conditions d'existence des plasmons de surface. Cela sera complété par une discussion sur leurs propriétés : la courbe de dispersion, le confinement et la propagation du mode. Enfin l'étude sera terminée par des notions sur le couplage radiatif par prisme. La modélisation des plasmons de surface sera traitée en annexe (partie 1.6.2) de ce chapitre.

a) Conditions d'existence

Cette section est consacrée à la propagation des champs électromagnétiques dans le mode plasmon et aux polarisations possibles. Exprimons les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} , comme dépendances harmoniques du temps :

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{r}, t) &= \vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t} \\ \vec{H}(\vec{r}, t) &= \vec{H}(\vec{r})e^{-i\omega t}\end{aligned}\quad (1.13)$$

De plus considérons la propagation de l'onde incidente selon l'axe Ox et comme plan d'incidence le plan zOx . Ainsi il y a invariance selon l'axe Oy : $\frac{\partial}{\partial y} = 0$. A partir de ces conditions de continuité et d'invariance, il est possible de distinguer deux modes pour l'onde électromagnétique : le premier, le mode de polarisation TE : $\{H_x, E_y, H_z\}$ et le second, le mode de polarisation TM : $\{E_x, H_y, E_z\}$.

Pour chaque mode, l'équation de propagation générale est exprimée ainsi, à partir des équations (c) et (d) du groupement 1.1 :

$$\Delta \Psi_i + k_0^2 \varepsilon_i \Psi_i = 0 \quad (1.14)$$

Avec Ψ_i pouvant être substituée par E_{yi} (cas TE) ou H_{yi} (cas TM) et l'indice nominatif $i = m, d$ des milieux métallique et diélectrique respectivement. Nous introduisons les fonctions diélectriques ε_m (pour le métal) et ε_d (pour le diélectrique), exprimées dans les parties 1.1.1 et 1.6.1 respectivement.

A partir de là nous choisissons un type d'onde particulier : les ondes de surface, propagatives selon x et évanescentes selon z , cela dans chaque milieu, et nous vérifions qu'elles satisfont bien les équations de Maxwell. Voici leur expressions dans chacun des milieux :

$$\begin{aligned}\Psi_m(z < 0) &= A_m e^{\alpha_m z} e^{i(k_x x - \omega t)} \\ \Psi_d(z > 0) &= A_d e^{-\alpha_d z} e^{i(k_x x - \omega t)}\end{aligned}\quad (1.15)$$

La constante α_i traduit l'évanescence de l'onde selon l'axe Oz et elle est positive pour éviter la divergence du champ en $\pm\infty$. Le vecteur d'onde $k_x = k_{SP}$ correspond à la propagation selon Ox , représenté sur la figure 1.3.

Mode de polarisation TE : Reprenons l'équation de Maxwell-Faraday (équation (c) du groupement 1.1) pour exprimer le champ magnétique H_x en fonction du champ électrique E_y :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.16)$$

$$H_x = \frac{i}{\mu_0 \omega} \frac{\partial E_y}{\partial z} \quad (1.17)$$

La continuité de H_x dépend de celle de $\frac{\partial E_y}{\partial y}$, les conditions de passage s'écrivent ainsi :

$$\begin{aligned} E_{d,y}|_{z=0} &= E_{m,y}|_{z=0} \\ \frac{\partial E_{d,y}}{\partial z}|_{z=0} &= \frac{\partial E_{m,y}}{\partial z}|_{z=0} \end{aligned} \quad (1.18)$$

Après calcul, des conditions sur les constantes sont obtenues :

$$\begin{aligned} A_d &= A_m \\ -\alpha_d &= \alpha_m \end{aligned} \quad (1.19)$$

Les constantes α_i étant positives la condition précédente n'est jamais vérifiée. Ainsi les plasmons propagatifs n'existent pas en polarisation TE .

Mode de polarisation TM : Reprenons l'équation de Maxwell-Ampère (équation (d) du groupement 1.1) pour exprimer le champ électrique E_x en fonction du champ magnétique H_y :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.20)$$

$$E_x = \frac{-i}{\varepsilon_i \varepsilon_0 \omega} \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad (1.21)$$

La continuité de E_x dépend de celle de $\frac{\partial H_y}{\partial z}$, les conditions de passage s'écrivent ainsi :

$$\begin{aligned} H_{d,y}|_{z=0} &= H_{m,y}|_{z=0} \\ \frac{1}{\varepsilon_d} \frac{\partial H_{d,y}}{\partial z}|_{z=0} &= \frac{1}{\varepsilon_m} \frac{\partial H_{m,y}}{\partial z}|_{z=0} \end{aligned} \quad (1.22)$$

Après calcul, les conditions sur les constantes sont obtenues :

$$\begin{aligned} A_d &= A_m \\ \frac{-\alpha_d}{\varepsilon_d} &= \frac{\alpha_m}{\varepsilon_m} \end{aligned} \quad (1.23)$$

Pour que la condition précédente soit respectée les indices diélectriques de chaque milieu doit être de signes opposés. Les α_i étant positifs, ainsi c'est le changement de signe des fonctions diélectriques ε_i qui permet de valider les équations 1.23, par exemple un milieu métallique d'indice $\varepsilon_m < 0$, en interface avec un milieu diélectrique d'indice $\varepsilon_d > 0$. Ainsi avec des milieux adaptés les conditions d'existence sont respectées et les modes plasmons sont uniquement polarisés TM .

b) Relation de dispersion et longueurs de propagation et de pénétration

Relation de dispersion Reprenons l'équation de propagation 1.14 et calculons la pour le champ magnétique H_{iy} dans chaque milieu, tout en appliquant la condition 1.23. Le système d'équation suivant est obtenu :

$$\begin{cases} \alpha_m^2 - k_{SP}^2 + k_0^2 \varepsilon_m = 0 \\ \alpha_d^2 - k_{SP}^2 + k_0^2 \varepsilon_d = 0 \\ \alpha_d = \frac{-\alpha_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m} \end{cases} \quad (1.24)$$

En résolvant le système précédent, l'expression de k_{SP} en fonction de ω est obtenue, c'est la relation de dispersion :

$$k_{SP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \quad (1.25)$$

Ainsi, la condition $\varepsilon_d < -\varepsilon_m$ doit être respectée pour que k_{SP} soit réel et que le mode plasmon se propage selon x. Puisque le vecteur d'onde de propagation est un complexe, $k_{SP} = k_1 + ik_2$, nous pouvons calculer individuellement les parties réelle et imaginaire en considérant $|\varepsilon_1| \gg \varepsilon_2$:

$$k_1 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_1}{\varepsilon_d + \varepsilon_1}} \quad k_2 = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_d \varepsilon_1}{\varepsilon_d + \varepsilon_1} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon_2}{2\varepsilon_1^2} \quad (1.26)$$

Avec le complexe $\varepsilon_m = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. La partie réelle k_1 renseigne sur la propagation du plasmon au niveau de l'interface et la partie imaginaire k_2 sur les pertes d'énergie dans les milieux. Sur la figure 1.4 l'évolution de la relation de dispersion du plasmon par rapport au cône de lumière est représentée.

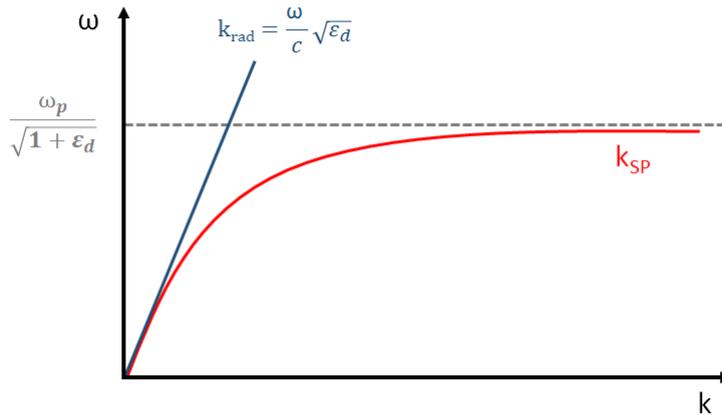


FIGURE 1.4 – Schéma de la relation de dispersion k_{SP} , tracée en rouge, et du cône de lumière k_{rad} , tracé en bleu.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.4 la relation de dispersion du plasmon k_{SP} est proche du cône de lumière aux petits vecteurs d'onde et a une asymptote à la valeur de pulsation $\frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_d}}$. Nous remarquerons que le plasmon est toujours sous le cône de lumière.

Longueur de pénétration Le plasmon décroît exponentiellement, orthogonalement à l'interface, en $e^{\pm\alpha_i z}$. Ce terme exprime l'évanescence dans les milieux diélectriques et métalliques selon l'axe Oz . Ainsi nous posons la longueur de pénétration $l_i = \frac{1}{\alpha_i}$, la distance à partir de laquelle le champ est diminué d'un facteur $\frac{1}{e}$.

$$l_i = \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{|\varepsilon_d + \varepsilon_1|}{\Re(\varepsilon_i)^2}} \quad (1.27)$$

Avec l'indice $i = d, m$ et le complexe $\varepsilon_m = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Les longueurs de pénétration l_i correspondent aux distances où le plasmon va interagir avec les milieux correspondants, avec des émetteurs d'un milieu diélectrique par exemple.

Longueur de propagation L'énergie du plasmon de surface est amortie par le milieu dans lequel il se propage. Cela se caractérise par une longueur de propagation dans la direction \vec{x} . Pour plus de visibilité il est possible d'exprimer le champ de l'équation 1.15 ainsi :

$$\Psi_i = A_i e^{\pm\alpha_i z} e^{i(k_1 x - \omega t)} e^{-k_2 x} \quad (1.28)$$

avec $k_{SP} = k_1 + ik_2$. Sans partie imaginaire nous n'aurions pas d'atténuation de l'amplitude (dissipation d'énergie). L'intensité obtenue en calculant la norme au carré du champ, est alors :

$$I(x) = I_0 e^{-2k_2 x} \quad (1.29)$$

La longueur de propagation correspond à la distance au bout de laquelle l'intensité plasmonique initiale diminue d'un facteur $\frac{1}{e}$, soit :

$$L_{SP} = \frac{1}{2|k_2|} \quad (1.30)$$

Ainsi il est facile d'exprimer, en fonction des constantes diélectrique, la longueur de propagation :

$$L_{SP} = \frac{c}{2\omega} \left(\frac{\varepsilon_d + \varepsilon_1}{\varepsilon_d \varepsilon_1} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2} \quad (1.31)$$

Avec le complexe $\varepsilon_m = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.5 le plasmon, généré par le spot laser, décroît en intensité. Ainsi le profil d'intensité 1.29 établi à partir de cette image contient la valeur de la longueur de propagation.

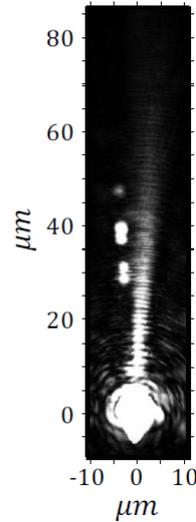


FIGURE 1.5 – Photographie du spot laser en $(0, 0)$ et du plasmon (trainé) qui décroît en intensité. L'ordonnée et l'abscisse sont en unité distance [19].

Dans le tableau 1.1 sont présentées les valeurs théoriques des longueurs de propagation L_{SP} et de pénétration l_d et l_m , pour différentes longueurs d'onde et différentes interfaces : Ag/air ($n = 1$) et Ag/diélectrique ($n = 1.5$).

Longueur d'onde	longueurs	air : $n = 1$	diélectrique : $n = 1.5$
$\lambda = 600nm$	L_{SP}	$19.49 \mu m$	$5.02 \mu m$
	l_d	$356.74 nm$	$151.28 nm$
	l_m	$23.85 nm$	$22.76 nm$
$\lambda = 633nm$	L_{SP}	$66.53 \mu m$	$17.48 \mu m$
	l_d	$406.15 nm$	$173.43 nm$
	l_m	$23.54 nm$	$22.62 nm$

TABLE 1.1 – Tableau regroupant les valeurs des longueurs L_{SP} , l_d et l_m dans l'air et dans un milieu diélectrique, à 600 nm et 633 nm [19].

Le calcul précédent prévoit des longueurs de propagation L_{SP} de quelques dizaines de micromètres. Expérimentalement, des longueurs plus courtes seront observées, dues aux pertes additionnelles du système (radiatives et dues à l'argent) [19].

Il est important de noter que les plasmons sont très sensibles à l'indice diélectrique effectif à la surface du métal. Cela a une influence sur les longueurs de propagation et de pénétration et sur la relation de dispersion des plasmons. Avant de finir sur les plasmons propagatifs, passons à leur caractérisation par le couplage par prisme.

c) Caractérisation : Couplage par prisme et comparaison avec un objectif de microscope

Dans ce paragraphe nous allons traiter de la condition obligatoire pour pouvoir générer et observer des plasmons propagatifs : le couplage radiatif. Il peut se faire de plusieurs manières : par prisme, par réseau [20] et par STM [21] [22]. Nous ne verrons que le couplage par prisme avec un objectif de microscope, dispositif du montage optique utilisé au cours de cette thèse et décrit à la partie 2.2 du chapitre 2.

Pour qu'une onde électromagnétique se couple à un mode plasmon il faut qu'il y ait accord de phase. C'est-à-dire que la projection de la partie réelle du vecteur d'onde de l'onde incidente k_0 sur l'interface où se propage le plasmon, correspond au vecteur plasmon propagatif k_{SP} . Or la relation de dispersion du plasmon est sous le cône de lumière (figure 1.4), rendant impossible le couplage direct d'une onde radiative et d'un mode plasmon. Nous allons alors utiliser un prisme de haut indice optique. Cette situation est représentée à la figure 1.6 avec les différents vecteurs d'onde radiatifs et de propagation du plasmon possibles.

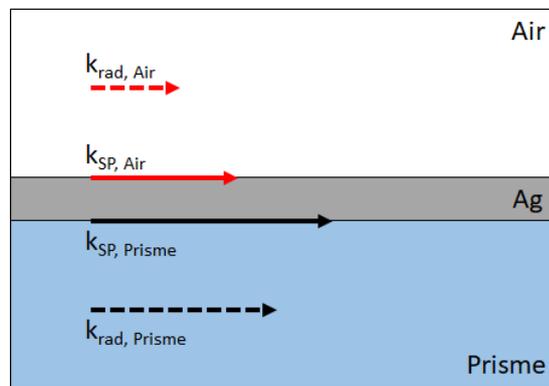


FIGURE 1.6 – Représentation du décalage des vecteurs d'onde incidents (notés k_{rad}) par rapport aux vecteurs d'onde plasmon (notés k_{SP}) se propageant dans l'air et dans le prisme.

Il existe un plasmon à l'interface air/métal et un autre à l'interface métal/prisme. Nous avons les inégalités suivantes entre les différents vecteurs d'onde situés dans le même milieu (air ou prisme) : $k_{rad,air} < k_{SP,air} = k_{SP}$ et $k_{rad,Prisme} < k_{SP,Prisme}$. Un plasmon ne peut pas se coupler avec l'onde radiative venant du milieu diélectrique du côté de l'interface considérée, dans ce cas c'est l'Air. En choisissant un prisme de haut indice, nous pouvons avoir $k_{rad,Prisme} = \frac{2\pi}{\lambda} n_{Prisme} > k_{SP,Air}$, ce qui permet au plasmon de se coupler à l'interface métal/air avec l'onde radiative venant du prisme. Il faut aussi que le film métallique soit assez fin pour être traversé.

Pour avoir un accord de phase nous utilisons la méthode Kretschmann, présentée à la figure 1.7.

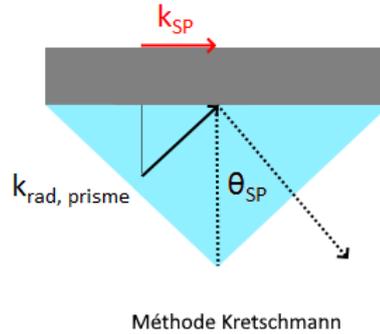


FIGURE 1.7 – Représentation de la méthode Kretschmann.

Dans ce cas la condition d'accord de phase s'écrit alors :

$$k_{SP} = k_{rad,prisme} \sin(\theta) = \frac{2\pi}{\lambda} n_{Prisme} \sin(\theta) \quad (1.32)$$

Dans cette configuration Kretschmann, le faisceau lumineux crée une onde évanescente qui va traverser la fine couche de métal, pour venir créer les modes plasmons à l'interface air/métal. Quand $\theta = \theta_{SP}$ ceci correspond à la résonance du plasmon.

Expérimentalement un objectif de microscope à immersion huile, analogue au prisme de haut indice (figure 1.7), est utilisé pour obtenir le couplage radiatif et ainsi produire des plasmons sur la surface du métal du dessus. Dans cette configuration il sera plus aisé de caractériser des couches de diélectriques déposées sur la surface du métal libre. Sur la figure 1.8 est schématisé l'accord de phase sur un prisme par la méthode Kretschmann et sur un objectif, en comparaison.

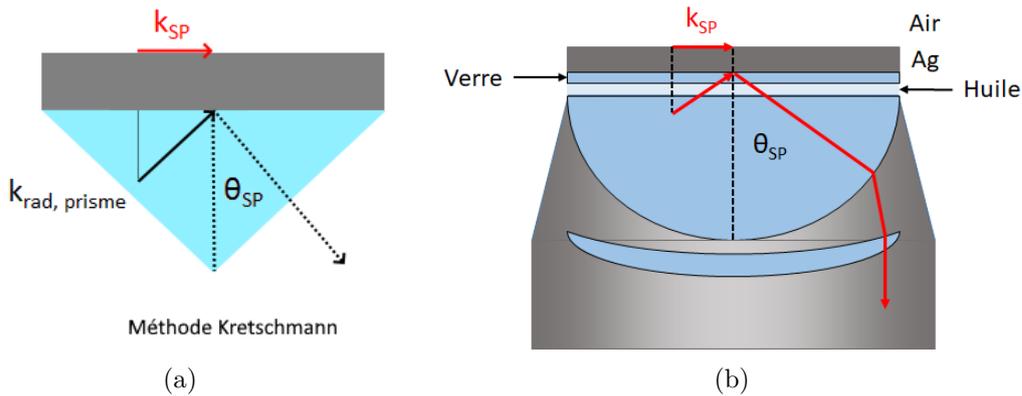


FIGURE 1.8 – Similitude de l'accord de phase entre un prisme en configuration Kretschmann (a) et un objectif à immersion (b). Ces deux configurations permettent d'observer les grands angles.

L'huile à immersion placée entre le substrat verre de l'échantillon et l'objectif permet la continuité de l'indice optique et ainsi l'accord de phase est respecté. Pour accéder aux vecteurs d'onde situés aux grands angles, comme celui du plasmon k_{SP} , il faut un objectif à grande ouverture numérique ON (très supérieure à 1). Les détails sur l'objectif seront développés dans le second chapitre au cours de la partie 2.2 traitant du montage optique "leakage".

d) Conclusion sur les plasmons propagatifs

Ainsi nous venons de traiter les plasmons propagatifs à l'interface de deux milieux d'indices diélectriques différents. Nous avons vu la condition d'existence des modes plasmons et leur propagation selon une polarisation TM, où le champ électromagnétique se situe dans le plan de l'interface. Nous avons calculé la relation de dispersion correspondante, relation entre le vecteur d'onde k et le pulsation ω (soit l'énergie E). Ensuite nous avons traité des longueurs de pénétration et de propagation pour finir sur le moyen de générer les plasmon : le couplage radiatif par prisme. La modélisation des plasmons propagatifs est développée en annexe de ce chapitre, partie 1.6.2, avec les calculs de matrices de transfert et l'illustration des réflectivités.

1.2 Les plasmons localisés

C'est un autre système résonant qui est traité dans cette partie : les nanoparticules métalliques. Le plasmon va être différent ici, puisque la nanoparticule étant de petite taille (sub-longueurs d'onde), il n'y aura plus de propagation. Le plasmon va rester confiné localement autour de la nanoparticule et être autorisé qu'à certaines résonances. Concrètement comment cela se passe ?

La nanoparticule est soumise à un champ électrique incident. Cela va supposer une oscillation des électrons de conduction forcée par le champ. Les électrons de conduction interagissent avec l'onde incidente et oscillent de façon résonante. La figure 1.9 présente un schéma du principe de la résonance plasmon pour une nanoparticule métallique de petite taille.

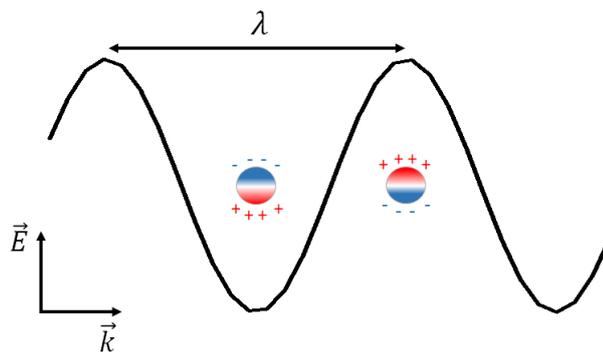


FIGURE 1.9 – Schéma de principe de la résonance plasmon d'une nanoparticule métallique, sphérique et de petite taille.

La taille de la nanoparticule étant très inférieure à la longueur d'onde, nous approxi-
 mons le champ électrique (courbe noire) constant dans la nanoparticule : ceci correspond
 à l'approximation dipolaire quasi-statique.

1.2.1 Nanoparticules métalliques : l'approximation dipolaire quasi-statique

Nous allons tout d'abord traiter la résonance des nanoparticules métalliques, où nous
 aborderons l'approximation dipolaire quasi-statique pour calculer l'expression de la sec-
 tion efficace d'extinction. Mettons nous dans la configuration d'une nanoparticule mé-
 tallique, comme représentée sur la figure 1.10, de rayon a et d'indice $\varepsilon_m(\omega)$, entourée
 d'un milieu diélectrique d'indice ε_d .

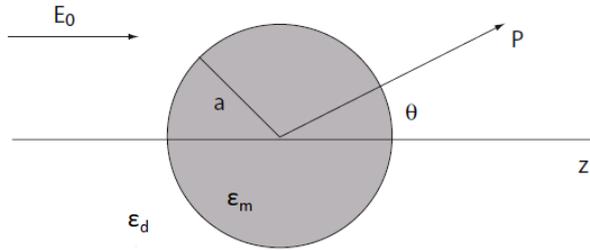


FIGURE 1.10 – Schéma d'une sphère métallique placée dans un champ électrostatique
 constant et avec les différentes notations utilisées [23].

Cette sphère parfaite est soumise à un champ électrique constant $\vec{E} = E_0 \hat{z}$. Ici nous
 faisons deux approximations notables : d'une part la dépendance temporelle du problème
 est incluse dans l'expression de la fonction diélectrique du métal $\varepsilon_m(\omega)$ et le champ
 incident \vec{E} est constant.

Le but de ce calcul est d'obtenir, à partir de l'expression du potentiel extérieur V_{ext} ,
 une expression de la polarisabilité α , dont nous pouvons déduire les expressions des
 sections efficaces d'absorption C_{abs} et de diffusion C_{scat} . La forme générale de la solution
 à ce problème de symétrie azimutale est :

$$V(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos(\theta)) \quad (1.33)$$

Avec $P_l(\cos(\theta))$ un polynôme de Legendre d'ordre l .

Le calcul de l'expression de $V(r, \theta)$ est développée dans le manuel *Classical Electro-*
magnetics de J.D. Jackson [24].

Pour simplifier l'équation 1.33 nous utilisons les conditions aux limites à l'origine
 $V_0 = -E_0 z = -E_0 r \cos(\theta)$, pour $r \rightarrow \infty$ (pas de divergences) et à l'interface $r = a$:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{int} \frac{\partial V_{int}}{\partial r} \Big|_{r=a} &= \varepsilon_{ext} \frac{\partial V_{ext}}{\partial r} \Big|_{r=a} \\ V_{int} \Big|_{r=a} &= V_{ext} \Big|_{r=a} \end{aligned} \quad (1.34)$$

Sachant que pour $r \rightarrow \infty$ nous avons, $B_1 = -E_0$ et $B_{l \neq 1} = 0$ et après simplification du polynôme de Legendre au premier ordre, nous avons les expressions de V_{int} et de V_{ext} suivantes :

$$V_{int} = Arcos(\theta) \quad (1.35)$$

$$V_{ext} = \frac{B}{r^2} \cos(\theta) - E_0 r \cos(\theta) \quad (1.36)$$

Le champ à l'intérieur de la sphère conductrice correspond à un champ constant. Dans la sphère $B_1 = 0$, pour ne pas avoir de divergence en $r = 0$. A l'extérieur le champ est la somme du potentiel $V_0 = -E_0 r \cos(\theta)$ et du potentiel dipolaire proportionnel à $\frac{1}{r^2}$. Les conditions aux limites $r = a$ (équation 1.34) vont permettre d'exprimer les coefficients A et B.

En résolvant le système d'équations obtenu, nous avons les expressions suivantes pour les potentiels V_{int} et V_{ext} :

$$V_{int} = -\frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} E_0 r \cos(\theta) \quad (1.37)$$

$$V_{ext} = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} a^3 E_0 \frac{\cos(\theta)}{r^2} - E_0 r \cos(\theta) \quad (1.38)$$

Le potentiel extérieur V_{ext} peut être vu comme la superposition du champ appliqué E_0 avec le dipôle localisé au centre de la sphère, exprimé par le moment dipolaire \vec{p} . Nous pouvons remarquer que le potentiel extérieur V_{ext} a une dépendance en fonction de $\frac{a^3}{r^2}$. C'est-à-dire que le potentiel augmente fortement avec le diamètre de la nanoparticule et décroît en fonction du carré de la distance lorsque l'on s'éloigne de la surface de la sphère. Le plasmon est confiné autour de la nanoparticule et a une propagation limitée dans le diélectrique, en fonction du diamètre de la nanoparticule [25]. C'est l'expression du potentiel extérieur V_{ext} qui va nous permettre d'exprimer la polarisabilité α . A partir de là nous pouvons réécrire le potentiel V_{ext} en fonction du moment dipolaire \vec{p} et obtenir l'expression de ce dernier.

$$V_{ext} = \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d r^3} - E_0 r \cos(\theta) \quad (1.39)$$

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d \frac{a^3(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{2\varepsilon_d + \varepsilon_m} \vec{E}_0 \quad (1.40)$$

A partir de l'expression du moment dipolaire nous obtenons une expression de la polarisabilité :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\vec{p}}{\varepsilon_0\varepsilon_d \vec{E}_0} \\ &= 4\pi \frac{a^3(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{2\varepsilon_d + \varepsilon_m} \end{aligned} \quad (1.41)$$

Nous voyons apparaitre une résonance pour $2\varepsilon_d + \varepsilon_m = 0$, c'est la résonance plasmon dipolaire.

Le vecteur de Poynting $\vec{\Pi} = \vec{E} \wedge \vec{H}$, définit l'intensité et la direction du taux de transfert de l'énergie électromagnétique, en tout point de l'espace [26]. A partir du vecteur de Poynting nous pouvons établir les expressions des sections efficaces de diffusion C_{sca} et d'absorption C_{abs} en fonction de la polarisabilité α .

$$C_{abs} = k_0 \Im m(\alpha) = 4\pi k_0 a^3 \Im m \left(\frac{(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{2\varepsilon_d + \varepsilon_m} \right) \quad (1.42)$$

$$C_{scat} = \frac{k_0^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k_0^4 a^6 \left| \frac{(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{2\varepsilon_d + \varepsilon_m} \right|^2 \quad (1.43)$$

Ainsi nous exprimons la section efficace d'extinction $C_{ext} = C_{abs} + C_{scat}$:

$$C_{ext} = k_0 \Im m(\alpha) + \frac{k_0^4}{6\pi} |\alpha|^2 = 9k_0 \varepsilon_d^{\frac{3}{2}} V \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_d)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (1.44)$$

Avec $\varepsilon_m = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ et $V = \frac{4}{3}\pi a^3$ correspondant au volume de la sphère. Par la suite ce sera la section efficace d'extinction C_{ext} qui sera tracée pour comparer les résonances calculées des nanoparticules aux résonances expérimentales (partie 4.1 du chapitre 4).

Sur la figure 1.11 est tracée l'absorption d'une nanoparticule d'argent unique de 6.4 nm de rayon.

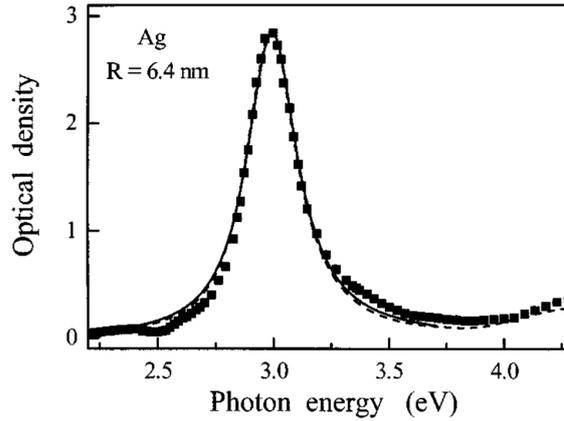


FIGURE 1.11 – Spectre d'absorption mesurée d'une nanoparticule d'argent de 6.4 nm de rayon (carrés noirs). Les courbes noires en pointillé et pleines correspondent respectivement au calcul par la constante diélectrique et à l'ajustement Lorentzien de l'absorption expérimentale [27].

Comme nous pouvons le voir, à la figure 1.11, la nanoparticule a un maximum d'absorption à la résonance. Dans ce cas il se situe à 3 eV environ.

1.2.2 Nanoparticules core-shell

Nous allons maintenant passer aux calculs des sections efficaces d'absorption des nanoparticules core-shell, c'est-à-dire possédant une coquille autour de leur cœur métallique.

Le cœur métallique, d'indice ε_m , a un rayon r_1 et la première couche (shell, coquille), d'indice ε_1 , a une épaisseur $r_2 - r_1$. Enfin le tout est situé dans un milieu diélectrique d'indice ε_d . Sur la figure 1.12 la nanoparticule core-shell est schématisée avec les différentes notations exposées précédemment.

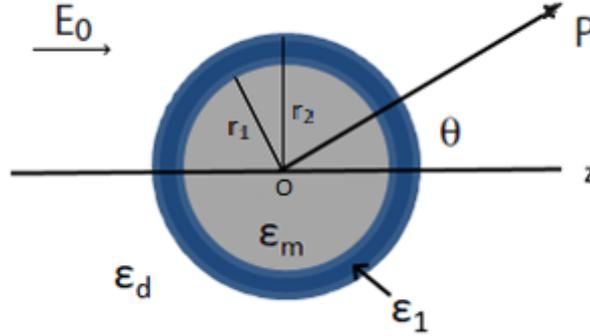


FIGURE 1.12 – Schéma d'une sphère métallique encapsulée par un milieu d'indice ε_1 , placée dans un champ électrostatique et avec les différentes notations utilisées.

Nous allons calculer l'expression de la polarisabilité α à partir de l'expression du potentiel extérieur V_{ext} pour exprimer la section efficace d'extinction C_{ext} . Les mêmes approximations et paramètres définis, pour le cas d'une sphère seule, sont utilisés ici : approximation dipolaire quasi-statique, $\vec{E} = E_0 \hat{z}$ et $\vec{r} = \overrightarrow{OP}$. La même équation générique 1.33 est appliquée pour définir les potentiels de chaque milieu. Après simplifications (limites quand $r \rightarrow 0$ et $r \rightarrow \infty$) voici le système de départ :

$$\left\{ \begin{array}{ll} 0 < r < r_1 & V = Arcos(\theta) \\ r_1 < r < r_2 & V = Br \cos(\theta) + \frac{B'}{r^2} \cos(\theta) \\ r > r_2 & V = \frac{C}{r^2} \cos(\theta) - E_0 r \cos(\theta) \end{array} \right. \quad (1.45)$$

Les conditions aux limites suivantes doivent être satisfaites à chaque interface entre les milieux :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{int} \frac{\partial V_{int}}{\partial r} \Big|_{r_{1,2}} &= \varepsilon_{ext} \frac{\partial V_{ext}}{\partial r} \Big|_{r_{1,2}} \\ V_{int} \Big|_{r_{1,2}} &= V_{ext} \Big|_{r_{1,2}} \end{aligned} \quad (1.46)$$

Avec r_1 le rayon de la sphère d'argent et r_2 celui de la sphère d'argent plus l'épaisseur de la coquille. L'indice ε_{ext} correspond à l'indice du milieu côté z croissant.

Ainsi nous obtenons le système suivant :

$$\begin{cases} \varepsilon_1(B - \frac{2B'}{r_2^3}) = \varepsilon_d(-E_0 - \frac{2C}{r_2^3}) & \text{(a)} \\ Br_2 + \frac{B'}{r_2^2} = \frac{C}{r_2^2} - E_0r_2 & \text{(b)} \\ \varepsilon_m A = \varepsilon_1(B - \frac{2B'}{r_1^2}) & \text{(c)} \\ Ar_1 = Br_1 + \frac{B'}{r_1^2} & \text{(d)} \end{cases} \quad (1.47)$$

A partir de l'équation b) du système 1.47, nous exprimons C en fonction de B et B' :

$$C = Br_2^3 + B' + E_0r_2^3 \quad (1.48)$$

A partir de l'équation d) du système 1.47, nous exprimons A en fonction de B et B' :

$$A = B + \frac{B'}{r_1^3} \quad (1.49)$$

En injectant l'équation 1.49 dans l'équation c) du système 1.47, nous exprimons B en fonction de B' :

$$B = \frac{-B'(\frac{2\varepsilon_1}{r_1^3} + \frac{\varepsilon_m}{r_1^3})}{\varepsilon_m - \varepsilon_1} \quad (1.50)$$

En injectant l'équation 1.48 dans l'équation a) du système 1.47, nous avons une deuxième expression de B en fonction de B' :

$$B(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_d) + 3E_0\varepsilon_d = B' \frac{2}{r_2^3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_d) \quad (1.51)$$

Ainsi avec les deux équations précédentes, 1.50 et 1.51, nous obtenons les expressions individuelles de B et B'.

$$B = -3\varepsilon_d E_0 \frac{\frac{1}{r_1^3}(\varepsilon_m + 2\varepsilon_1)}{N} \quad (1.52)$$

$$B' = 3E_0\varepsilon_d \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_1}{N} \quad (1.53)$$

S'en suit les expressions des coefficients A et C, à partir des équations 1.49 et 1.48.

$$A = -9\varepsilon_d E_0 \frac{\varepsilon_1}{Nr_1^3} \quad (1.54)$$

$$C = 3\varepsilon_d E_0 \frac{-\frac{1}{r_1^3}(\varepsilon_m + 2\varepsilon_1)r_2^3 + \varepsilon_m - \varepsilon_1}{N} + E_0r_2^3 \quad (1.55)$$

Avec

$$N = \frac{1}{r_1^3}(\varepsilon_m + 2\varepsilon_1)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_d) + \frac{2}{r_2^3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_d)(\varepsilon_m - \varepsilon_1)$$

Comme précédemment, dans le cas avec une seule nanoparticule, exprimons le potentiel extérieur $V_{ext}(r > r_2)$ en fonction des coefficients calculés :

$$V_{ext} = 3\varepsilon_d E_0 \frac{-\frac{1}{r_1^3}(\varepsilon_m + 2\varepsilon_1)r_2^3 + \varepsilon_m - \varepsilon_1}{r^2 N} \cos(\theta) + E_0 \cos(\theta) \frac{r_2^3}{r^2} - E_0 r \cos(\theta) \quad (1.56)$$

Comme précédemment le potentiel extérieur V_{ext} est la superposition du champ incident V_0 avec le potentiel du dipôle localisé au centre de la sphère et exprimé par le moment dipolaire \vec{p} . Comme précédemment avec les expressions 1.38 et 1.39, il est possible d'exprimer une polarisabilité α pour le cas présent :

$$\alpha = 12\pi\varepsilon_d \frac{-\frac{1}{r_1^3}(-\varepsilon_m + 2\varepsilon_1)r_2^3 + \varepsilon_m - \varepsilon_1}{N} + 4\pi r_2^3 \quad (1.57)$$

Ainsi l'expression de la polarisabilité α permet d'exprimer les trois sections efficaces : C_{abs} , C_{scat} et C_{ext} .

$$C_{abs} = k_0 \Im m(\alpha) \quad (1.58)$$

$$C_{scat} = \frac{k_0^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (1.59)$$

et

$$C_{ext} = k_0 \Im m(\alpha) + \frac{k_0^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (1.60)$$

Les spectres simulés à partir de cette précédente expression de la section efficace d'extinction C_{ext} , pour un système cœur-coquille, vont être présenté au début du chapitre 4 de cette thèse, partie 4.1. Cela permettra de mieux appréhender la résonance de ces systèmes complexes et notamment le couplage fort.

1.3 Le couplage fort

Le couplage fort est un régime particulier de l'interaction lumière/matière qui met en jeu l'interaction entre le champ électromagnétique \vec{E} et le moment dipolaire \vec{d} d'un matériau. Il existe si l'interaction lumière/matière est prépondérante devant les pertes et la décohérence du système. Il se caractérise par l'apparition de nouveaux états, mélanges du mode optique avec les excitations de la matière. Les états nouvellement créés sont décalés en énergie et séparés d'un écart appelé énergie de Rabi.

Notre but est de venir coupler le mode optique plasmon avec deux matériaux optiquement actifs différents, pour contrôler leurs propriétés et réaliser du transfert d'énergie. Dans un premier temps nous décrirons le couplage fort en utilisant deux approches : celle des oscillateurs couplés et l'approche électromagnétique. Deuxièmement nous passerons au couplage fort avec deux matériaux. Troisièmement nous traiterons l'un des matériaux utilisés au cours de cette thèse : les J-agrégats. Enfin nous détaillerons quelques caractéristiques du couplage fort : sa cohérence, son extension et le comportement de métasurface. Nous finirons ce chapitre théorique par le transfert d'énergie.

1.3.1 Description du couplage fort avec un matériau

Cette partie est consacrée au couplage fort entre un matériau et le mode plasmon. L'excitation du matériau sera appelée exciton.

Couplage fort et oscillateurs couplés

En utilisant le modèle des oscillateurs couplés il faut chercher les valeurs propres de l'Hamiltonien suivant, écrit dans la base $|e, 0\rangle$ (état excité du colorant, sans plasmon) et $|f, 1\rangle$ (état fondamental du colorant, avec plasmon) et représentant le système étudié :

$$\begin{pmatrix} E_{SP} & \frac{\hbar\Omega_R}{2} \\ \frac{\hbar\Omega_R}{2} & E_{exc} \end{pmatrix} \quad (1.61)$$

E_{SP} et E_{exc} sont les énergies des oscillateurs non couplés (le plasmon et l'exciton respectivement) et $\frac{\hbar\Omega_R}{2}$ la constante de couplage entre le plasmon et l'exciton.

En diagonalisant la précédente matrice nous obtenons les valeurs propres suivantes :

$$E_{\pm} = \frac{E_{SP} + E_{exc}}{2} \pm \frac{\sqrt{(E_{SP} - E_{exc})^2 + \hbar^2\Omega_R^2}}{2} \quad (1.62)$$

Sur la figure 1.13 sont représentées les solutions E_{\pm} en fonction de la différence d'énergie $E_{SP} - E_{exc}$.

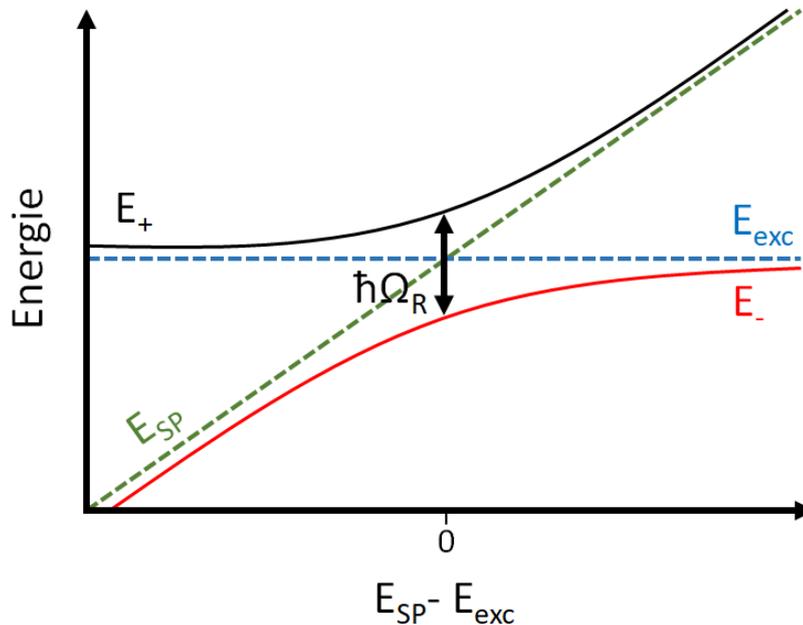


FIGURE 1.13 – Représentation des solutions E_{\pm} en fonction de la différence entre la pulsation plasmon E_{SP} et la pulsation de transition de l'émetteur E_{exc} . Les traits en pointillés colorés correspondent aux modes plasmons E_{SP} (en vert) et à l'exciton E_{exc} en l'absence d'interaction (en bleu).

L'écart d'énergie minimal, positionné à la résonance ($E_{SP} - E_{exc} = 0$), correspond à l'énergie de Rabi $\hbar\Omega$. $|E_+ \rangle$ et $|E_- \rangle$ sont appelés respectivement polaritons haut et bas. Les polaritons $|E_+ \rangle$ et $|E_- \rangle$ s'expriment en fonction des états non couplés $|e, 0 \rangle$ (état excité du colorant, sans plasmon) et $|f, 1 \rangle$ (état fondamental du colorant, avec plasmon) comme ceci :

$$\begin{aligned} |E_+ \rangle &= a|e, 0 \rangle + b|f, 1 \rangle \\ |E_- \rangle &= c|e, 0 \rangle + d|f, 1 \rangle \end{aligned} \quad (1.63)$$

$|a|^2$, $|b|^2$, $|c|^2$ et $|d|^2$ sont les coefficients de Hopfield et satisfont l'égalité $|a|^2 + |b|^2 = 1$ (idem pour c et d). Ce sont respectivement les fractions excitonique (a et c) et photonique (b et d), des états polaritons. Sur la figure 1.14 les coefficients de Hopfield sont représentés en fonction de la différence d'énergie $E_{SP} - E_{exc}$ pour les polaritons haut $|E_+ \rangle$ et bas $|E_- \rangle$.

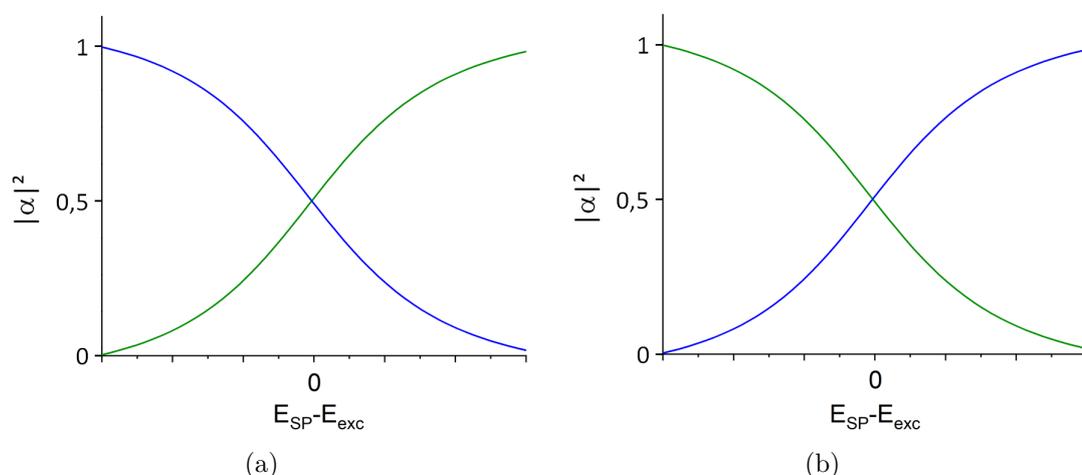


FIGURE 1.14 – Représentation de l'évolution des coefficients de Hopfield en fonction de la différence d'énergie $E_{SP} - E_{exc}$, pour les polaritons haut (a) et bas (b). Les traits plein colorés vert et bleu correspondent respectivement aux poids du mode plasmon et de l'exciton.

Ainsi les courbes de la figure 1.14 démontrent que les polaritons sont des mélanges des modes optiques de base : le plasmon et l'exciton. Cela nous permettra de quantifier l'hybridation en couplage fort entre le matériau et le mode plasmon.

Pour finir, nous allons décrire l'évolution temporelle des états à la résonance, quand $E_{SP} = E_{exc}$; les états s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} |E_+ \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|e, 0 \rangle + |f, 1 \rangle) \\ |E_- \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|e, 0 \rangle - |f, 1 \rangle) \end{aligned} \quad (1.64)$$

L'état $|e, 0 \rangle$ n'est plus un état propre du système. En partant de l'état $|e, 0 \rangle$ à $t=0$, la probabilité de trouver le système dans l'état $|f, 1 \rangle$ est la suivante :

$$P_{|f,1\rangle}(|e, 0 \rangle) = \sin^2\left(\frac{E_+ - E_-}{2\hbar}t\right) = \sin^2\left(\frac{\Omega_R}{2}t\right) \quad (1.65)$$

Cette probabilité oscille entre 0 et 1 : c'est l'oscillation de Rabi, représentée sur la figure 1.15.

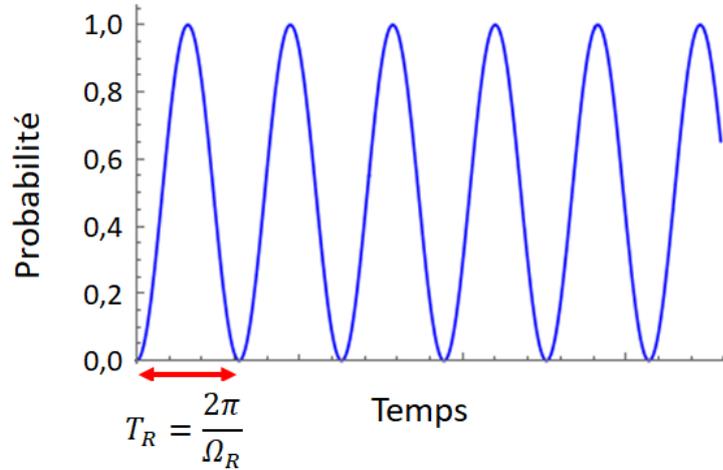


FIGURE 1.15 – Évolution de la probabilité $P_{|f,1\rangle}$ en fonction du temps : les oscillations de Rabi.

Pour imager cette oscillation nous pouvons considérer un plasmon qui se propage. Dans son parcours il se fait absorber et re-émettre par un émetteur plusieurs fois de suite. Ainsi le photon oscille de l'état $|e,0\rangle$ à l'état $|f,1\rangle$. Le premier correspond à l'émetteur dans son état excité et à aucun plasmon et le second état correspond à l'émetteur dans son état fondamental et à un plasmon qui se propage. Les limites du couplage fort apparaissent : l'oscillation de Rabi doit être plus rapide que les pertes du plasmon et que la décohérence de l'exciton.

Approche électromagnétique

Le couplage fort, peut aussi être vu comme une interaction entre un mode électromagnétique et un matériau avec une forte absorption : un colorant [28]. L'absorption des colorants sera approximée par de modèle de Drude-Lorentz, dont le calcul est développé en annexe à la partie 1.6.1 et qui conduit à la constante diélectrique ci-dessous :

$$\varepsilon_d(\omega) = \varepsilon_b + A \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} + iA \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (1.66)$$

Avec A qui est proportionnel à la force d'oscillateur, ω la pulsation de résonance et γ la largeur de la transition. Comme précédemment la partie imaginaire correspond à l'absorption du milieu. Ci-dessous, sur la figure 1.16, voici les tracés numériques des parties réelles et imaginaires des constantes pour l'un des matériaux utilisé dans cette thèse : le **TDBC** (Tetrachlorodiethyl-Di(sulfobutyl)-Benzimidazolocarbo Cyanine, inner salt, sodium salt).

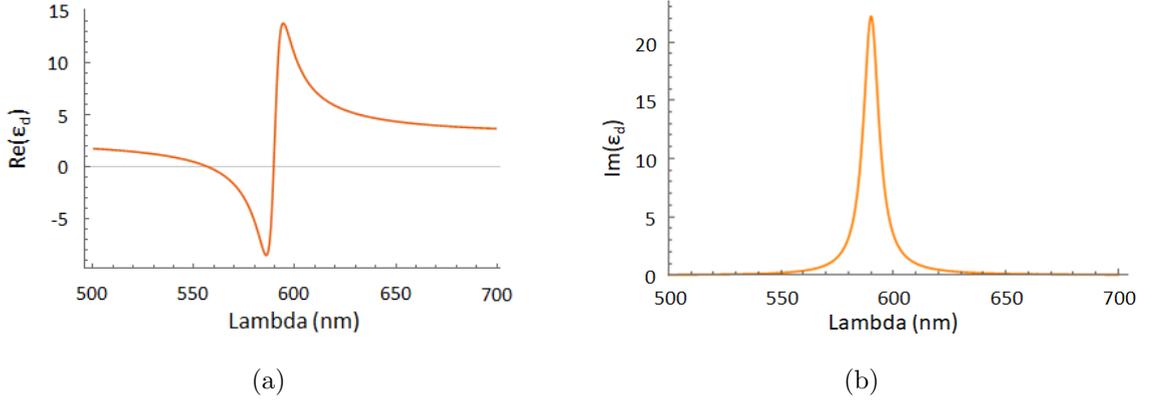


FIGURE 1.16 – Parties (a) réelle et (b) imaginaire de la constante diélectrique du TDBC.

Nous remarquons que l'absorption de ce dernier se situe à $\lambda_0 = 590nm$. Cela correspond à une rupture dans les tracés des parties réelles, figure 1.16.(a), et imaginaire, figure 1.16.(b), de la constante diélectrique.

La constante diélectrique de l'émetteur $\varepsilon_d(\omega)$ (équation 1.66), va être introduite dans la relation de dispersion du plasmon $k_{SP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} = k_1 + ik_2$ (équation 1.25) :

$$k_1 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_d(\omega) \varepsilon_m}{\varepsilon_d(\omega) + \varepsilon_m}} \quad (1.67)$$

Nous ferons plusieurs approximations :

- ε_1 et la somme $\varepsilon_d(\omega) + \varepsilon_1$ sont considérés constants autour de ω_0 , mais éloignés de ω_p . Pour rappel nous avons : $\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ (équation 1.26)
- Enfin les pertes seront considérées comme nulles.

Ainsi nous obtenons :

$$\varepsilon_d(\omega) = \varepsilon_b + \frac{A}{(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (1.68)$$

Tout d'abord nous allons calculer la pulsation ω_{SP} quand la couche est optiquement inactive, c'est à dire avec $A = 0$ ou $\varepsilon = \varepsilon_d$. Nous avons :

$$\omega_{SP}^2 = k^2 c^2 \frac{\varepsilon_b + \varepsilon_m}{\varepsilon_b \varepsilon_m} \quad (1.69)$$

ω_{SP} correspond au plasmon se propageant dans la couche sans absorption. Nous réalisons le même calcul avec le couche active ($A \neq 0$), nous trouvons :

$$\omega^2 = k^2 c^2 \frac{\varepsilon_b + \varepsilon_1}{\varepsilon_m \left(\varepsilon_b + \frac{A}{\omega_0^2 - \omega^2} \right)} \quad (1.70)$$

Ainsi nous pouvons récrire l'équation 1.70 comme suit :

$$\frac{\omega_{SP}^2}{\omega^2} = 1 + \frac{A}{\varepsilon_b (\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (1.71)$$

Les pulsations ω considérées sont proches de ω_0 et ω_{SP} . Ainsi nous pouvons simplifier l'équation précédente comme ceci :

$$(\omega_0 - \omega)(\omega_{SP} - \omega) = \frac{A}{4\varepsilon_b} \quad (1.72)$$

Pour un vecteur d'onde \vec{k} donné, nous avons maintenant deux solutions à cette équation :

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_{SP} + \omega_0}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_{SP} - \omega_0)^2 + \frac{A}{\varepsilon_b}} \quad (1.73)$$

Sur la figure 1.17 sont représentées les solutions ω_{\pm} en fonction de la différence $\omega_{SP} - \omega_0$.

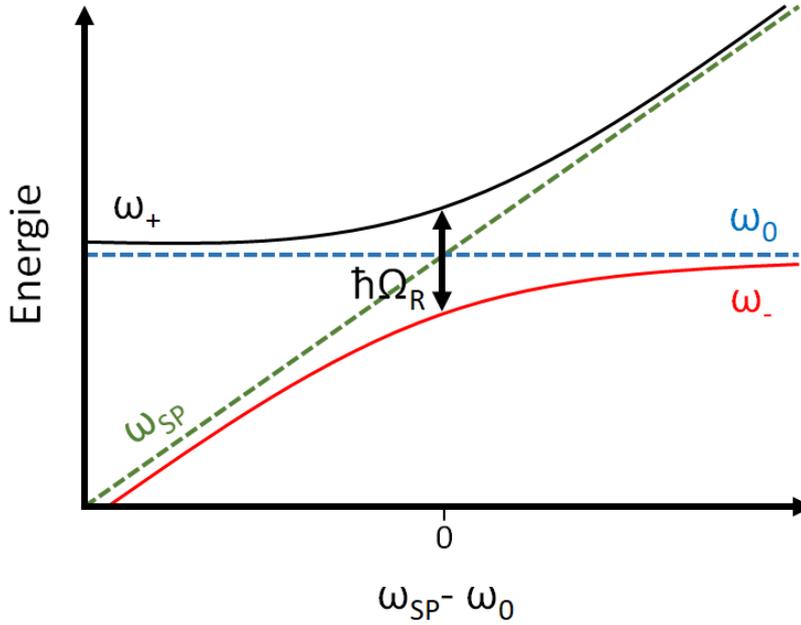


FIGURE 1.17 – Représentation des solutions ω_{\pm} en fonction de la différence entre la pulsation plasmon ω_{SP} et la pulsation de transition de l'émetteur ω_0 . Les traits en pointillés colorés correspondent aux modes plasmons ω_{SP} (en vert) et à l'exciton ω_0 en l'absence d'interaction (en bleu).

A la résonance, quand $\omega_{SP} = \omega_0$, la séparation entre les deux modes est minimale et égale à $\hbar\Omega_R$. Cet écart en énergie est appelé énergie de Rabi et dépend de la concentration en émetteurs n/m , phénomène mis en évidence par C.Bonnand et al [29]. Nous retrouvons exactement le comportement obtenu avec les oscillateurs couplés et nous utiliserons dans cette thèse les deux approches en parallèle.

1.3.2 Interaction entre deux matériaux et le mode plasmon

Nous allons passer au couplage fort entre deux matériaux et le mode plasmon. Dans ce cas nous utiliserons l'approche des oscillateurs couplés uniquement.

L'Hamiltonien du système s'écrit ainsi :

$$\begin{pmatrix} E_{SP} & \frac{\hbar\Omega_{R1}}{2} & \frac{\hbar\Omega_{R2}}{2} \\ \frac{\hbar\Omega_{R1}}{2} & E_{exc1} & 0 \\ \frac{\hbar\Omega_{R2}}{2} & 0 & E_{exc2} \end{pmatrix} \quad (1.74)$$

Nous avons les énergies plasmoniques et excitoniques respectives : E_{SP}, E_{exc1} et E_{exc2} et $\hbar\Omega_{R1}$ et $\hbar\Omega_{R2}$ les constantes de couplage entre le plasmon et l'exciton 1 ou 2, respectivement. Il n'y a pas d'interactions entre les états excitoniques.

En diagonalisant la précédente matrice nous obtenons trois états propres correspondant à trois nouveaux polaritons : haut (UP), milieu (MP) et bas (LP). Sur la figure 1.18 sont représentées les relations de dispersion des trois polaritons.

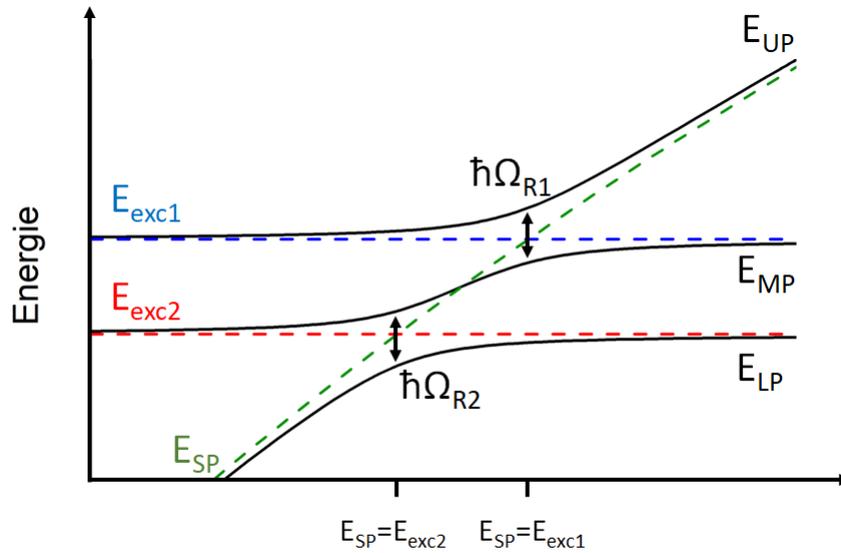


FIGURE 1.18 – Représentation de la relation de dispersion pour un couplage fort avec deux émetteurs. En traits pleins noirs les polaritons E_{UP} , E_{MP} et E_{LP} . Les traits en pointillés colorés correspondent aux fonctions de base : le plasmon en vert, le premier exciton en bleu et le second en rouge.

Nous voyons apparaître trois branches polaritoniques : haute E_{UP} , milieu E_{MP} et basse E_{LP} . Des valeurs de $E_{exc1} = 2100$ meV et $E_{exc2} = 2000$ meV, ont été choisies avec des énergies de couplage valant 90 meV. Ces valeurs correspondent aux ordres de grandeur de celles que nous retrouverons par la suite.

Les vecteurs propres de chaque polariton vont s'écrire :

$$|Pi\rangle = \alpha_1|plasmon\rangle + \alpha_2|Exc1\rangle + \alpha_3|Exc2\rangle \quad (1.75)$$

Sur la figure 1.19 l'évolution des coefficients $|\alpha_i|^2$ est tracée en fonction du vecteur d'onde \vec{k} , pour chaque polariton.

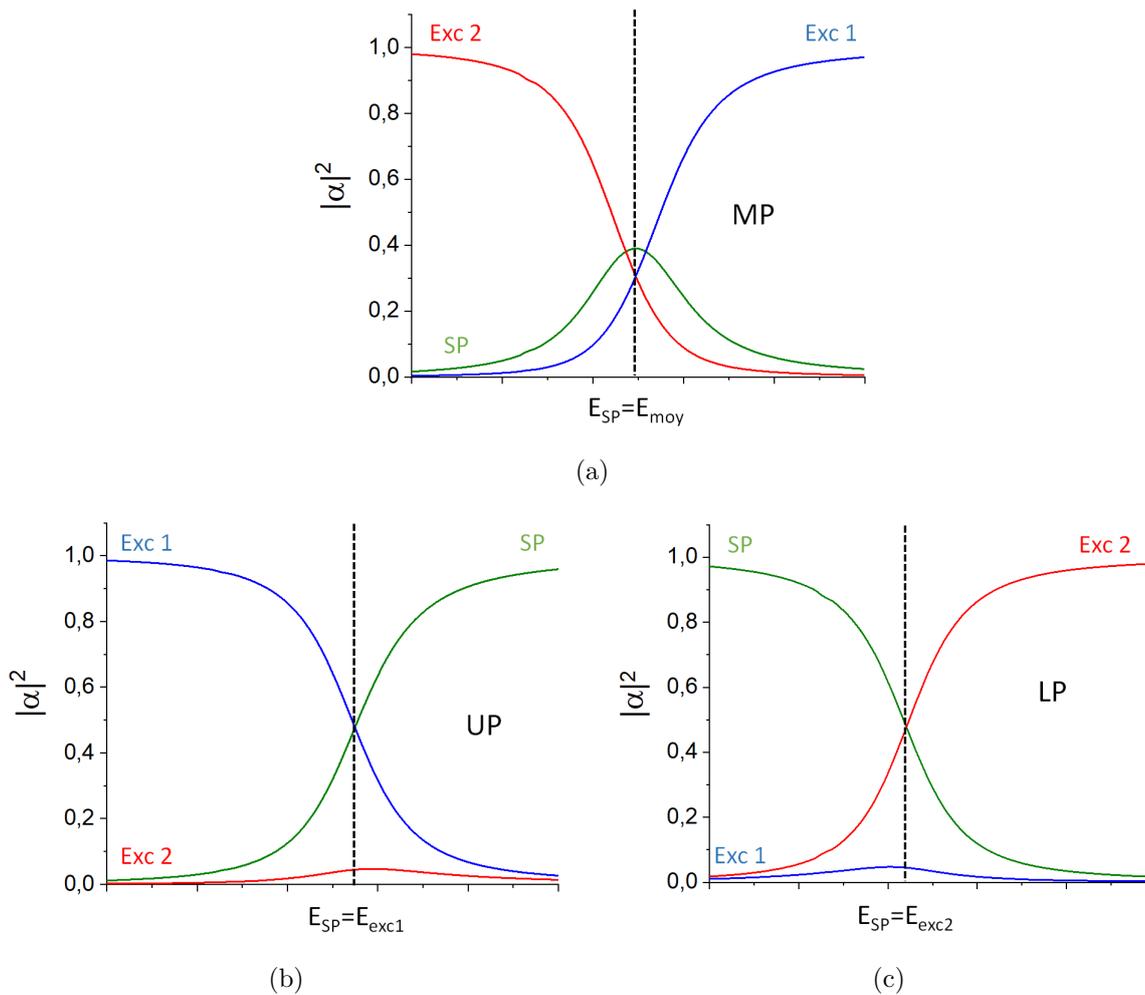


FIGURE 1.19 – Tracé des coefficients de Hopfield pour les polaritons du milieu (a), haut (b) et bas (c). Les traits plein colorés correspondent aux fonctions de bases : vert pour le plasmon (SP), bleu pour le premier exciton ($Exc 1$) et rouge pour le deuxième exciton ($Exc 2$).

Le point remarquable de ces coefficients est le mélange des excitons dans le polariton du milieu (MP). Nous voyons qu'à l'énergie E_{moy} les trois contributions sont quasiment identiques. La création de cet état hybride sera un point clef pour le transfert d'énergie en couplage fort.

1.3.3 Matériaux actifs pour le couplage fort

Au cours de cette thèse nous avons utilisé des colorants organiques. Ils ont une grande force d'oscillateur et absorbent/émettent dans le visible à des longueurs d'onde différentes selon le type de molécule. Les colorants peuvent se coupler facilement avec une onde électromagnétique et sont très utilisés en couplage fort. Nous avons utilisé deux types de colorants : les J-agrégats et les porphyrines. Les J-agrégats seront utilisés pour le couplage fort et le transfert d'énergie déposés en couches minces ou en couches structurées, chapitres 2 et 3 respectivement. Les porphyrines seront utilisées pour le greffage et le couplage fort sur des nanoparticules, chapitre 4. Dans cette partie nous aborderons uniquement les aspects liés aux J-agrégats. Les caractéristiques des porphyrines seront traitées au chapitre 4 à la partie 4.2.2.

La concentration en solution des J-agrégats influence leur absorption. Sur la figure 1.20 les spectres d'absorption du TDBC sous forme de monomères et de J-agrégat sont présentés.

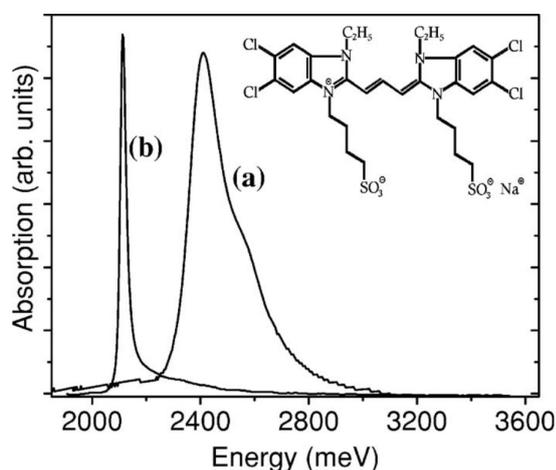


FIGURE 1.20 – Absorptions du TDBC sous ses formes (a) monomères et (b) J-agrégées. (a) pic large du TDBC monomère en faible concentration ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et (b) pic fin du TDBC J-agrégé en concentration forte ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)[29].

A faible concentration nous observons l'absorption large des monomères, positionnée à 2410 meV. Quand la concentration augmente, le spectre d'absorption est modifié en longueur d'onde et en largeur. Le signal est positionné à 2100 meV et s'affine. Cet affinement est lié à la J-agrégation des molécules. Dans ce cas l'excitation est délocalisée sur plusieurs molécules ; ce phénomène est appelé excitons de Frenkel [30].

Au cours de cette thèse nous avons utilisé deux J-agrégats différents : le TDBC et le **S2278** (5-Chloro-2-[2-[5-chloro-3-(4-sulfobutyl)- 3 H -benzothiazol-2-ylidenemethyl]-but-1-enyl]- 3-(4-sulfobutyl)-benzothiazol-3-ium hydroxide, inner salt, triethylammonium salt).

Il est possible de déterminer leur constante diélectrique respective, par ajustement avec leur absorption expérimentale. Comme nous l'avons vu précédemment, nous supposons une dépendance lorentzienne de la constante diélectrique (équation 1.66). Sur la figure 1.21 les absorptions expérimentales du TDBC et du S2278 sont présentées (tracées en trait pointillé noir).

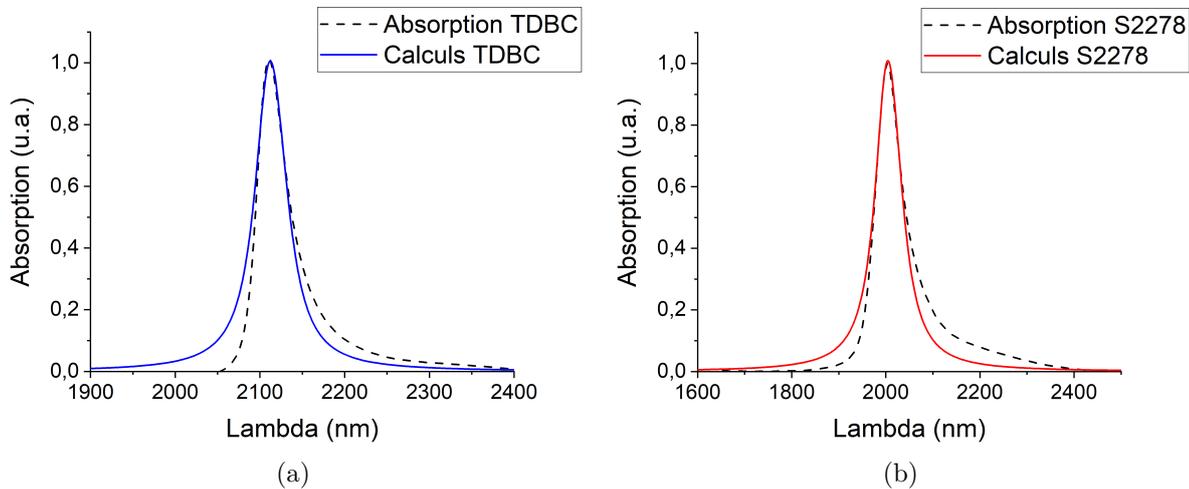


FIGURE 1.21 – Spectres expérimentaux d’absorption (a) du TDBC et (b) du S2278 (traits pointillés noir) et spectres calculés correspondants (courbes colorées).

A partir du spectre expérimental nous avons ajusté la position du maximum et la largeur de chaque absorption. Les parties imaginaires obtenues, correspondant aux absorptions, sont tracées en trait rouge sur la figure 1.21. Pour le TDBC, la courbe calculée a son maximum à 2107 meV et a une largeur à mi-hauteur de 20 meV. Pour le S2278, l’ajustement donne une position du maximum à 1997 meV et une largeur à mi-hauteur de 30 meV.

1.3.4 Caractéristiques du couplage fort

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux caractéristiques de cohérence du couplage fort. Nous ne traiterons le couplage fort que entre un seul matériau et un mode plasmon.

a) États cohérents et incohérents

Nous distinguons deux types d’émission : l’émission des états cohérents et l’émission des états incohérents. Nous pouvons comprendre l’apparition des états incohérents en intégrant la largeur dans les relations de dispersion, comme démontré par Agranovich et al [31] [32]. Sur la figure 1.22 est illustré l’élargissement de la relation de dispersion en couplage fort.

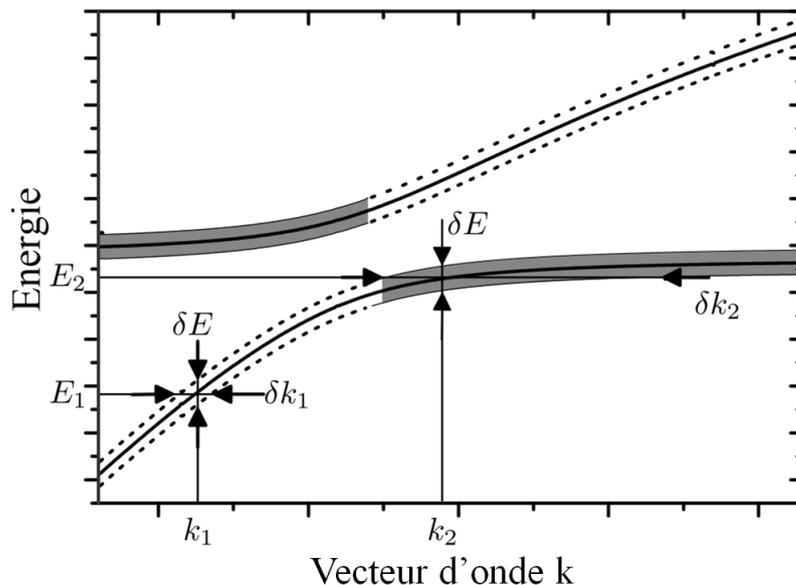


FIGURE 1.22 – Illustration de l'élargissement de la relation de dispersion en vecteur d'onde et en énergie, pour le cas du couplage fort avec un matériau. Les parties grisées correspondent aux états incohérents et les parties en pointillées aux états cohérents [33].

Une largeur d'énergie δE identique est considérée pour l'exciton et le plasmon. Par contre, la largeur en vecteur d'onde δk , associée à δE , varie. Prenons l'exemple du polariton bas (figure 1.22). Sur le point (E_1, k_1) nous avons l'incertitude $\delta k_1 \ll k_1$. A ce point, l'état est cohérent et forme un polariton de vecteur d'onde k défini. Dans le cas contraire nous avons le point (E_2, k_2) où $\delta k_2 \simeq k_2$. Le vecteur d'onde n'est alors plus défini, il s'agit d'un état incohérent qui émet à l'énergie du colorant, et sans dispersion.

Ainsi nous distinguons deux zones sur chaque branche polaritonique : les états cohérents (les zones en pointillés sur la figure 1.22) et les états incohérents (les zones grisées sur la figure 1.22). Sur les spectres d'émission en luminescence nous distinguerons alors : l'émission avec une dispersion des états polaritoniques correspondant aux états cohérents et celle sans dispersion correspondant à l'énergie de l'exciton non-couplé, aux états incohérents.

b) Cohérence et extension

Cette partie est consacrée aux mesures de cohérence et d'extension des modes polaritoniques. Nous nous référerons à l'article de S. Aberra Guebrou et al pour plus de détails [6]. La couche de colorant est assimilée à un ensemble d'émetteurs. Sur la figure 1.23 est présenté le schéma de deux configurations : les émetteurs en couplage faible qui sont indépendants (a), et les émetteurs en couplage fort (b).

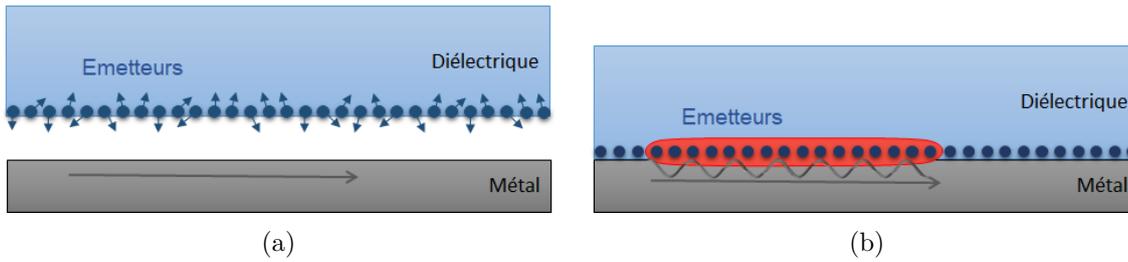


FIGURE 1.23 – Schémas représentant les états de bases (a) hors et (b) en interaction. Sur le schéma (b) le halo rouge correspond à l’extension du polariton.

En couplage fort, quand le métal est en interaction avec la couche de diélectrique, un mode polariton est créé avec une extension spatiale représentée en rouge sur la figure 1.23.(b). Cet ensemble d’émetteurs en couplage fort (échantillon C) a été comparé à un ensemble en couplage faible (échantillon B) et au comportement d’un émetteur seul (échantillon A), pour prouver la cohérence du mode polariton.

Pour mettre en évidence la cohérence, un montage de fentes d’Young a été utilisé. Deux régions de l’échantillon sont sélectionnées et un filtrage de Fourier élimine la contribution du plasmon [6]. Sur la figure 1.24 sont présentées les figures d’interférences pour les trois échantillons avec les vecteurs d’onde sélectionnés (k_{UP}).

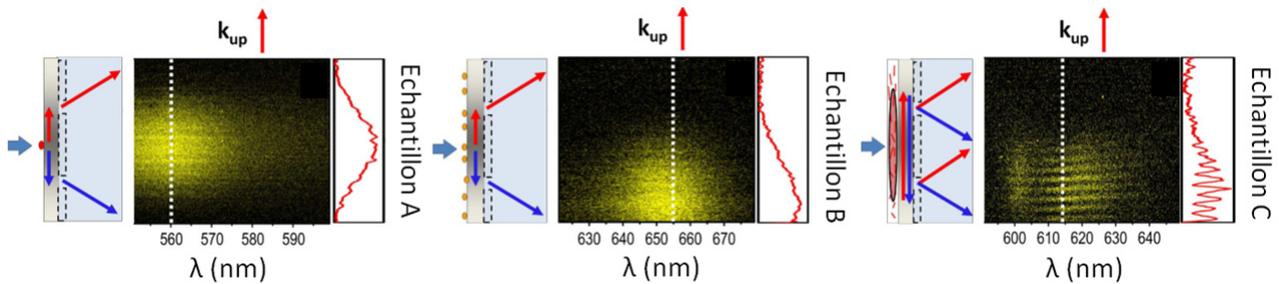


FIGURE 1.24 – Figures d’interférences pour les trois échantillons avec sélection des vecteurs d’onde, les vecteurs d’onde supérieurs k_{UP} uniquement. A gauche des figures d’interférences, les schémas représentant la configuration sont présentés pour chaque échantillon. Le profil d’intensité, à droite, est tracé en fonction de la ligne blanche à points [6].

Pour les échantillons A et B il n’y a pas de franges d’interférence, alors que dans le cas en couplage fort, l’échantillon C, des interférences sont présentes. Les franges observées sont la démonstration de la cohérence des polaritons.

Nous allons finir cette partie sur la cohérence et l’extension des modes polaritons par la mesure de la longueur d’extension du polariton de basse énergie.

Pour ce faire S. Aberra Guebrou et al font varier l'écart entre les fentes d'Young. Sur la figure 1.25.(c) est tracée la visibilité des franges en fonction de la distance entre les fentes L et pour deux longueurs d'onde de détection (630 et 610 nm).

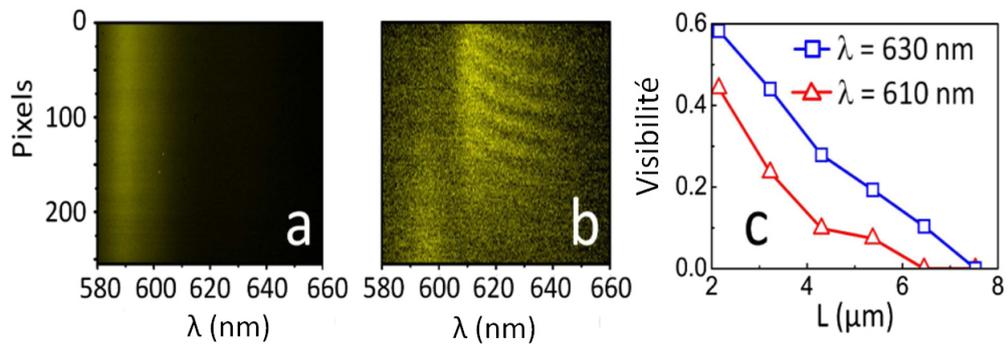


FIGURE 1.25 – (a) Émission d'une couche de TDBC déposée sur un substrat en verre. (b) Figure d'interférence de la précédente couche de TDBC sur argent et avec un spot d'excitation plus large que la distance entre les fentes. (c) Visibilité des franges en fonction de la distance pour deux longueurs d'onde d'excitation [6].

Sur la figure 1.25.(c), nous voyons que la visibilité des franges décroît avec la distance. A 630 nm la visibilité s'efface à 7.5 μm et à 610 nm elle s'efface à 6.5 μm . Cela montre une décroissance de la longueur de cohérence quand on se rapproche de 600 nm, l'émission des états incohérents.

Ainsi S. Aberra Guebrou et al ont démontré que quand il y a couplage fort, entre le mode plasmon et une couche de colorant, le mode polariton est un mode cohérent et étendu. C'est-à-dire que la longueur de cohérence est associée à l'extension du mode polariton. Le système en couplage fort a été comparé à deux autres échantillons, un émetteur seul et un ensemble d'émetteur en couplage fort, pour bien cerner les différences de comportement. Grâce à des mesures d'interférence cette extension a été mesurée à 7 μm environ. Nous venons de voir le cas pour des couches minces de colorant. Qu'en est il lorsque les couches sont spatialement structurées ?

c) Phénomène de métasurface

Dans cette partie nous allons traiter du cas où les couches de colorant sont structurées et expliquer les conséquences que peut avoir cette structuration sur le couplage fort et ces caractéristiques. K. Chevrier et al ont mis en évidence un phénomène de métasurface, c'est-à-dire la présence d'un mode polaritonique cohérent et étendu spatialement, entre des émetteurs séparés spatialement à des distance inférieures à l'extension du mode polariton [34]. Nous nous référerons à cette étude pour plus de précisions concernant cette partie.

Comme nous l'avons vu précédemment la couche de colorant est assimilée à un ensemble d'émetteurs. En couplage fort, un mode polariton cohérent et étendu se crée. Ce scénario est représenté sur la figure 1.26.(a) et a été décrit précédemment à la partie 1.3.4.

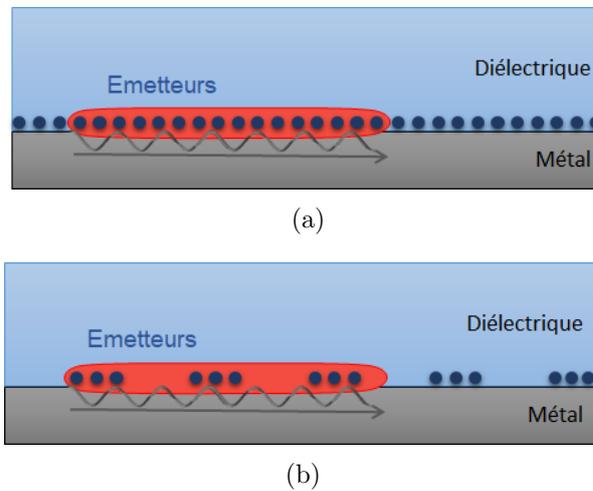


FIGURE 1.26 – Schéma de l'extension du mode polariton (a) pour une couche mince et (b) pour une couche structurée avec une période inférieure à la longueur de cohérence du mode polariton.

Lorsque la couche de colorant est structurée avec une période inférieure à la longueur de cohérence du mode polariton, ce dernier existe et est étendu d'une zone active à l'autre, comme représenté sur la figure 1.26.(b). Ceci est le phénomène de métasurface. Nous allons maintenant voir comment K. Chevrier et al ont comparé différents échantillons pour mettre en évidence expérimentalement ce phénomène de métasurface et ses limites.

Pour ce faire ils ont comparé les réflectivités expérimentales de deux couches minces, une couche de colorant photoblanchi et une couche de colorant actif sur argent, aux réflectivités de couches structurées en réseaux de lignes de colorant actif à grande (25 μm) et petite (5 μm) périodes. Pour obtenir ces réseaux de lignes, K. Chevrier et al ont photoblanchi une couche mince de colorant selon un motif linéaire et avec un taux de remplissage de 50%. Sur la figure 1.27 (située à la page suivante) sont présentées les réflectivités des 4 échantillons avec un schéma de l'échantillon correspondant.

Sur la figure 1.27.(a) une dispersion quasi rectiligne de la couche de colorant inactif (photoblanchi) est observée. Cela correspond à un plasmon se propageant sur une couche d'argent. Sur la figure 1.27.(b) la réflectivité d'une couche mince de colorant actif sur argent est présentée. L'anticroisement caractéristique du couplage fort entre un colorant et le mode plasmon est distingué (partie 1.3.1). Dans ce cas là l'énergie de Rabi a été mesurée à 145 meV.

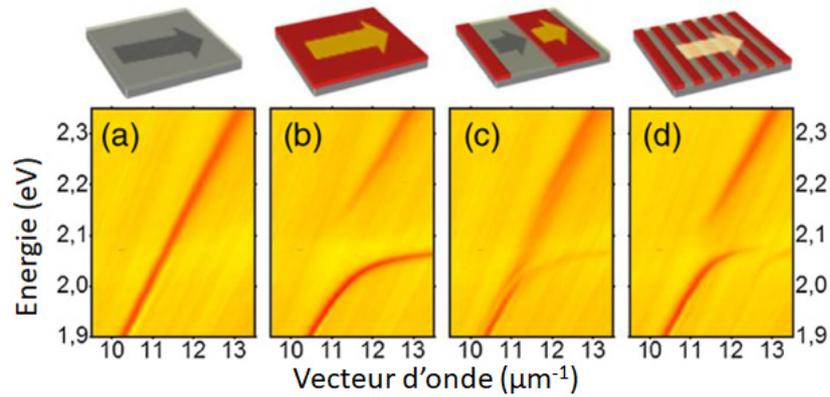


FIGURE 1.27 – Images des relations de dispersion expérimentales pour différentes couches minces et période de structuration : (a) couche mince de colorant photoblanchi sur argent, (b) couche mince de colorant actif sur argent, (c) structuration à grande période de $25\ \mu\text{m}$ et (d) structuration à petite période $5\ \mu\text{m}$ [34].

Pour montrer l'influence de la structuration sur le couplage fort, les réflectivités des couches structurées avec une grande période ($25\ \mu\text{m}$) et une petite période ($5\ \mu\text{m}$) sont présentées respectivement sur les figures 1.27.(c) et .(d). Pour les réflectivités des couches structurées, la direction de propagation est perpendiculaire à la structuration, comme montré sur les schémas au-dessus des réflectivités. La réflectivité de la couche structurée avec de grandes périodes présente une ligne continue et un anticroisement (figure 1.27.(c)). L'anticroisement a une énergie de Rabi de $145\ \text{meV}$, ce qui correspond à ce qui a été mesuré dans le cas de la couche mince active (figure 1.27.(b)). La position de la ligne continue correspond à celle relevée dans le cas de la couche mince de colorant inactif à la figure 1.27.(a). Dans ce cas de structuration à grandes périodes la coexistence des comportements de deux zones différentes est observée : la zone où le colorant est non-actif et celle où il est actif. Il n'y a pas d'état polariton cohérent et étendu sur l'échantillon, puisque la période de structuration de la couche est plus grande que l'extension du mode polariton qui vaut $7\ \mu\text{m}$ environ (mesurée partie 1.3.4).

La relation de dispersion pour une structuration aux petites périodes est présentée sur la figure 1.27.(d). Seulement un anticroisement caractéristique du régime en couplage fort est observé. L'énergie de Rabi a été mesurée à $98\ \text{meV}$. Dans le cas présent, l'énergie de Rabi est plus petite que l'énergie de Rabi mesurée dans le cas de la couche mince de colorant actif (figure 1.27.(b)). K. Chevrier et al ont mesuré qu'avec un pourcentage de 50% de taux de remplissage en surfaces actives, l'énergie de Rabi est égale à celle d'une couche active avec un taux de recouvrement de 100% et divisée d'un ratio de $\sqrt{2}$, soit $145/\sqrt{2} = 98\ \text{meV}$. Dans ce cas le couplage fort est étendu sur une surface structurée avec une période inférieure à l'extension du mode polaritonique, comme représenté sur la figure 1.26.(b). Il a été interprété, de manière qualitative, que le système moyenne les propriétés des zones de colorant actif et inactif.

Le système a un comportement de métasurface.

Enfin K. Chevrier et al ont fait des mesures de valeur de l'énergies de Rabi à différentes périodes de structuration. Cela a permis de mieux discerner la limite du phénomène de métasurface par rapport à la période de structuration des couches. Les mesures sont présentées sur la figure 1.28.

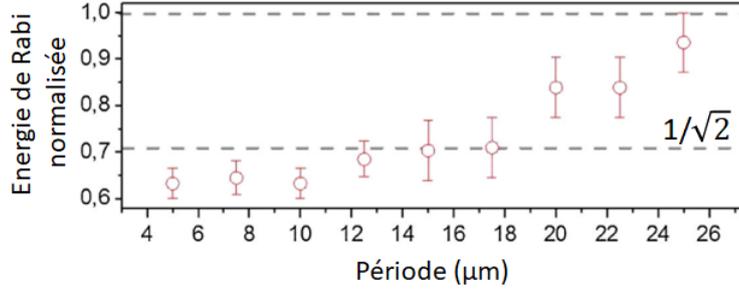


FIGURE 1.28 – Énergies de Rabi normalisées, par rapport à l'énergie correspondante à une couche mince de colorant, pour différentes périodes de réseau. Le trait noir en pointillés correspond au facteur $\frac{1}{\sqrt{2}}$ [34].

Les énergies de Rabi ont été normalisées sur la valeur de celle correspondant à une couche mince de colorant, soit 145 meV (figure 1.27.(b)). Pour les périodes inférieures à 15 μm , un quasi-plateau autour de la valeur de l'énergie de Rabi normalisée et divisée par un facteur de $\sqrt{2}$, est observé. Au-dessus de 15 μm l'énergie de Rabi augmente pour atteindre une valeur proche du cas du colorant en couche mince avec un taux de remplissage de 100%.

Jusqu'à maintenant nous venons de voir qu'en couplage fort, sur couches minces, nous avons création d'un état polaritonique cohérent et étendu. De plus cet état existe, aussi singulièrement, lorsque la couche est structurée avec une période de réseaux inférieure à 15 μm . Cela n'est pas sans conséquences sur les caractéristiques du couplage fort, puisque l'énergie de Rabi est diminuée d'un ratio de facteur $\sqrt{2}$.

Nous venons de voir les caractéristiques du couplage fort avec un seul matériau. Au cours de cette thèse les caractéristiques de cohérence et d'extension des polaritons ont été utilisées sur des couches structurées avec deux matériaux [15]. L'une des applications à ce couplage fort avec deux matériaux est le transfert d'énergie.

1.4 Le transfert d'énergie

Le transfert d'énergie correspond à un processus non-radiatif entre des molécules donneuses et des molécules accepteuses [9]. Il est depuis longtemps étudié et peut impliquer des interactions coulombiennes, comme le Forster Resonant Energy Transfer (FRET) [10]. Un régime particulier de transfert d'énergie a été démontré en couplage fort.

Dans ce régime les colorants donneurs et accepteurs sont hybridés avec le mode plasmon ou de cavité. Pour cette partie nous nous référons principalement aux travaux de X. Zhong et al [9], qui représente l'une des premières démonstrations de ce type de transfert. Dans cette étude, deux colorants J-agrégats, mélangés ensemble dans une matrice de gélatine et insérés dans une cavité optique, sont utilisés.

Hors couplage fort, c'est à dire avec le mélange des deux J-agrégats en-dehors de la cavité, X. Zhong et al observent un transfert d'énergie utilisant les interactions coulombiennes entre les deux colorants : le FRET. Mais ce dernier n'est pas assez efficace pour réduire totalement l'énergie d'émission du donneur au profit de celle de l'accepteur.

En cavité, c'est à dire en couplage fort, X. Zhong et al ont fait des mesures en absorption, émission et excitation. Avec deux J-agrégats, ils observent trois absorptions, correspondant aux trois polaritons : le polatiton haut (UP), le polariton du milieu (MP) et le polariton bas (LP). Ces polaritons sont séparés l'un de l'autre par les énergies de Rabi, centrées aux absorptions des colorants. De plus les coefficients de Hopfield, les poids des états de bases dans chaque polariton ont été calculés. Sur la figure 1.29.(a) sont présentés les évolutions des coefficients de Hopfield pour les trois polaritons : UP, MP et LP.

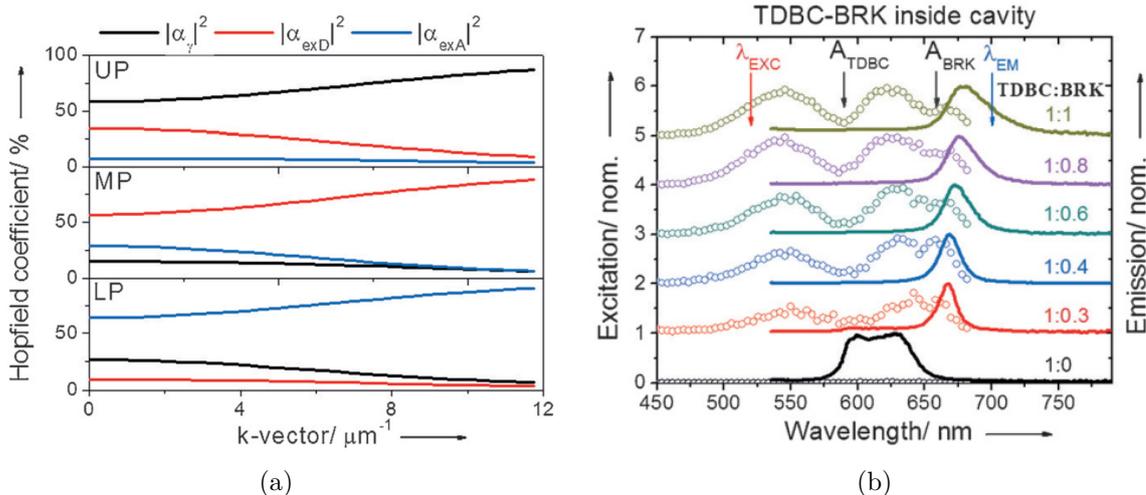


FIGURE 1.29 – (a) Évolution des coefficients de Hopfield dans chaque polariton : UP, MP, LP. Le coefficient correspondant au mode optique est tracé en noir, celui correspondant à l'exciton donneur D est tracé en rouge et celui correspondant à l'exciton accepteur A est tracé en bleu [9]. (b) Évolution de l'excitation (cercles colorés ouverts) et de l'émission (traits colorés pleins) pour le mélange de J-agrégats inséré dans la cavité.

Un mélange de donneur et d'accepteur dans le polariton du milieu MP est observé. Les deux colorants sont hybridés avec le mode plasmon, le système est en régime de couplage fort.

Passons aux mesures d'émission des J-agrégats en couplage fort, présentées à la figure 1.29.(b). Avec le J-agrégat donneur seulement, on observe les émissions des deux polaritons, P^+ et P^- (tracée en trait plein noir sur la figure 1.29.(b)). Avec le mélange des J-agrégats nous observons uniquement l'émission du polariton bas (LP) (tracée en traits pleins colorés sur la figure 1.29.(b)). Cela signifie que la totalité de l'énergie du colorant donneur est transférée à l'accepteur. Cela suggère qu'il y a un transfert d'énergie non-radiatif très efficace via les polaritons.

Pour quantifier précisément ce transfert d'énergie via les polaritons, des mesures de temps de vie et de dynamique de population sur les polaritons ont été faites. Sur la figure 1.30.(a) sont présentées les décroissances de différents modes optiques hors ou en couplage fort et avec un seul ou le mélange des deux J-agrégats.

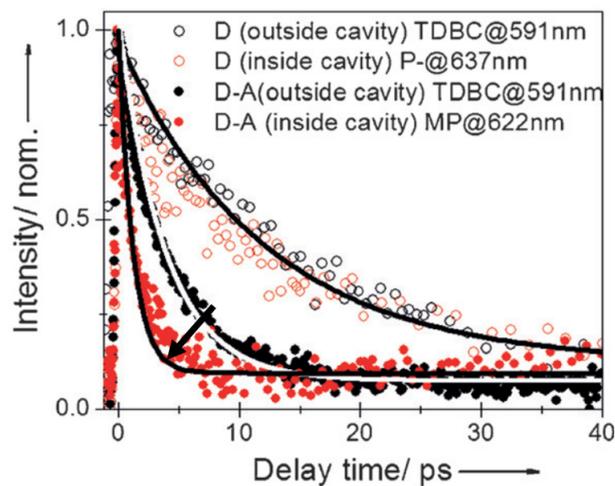


FIGURE 1.30 – (a) Évolutions des décroissances avec un seul colorant, le donneur (cercles colorés vides) et le mélange des deux colorants (cercles colorés pleins), hors (cercles noirs) et en couplage fort (cercles rouges) [9].

Avec un seul colorant il n'y a pas de changement du temps de vie entre le régime en couplage fort et sans le couplage fort. Avec le mélange des deux colorants, le couplage fort fait diminuer le temps de vie du donneur (flèche noire sur la figure 1.30). La diminution du temps de vie du donneur confirme l'existence d'un transfert d'énergie efficace en régime de couplage fort, allant du colorant donneur au colorant accepteur par l'intermédiaire des polaritons.

Une autre étude sur le transfert d'énergie a détaillé le mécanisme de transfert d'énergie avec plus de précisions [12]. Le transfert se passe au travers des états polaritoniques et notamment via le polariton du milieu (MP). Ceci démontre la nécessité d'avoir ce dernier, d'être en couplage fort.

Transfert d'énergie en couplage fort avec les matériaux spatialement séparés Jusqu'à maintenant nous étions dans le cas où les colorants étaient mélangés. Des études montrent un transfert d'énergie en couplage fort avec des colorants séparés à l'intérieur d'une cavité optique, et ceux avec les mêmes mesures présentées précédemment. Ils ont été séparés, dans un premier temps, de l'ordre d'une centaine de nanomètres environ pour éliminer complètement le transfert d'énergie par interaction Coulombienne (FRET) qui a une limite à 10nm (75 nm pour Zhong et al [35] ou encore 60 nm pour Georgiou et al [36]). Enfin, très récemment et toujours en cavité, Georgiou et al ont caractérisé un transfert d'énergie en couplage fort avec un espaceur de 2 μm séparant les deux J-agrégats [37]. Grâce à cette étude sur un transfert d'énergie à longue distance, un ordre de grandeur supplémentaire a été franchi.

Au cours de cette thèse nous avons caractérisé un transfert d'énergie à longue distance sur une surface d'argent, entre deux J-agrégats couplés avec le mode plasmon et latéralement séparés d'une distance de l'ordre du micromètre [15]. Pour cela nous avons utilisé la cohérence, l'extension et le comportement de métasurface du mode polariton. Ces caractéristiques du couplage fort ont été décrites respectivement aux parties 1.3.4.(b) et 1.3.4.(c). Les démarches et les résultats de cette étude sur le transfert d'énergie à longue distance sur couches structurées sont présentés au chapitre 3 de cette thèse.

1.5 Conclusion sur l'introduction du couplage fort et du transfert d'énergie

Ce chapitre était consacré à la présentation des différents outils théoriques qui seront utilisés au cours de cette thèse. Dans un premier temps deux types de plasmons ont été présentés, les plasmons propagatifs et les plasmons localisés. Les propriétés des plasmons propagatifs ont été décrits, avec notamment les conditions d'existence, la relation de dispersion et les longueurs de pénétration/propagation du mode. Ces propriétés sont importantes pour l'étude du plasmon en interaction avec son environnement et pour les conditions d'observation, comme le couplage par prisme qui a été défini. Pour les plasmons localisés, la section efficace des nanoparticules métalliques a été calculée grâce à l'approximation dipolaire quasi-statique avant de faire le même calcul pour des systèmes cœur-coquille. Ces calculs seront utilisés dans le chapitre 4 de cette thèse, qui est consacré à l'intérêt de la résonance des nanoparticules fonctionnalisées pour la réactivité chimique.

Dans un deuxième temps nous nous sommes attardés sur le couplage fort. Le régime de couplage avec un seul matériau a été défini par deux approches : celle des oscillateurs couplés et par l'approche électromagnétique. Dans ce cas il y a création de nouveaux états, les polaritons, correspondant aux mélanges des états de base : le mode plasmon et le mode excitonique correspondant au matériau. Le couplage avec deux matériaux a été décrit à la suite. Dans cette continuité, les matériaux actifs utilisés dans cette thèse, les colorants, ont été définis.

Ce sont des molécules organiques, qui peuvent se coupler avec le plasmon et avoir différentes applications. Les caractéristiques de cohérence du couplage fort ont été décrites ensuite. Les polaritons ont une extension spatiale identique à leur longueur de cohérence et ils peuvent exister sur des surfaces structurées avec une période inférieure à cette même longueur, i.e. un comportement métasurfacique.

Enfin les mécanismes du transfert d'énergie en couplage fort ont été décrits. Ce transfert se fait de la molécule donneuse à la molécule accepteuse, toutes deux couplées au plasmon, et cela à travers les états polaritoniques. Ce résultat a été obtenu grâce aux mesures des temps de vie et des niveaux de population des états excitoniques et des polaritons.

Pour finir la méthode de calcul des matrices de transfert est développée et illustrée avec différents types de couches en annexe, ci-dessous. Cette méthode de calcul permet de simuler les plasmons propagatifs pour différents environnements de propagation. Elle nous est utile pour prévoir et optimiser nos résultats expérimentaux.

1.6 Annexe

1.6.1 Modèle de Drude-Lorentz

Précédemment le modèle de Drude a été évoqué pour les métaux (partie 1.1.1). Il assimile un ensemble d'électrons de conduction à un dipôle oscillant, sous l'influence d'un champ électromagnétique constant. Concernant les colorants organiques, le modèle reste le même à ceci près que les électrons subissent en plus une force de rappel (ils sont liés à la molécule). Ainsi Nous rajoutons un terme selon x à la précédente équation 1.6 du modèle de Drude, une force de rappel $\omega_0^2 x$. Voici l'équation différentielle :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + \frac{e}{m_e} E(t) = 0 \quad (1.76)$$

Où ω_0 est une pulsation de résonance caractérisant le lien entre les électrons et le noyau.

Ainsi nous sommes dans une configuration où les électrons ne sont plus aussi libres que dans un métal. La résolution se fait comme précédemment dans le cas du modèle de Drude, et nous obtenons la position en fonction du temps $x(t)$:

$$x(t) = \frac{E(t)}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \quad (1.77)$$

Où γ correspond à la largeur du pic.

A partir des précédentes relations utilisées dans le modèle de Drude ($\vec{P} = \varepsilon_0 X \vec{E}$ et $P(t) = -nex(t)$), Nous obtenons une expression complexe de la constante diélectrique pour la molécule en question :

$$\varepsilon_d(\omega) = \varepsilon_b + A \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} + iA \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (1.78)$$

A est proportionnel à la force d'oscillateur : $A = \frac{ne^2 f_{osci}}{m\varepsilon_0}$ [38] [39]. ε_b est la constante diélectrique du milieu environnant. Ici c'est une solution aqueuse, ainsi $\varepsilon_b = 1.33^2$.

1.6.2 Modélisation des plasmons propagatifs

Nous allons, dans la suite, développer les calculs des matrices de transfert. Ces calculs résolvent les équations de Maxwell dans la matière pour un milieu stratifié. A la fin de ces calculs nous obtiendrons une expression de la réflectivité. Nous allons illustrer les réflectivités calculés du plasmon propagatifs pour différentes couches : métalliques, couches de diélectriques non-actifs et actifs.

a) Matrice de transfert

Ce calcul est une méthode applicable à n'importe quels empilements avec une structure uni-dimensionnelle. Nous l'utiliserons pour simuler le plasmon dans un milieu stratifié, tout en prenant compte des épaisseurs de couches et des indices diélectriques. Dans un premier temps la matrice globale du système sera exprimée, avant l'expression de la réflectivité R et de la transmittance T [40].

Système d'équation Nous proposons de résoudre les équations de Maxwell dans un milieu stratifié. Les couches s'empilent selon l'axe z et sont infinies dans le plan (x,y) . Le schéma du système est présenté à la figure 1.31.

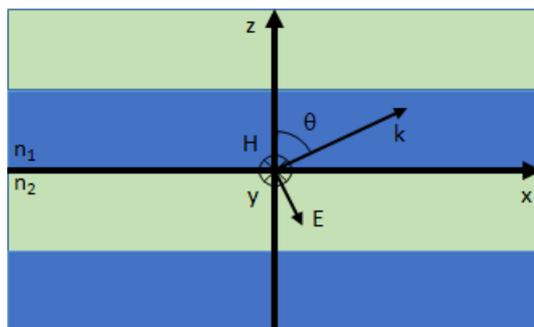


FIGURE 1.31 – Schéma d'un milieu stratifié avec les différentes notations utilisées.

Reprenons les équations de Maxwell et les équations constitutives de la partie 1.1.1 du premier chapitre :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{D} &= \rho \quad (\text{a}) & \nabla \cdot \vec{B} &= 0 \quad (\text{b}) \\ \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{c}) & \nabla \times \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{d}) \\ \vec{D} &= \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad (\text{e}) & \vec{B} &= \mu_0 \mu \vec{H} \quad (\text{f}) \end{aligned} \quad (1.79)$$

Nous sommes dans la configuration où le plan d'incidence est le plan xOz et en polarisation TM. Ainsi les champs \vec{E} et \vec{H} s'expriment comme ceci :

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \begin{pmatrix} E_0 \\ 0 \\ E_0 \end{pmatrix} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \\ \vec{H} &= \begin{pmatrix} 0 \\ H_0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \end{aligned} \quad (1.80)$$

Les équations de Maxwell (c) et (d) s'écrivent :

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} = -i\varepsilon_r \varepsilon_0 \omega E_z \quad (1.81)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = i\varepsilon_r \varepsilon_0 \omega E_x \quad (1.82)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = i\mu_r \mu_0 \omega H_y \quad (1.83)$$

Avec les 3 précédentes équations nous obtenons :

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} &= i\varepsilon_r \varepsilon_0 \omega \left(\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} \right) \\ &= -\varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_r \mu_0 \omega^2 H_y\end{aligned}\quad (1.84)$$

L'équation précédente est découplée en utilisant une fonction telle que $H_y(x, z) = U(z)X(x)$:

$$\begin{aligned}\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} &= -K^2 \\ \frac{1}{U} \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_r \mu_0 \omega^2 &= K^2\end{aligned}\quad (1.85)$$

avec $K = k_0 n \sin(\theta)$ et $n = \sqrt{\mu_r \varepsilon_r}$. D'après la première équation 1.85, les champs correspondant à une polarisation *TM*, s'expriment ainsi :

$$\begin{aligned}H_y &= U(z)e^{i(Kx - \omega t)} \\ E_x &= V(z)e^{i(Kx - \omega t)}\end{aligned}\quad (1.86)$$

Où la fonction $X(x)$ est une exponentielle en fonction du temps et de la position x . Avec les équations 1.81, 1.82 et 1.83, nous pouvons écrire un système d'équations différentielles avec les fonction $U(z)$ et $V(z)$:

$$U(z)iK = -i\varepsilon_r \varepsilon_0 \omega V(z) \quad (1.87)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial U(z)}{\partial z} = i\varepsilon_r \varepsilon_0 \omega V(z) \\ \frac{\partial V(z)}{\partial z} = iU(z) \left(\mu_r \mu_0 \omega - \frac{K^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 \omega} \right) \end{cases} \quad (1.88)$$

Pour ce genre de système nous nous attendons à ce que les solution $U(z)$ et $V(z)$ soient une combinaison linéaire de deux solutions particulières :

$$\begin{pmatrix} U(z=d) \\ V(z=d) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F(z) & f(z) \\ G(z) & g(z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_0 \\ V_0 \end{pmatrix} \quad (1.89)$$

De plus la deuxième équation du système 1.85 se généralise pour les deux fonctions $U(z)$ et $V(z)$:

$$\begin{cases} \frac{1}{U} \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + (k_0^2 n^2 \cos^2(\theta)) = 0 \\ \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + (k_0^2 n^2 \cos^2(\theta)) = 0 \end{cases} \quad (1.90)$$

Dans un premier temps, nous exprimons $U(z)$ comme une fonction trigonométrique réelle :

$$U(z) = A \cos(k_0 n z \cos(\theta)) + B \sin(k_0 n z \cos(\theta)) \quad (1.91)$$

En incorporant cette expression dans la deuxième équation du système 1.88 et en primitivant, l'expression de $V(z)$ est obtenue :

$$V(z) = i \sqrt{\frac{\mu_r \mu_0}{\varepsilon_r \varepsilon_0}} \cos(\theta) (B \cos(k_0 n z \cos(\theta)) - A \sin(k_0 n z \cos(\theta))) \quad (1.92)$$

Ainsi il ne reste plus qu'à utiliser l'expression de la combinaison linéaire 1.89 pour passer des expressions de $U(z)$ et $V(z)$ en fonction de A et B , à des expressions de $U(z)$ et $V(z)$ en fonction de U_0 et V_0 . Les fonctions de la combinaison 1.89 se doivent de respecter les conditions de bords : $f(0) = G(0) = 0$ et $F(0) = g(0) = 1$.

Ainsi nous avons :

$$\begin{aligned} U(z) &= \cos(k_0 n z \cos(\theta)) U_0 + \frac{i}{q} \sin(k_0 n z \cos(\theta)) V_0 \\ V(z) &= i q \sin(k_0 n z \cos(\theta)) U_0 + \cos(k_0 n z \cos(\theta)) V_0 \end{aligned} \quad (1.93)$$

$$\text{Avec } q = \cos(\theta) \sqrt{\frac{\mu_r \mu_0}{\varepsilon_r \varepsilon_0}}.$$

Matrice caractéristique Il est possible décrire une matrice déterminant les composantes d'un champ électromagnétique se propageant dans un milieu d'épaisseur $z = d$, à partir du couple d'équations 1.93.

$$\begin{pmatrix} U(z = d) \\ V(z = d) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(k_0 n d \cos(\theta)) & \frac{i}{q} \sin(k_0 n d \cos(\theta)) \\ i q \sin(k_0 n d \cos(\theta)) & \cos(k_0 n d \cos(\theta)) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_0 \\ V_0 \end{pmatrix} \quad (1.94)$$

La matrice caractéristique est la matrice de transfert notée M . Cette précédente matrice étant pour un seul milieu, il est plus utile dans notre cas, de la décliner pour une succession de n couches (multi-layer).

$$\begin{pmatrix} U_0 \\ V_0 \end{pmatrix} = M_{tot} \begin{pmatrix} U_n \\ V_n \end{pmatrix} \text{ avec } M_{tot} = M_1 M_2 \dots M_{n-1} M_n \quad (1.95)$$

Avec

$$M_n = \begin{pmatrix} \cos(k_0 n d \cos(\theta)) & -\frac{i}{q} \sin(k_0 n d \cos(\theta)) \\ -i q \sin(k_0 n d \cos(\theta)) & \cos(k_0 n d \cos(\theta)) \end{pmatrix} \quad (1.96)$$

Enfin, tous les outils ont été énoncés précédemment pour exprimer les coefficients de réflexion et de transmission pour des plasmons propagatifs et non propagatifs.

Coefficients de réflexion et de transmission Les coefficients de réflexion et de transmission correspondent respectivement au rapport de l'amplitude du champ qui est réfléchi et transmis. Considérons un milieu stratifié de matrice totale M_{tot} :

$$M_{tot} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (1.97)$$

A chaque passage d'interface il y a conservation des champs, ainsi nous avons pour une onde polarisée TM :

$$\begin{cases} H_{i,x} + H_{r,x} = H_{t,x} \Leftrightarrow H_i + H_r = H_t \\ E_{i,y} - E_{r,y} = E_{t,y} \Leftrightarrow H_i \eta_i \cos(\theta_i) - H_r \eta_i \cos(\theta_i) = H_t \eta_f \cos(\theta_t) \end{cases} \quad (1.98)$$

Les indices i , r et t correspondent respectivement aux rayons incidents, réfléchis et transmis. Les rapports η_i , η_f des champs électriques et magnétiques dans les milieux initiaux et finaux respectivement, s'expriment ainsi : $\eta_i = \frac{E_i}{H_i} = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_i}{\epsilon_0 \epsilon_i}}$. Enfin nous avons respectivement les angles θ_i et θ_t des rayons incidents et transmis, par rapport à la normale à l'interface.

Voici les expressions des coefficients de réflexion et de transmission :

$$\begin{aligned} r_{TM} &= \frac{H_r}{H_i} = \frac{p_i(m_{11}+m_{12}p_f)-(m_{21}+m_{22}p_f)}{p_i(m_{11}+m_{12}p_f)+(m_{21}+m_{22}p_f)} \\ t_{TM} &= \frac{H_t}{H_i} = \frac{2p_i}{p_i(m_{11}+m_{12}p_f)+(m_{21}+m_{22}p_f)} \end{aligned} \quad (1.99)$$

Avec $p_i = \eta_i \cos(\theta_i)$ et $p_f = \eta_f \cos(\theta_f)$

Ainsi les expressions de la réflectivité et de la transmittance sont les suivantes :

$$R = |r_{TM}|^2 \text{ et } T = \frac{p_f}{p_i} |t_{TM}|^2 \quad (1.100)$$

Grâce à cette méthode il est possible de modéliser la résonance et les relations de dispersions de plasmons se propageant dans un milieu stratifié. De plus la réflectivité et la transmittance sont des grandeurs mesurables, ainsi elles peuvent être comparées avec celles venant de la modélisation.

b) Illustrations des dispersions

Cette partie est consacrée à l'illustration de la réflectivité du plasmon, se propageant dans un milieu stratifié, simulée par les calculs de matrice de transfert (partie 1.6.2). Ainsi nous simulerons, dans un premier temps, la dispersion d'une couche d'argent et l'influence de son épaisseur sur la dispersion. Nous verrons l'influence, sur la dispersion, d'une couche de diélectrique non-actif ($f_{osci} = 0$) de différentes épaisseurs. Troisièmement nous verrons l'influence, sur la dispersion, du couplage fort entre le mode plasmon et une couche de colorant, pour différentes forces d'oscillateurs $f_{osci} \neq 0$ des émetteurs. Enfin nous verrons l'influence, sur la dispersion, du couplage fort entre le mode plasmon et l'empilement de deux couche de colorants.

Les réflectivités présentées dans cette partie sont calculées à partir des expressions des matrices de transfert en milieu stratifiés, présenté à la partie 1.6.2.a). Les calculs prennent en compte des couches planes sur une couche de verre d'indice optique $\epsilon_{verre} = 1.52^2$.

i) Couche d'argent Sur la figure 1.32.(a) est schématisée une couche d'argent de 50 nm sur un substrat en verre. La réflectivité correspondante au système est présentée sur la figure 1.32.(b)

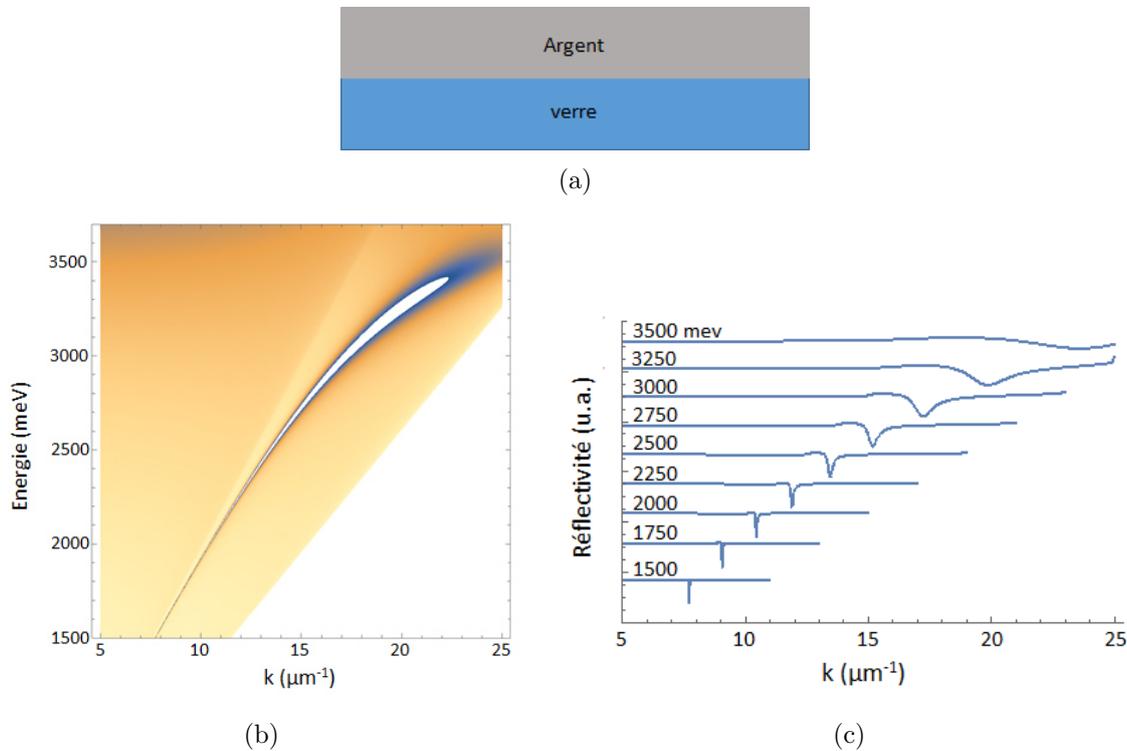


FIGURE 1.32 – (a) Schéma d'une couche d'argent sur une couche de verre. (b) Réflectivité calculée d'une couche d'argent de 50 nm. (c) Coupes à différentes valeurs d'énergie de la réflectivité présentée à la figure (b).

Sur la figure 1.32.(b) nous observons la réflectivité correspondante au mode plasmon se propageant sur une couche d'argent de 50 nm. La dispersion du mode fléchie à haute énergie et s'élargit (Δk augmente) quand l'énergie croît. Nous avons calculé différentes réflectivités à énergie constante, c'est-à-dire des coupes en fonction du vecteurs d'onde k de la réflectivité présentée à la figure 1.32.(b). Ainsi nous obtenons la série de courbes présentée à la figure 1.32.(c). Premièrement, chaque coupe comporte un pic minimal, correspondant à la position du mode à énergie constante. Deuxièmement, le pic s'élargit quand l'énergie augmente. Enfin chaque minima est positionné sur la relation de dispersion du mode, tracée en bleu sur la figure 1.33.

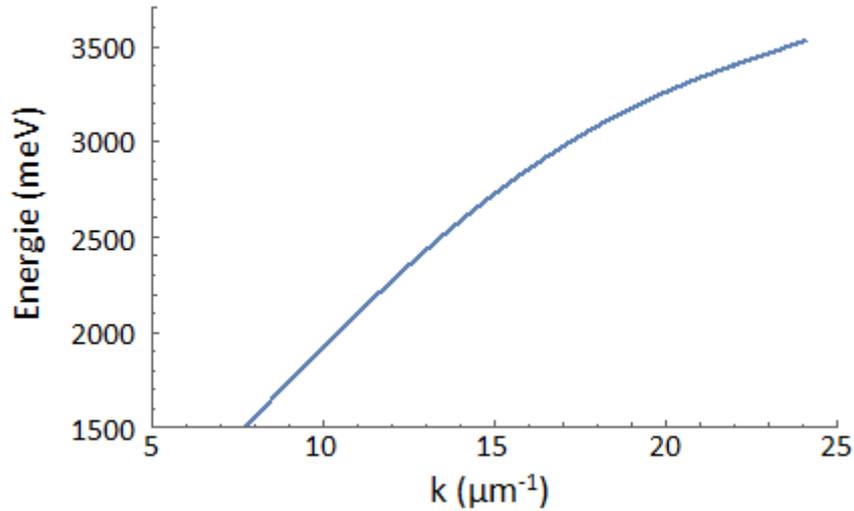


FIGURE 1.33 – Relation de dispersion calculée du plasmon.

Nous retrouvons l'évolution de la relation de dispersion du plasmon k_{SP} décrite à la partie 1.1.2, avec une asymptote à $\frac{\omega_p}{\sqrt{1+\epsilon_d}}$. ω_p est la pulsation de résonance plasmon du métal. Nos intervalles de travail se trouvent de 8 à 16 μm^{-1} pour les vecteurs d'onde et de 1800 à 2400 meV pour les énergies.

Dans ces intervalles de travail nous observons une dispersion quasi-rectiligne du plasmon se propageant sur une couche d'argent, comme présentée à la figure 1.34.(b). Nous avons aussi calculé les réflectivités pour des épaisseurs de couches d'argent différentes. Sur la figure 1.34 sont présentées les réflectivités pour des épaisseurs de couche de 30 (a), 50 (b) et 100 nm (c)

Sur la figure 1.34 nous observons des relations quasi-rectilignes et elles gardent la même position en énergie, comme nous pouvons le voir à partir des coupes faites à vecteur d'onde constant $k = 12.5 \mu m^{-1}$. Par contre la largeur du plasmon varie en fonction de l'épaisseur, large pour une petite épaisseur (30 nm) et fine pour une grande épaisseur (100 nm). Cette largeur de dispersion est liée à la longueur de propagation du plasmon L_{SP} , décrite dans la partie 1.1.2 de ce chapitre ou à des pertes du mode plasmon. Ainsi pour une propagation du plasmon optimale et des pertes limitées nous avons choisi une épaisseur d'argent comprise entre 40 et 50 nm d'épaisseur pour tous nos échantillons.

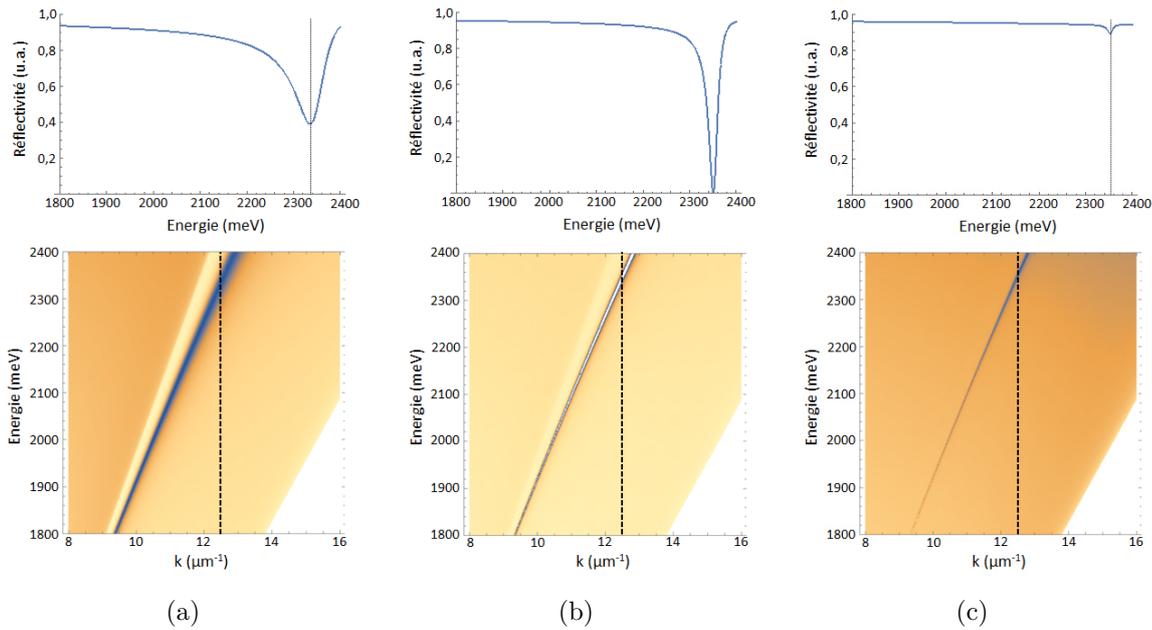


FIGURE 1.34 – Réflectivités calculées de couches d’argent de différentes épaisseurs : (a) 30 nm, (b) 50 nm et (c) 100 nm. Les coupes, au-dessus de chaque image, sont faites à $k = 12.5 \mu m^{-1}$.

ii) Couche d’un diélectrique non-actif Ajoutons une épaisseur de diélectrique non-actif sur notre système, comme représenté à la figure 1.35.

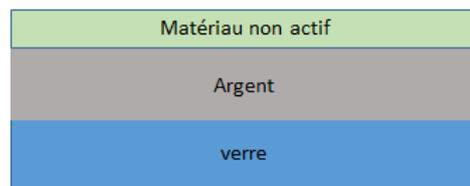


FIGURE 1.35 – Schéma d’une couche de matériau non-actif sur une couche d’argent.

Ce nouveau matériau, avec un indice optique constant $\varepsilon_b = 1.76^2$, change l’indice effectif à l’interface entre la couche d’argent et la couche de diélectrique. Ceci n’est pas sans incidence sur l’évolution de la dispersion. Sur la figure 1.36 sont présentée les réflectivités d’une couche de diélectrique de différentes épaisseurs et placée sur une couche d’argent de 50 nm.

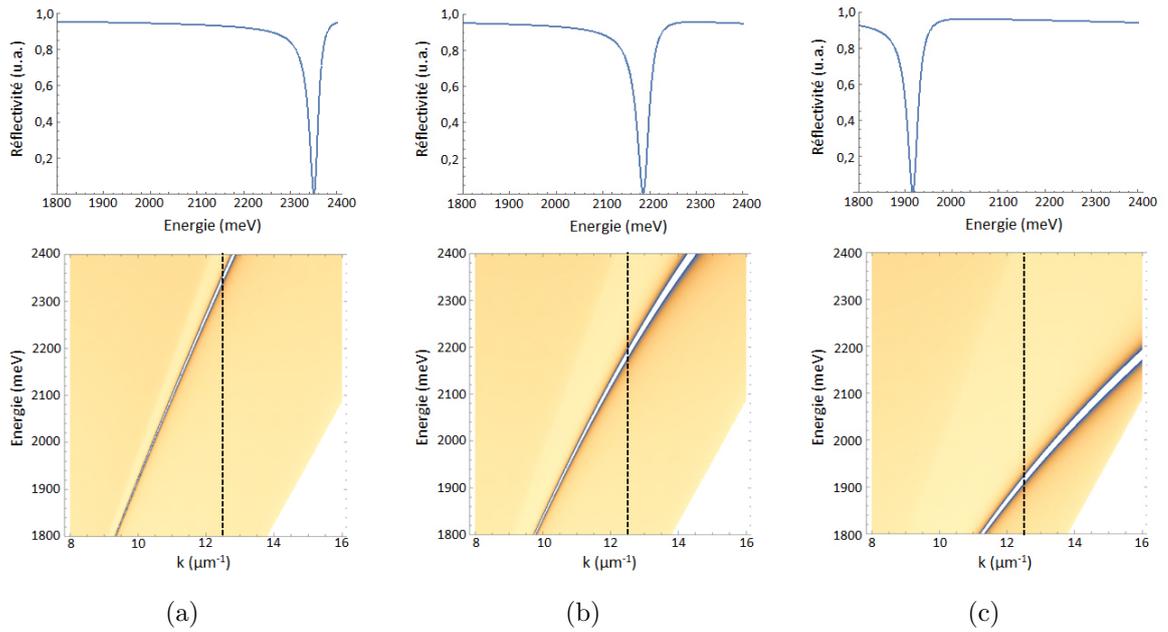


FIGURE 1.36 – Réflectivités calculées de couches de diélectrique non-actif de différentes épaisseurs : (a) 0 nm, (b) 20 nm et (c) 50 nm, déposé sur une couche d'argent de 50 nm. Les coupes, au-dessus de chaque image, sont faites à $k = 12.5 \mu\text{m}^{-1}$.

Sur la figure 1.36 nous voyons que les dispersions du plasmon à différentes épaisseurs de diélectrique restent quasi rectilignes. Par contre la dispersion change de position en fonction de l'épaisseur, comme nous pouvons le voir sur les coupes à vecteur d'onde k constant, $k = 12.5 \mu\text{m}^{-1}$. Plus la couche de diélectrique est épaisse, plus la dispersion se décale aux grands vecteurs d'onde à énergie constante. Nous avons choisit de déposer des couches de diélectrique de 20 nm d'épaisseur sur nos échantillons, pour pouvoir observer les dispersions correctement dans nos intervalles de travail.

iii) Une couche de colorant Maintenant notre couche de diélectrique absorbe, ça force d'oscillateur est non nulle $f_{osci} \neq 0$. Le diélectrique, appelé colorant dans ce cas, va pouvoir se coupler au plasmon, comme décrit dans la partie 1.3.1. Nous restons dans la même configuration de couches comme présentée à la figure 1.35. Sur la figure 1.37, sont présentée les réflectivités d'une couche de colorant, déposée sur argent, avec différentes valeurs de force d'oscillateur f_{osci} .

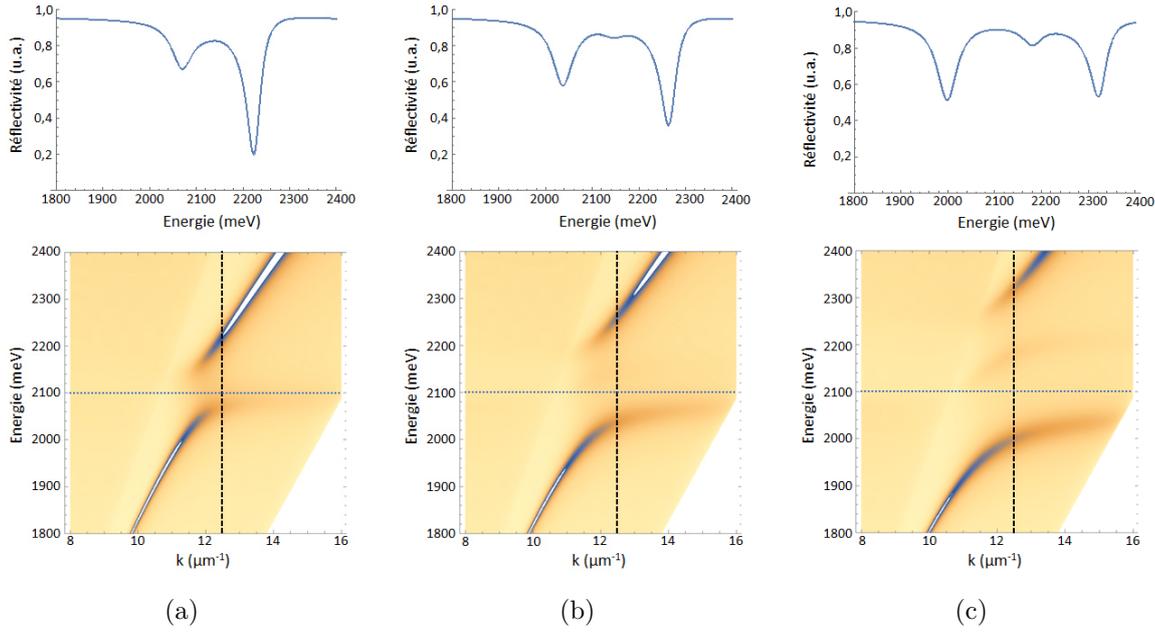


FIGURE 1.37 – Réflectivités calculées de couches de colorant de 20 nm d'épaisseur avec différentes forces d'oscillateurs f_{osci} : (a) 0.2, (b) 0.5 et (c) 1, déposée sur une couche d'argent de 50 nm. La force d'oscillateur $f_{osci} = 1$ correspond à la valeur standard utilisée, celle d'un colorant connu : le TDBC. Les coupes, au-dessus de chaque image, sont faites à $k = 12.5 \mu\text{m}^{-1}$.

Nous observons, sur la figure 1.37, un anti-croisement positionné à l'énergie de résonance du colorant, ici à 2100 meV. De plus nous voyons que la largeur en énergie de cet anti-croisement, l'énergie de Rabi, évolue en fonction de la valeur de la force d'oscillateur. Plus cette valeur est grande et plus l'anti-croisement s'élargit, plus l'énergie du couplage fort est grande. Pour démontrer cela nous avons estimé dans chaque cas les énergies de Rabi, grâce au calcul des oscillateurs couplés (partie 1.3.1). Nous trouvons les valeurs suivantes :

- $f_{osci} = 0.2 \Rightarrow \hbar\Omega_R = 120 \text{ meV}$
- $f_{osci} = 0.5 \Rightarrow \hbar\Omega_R = 200 \text{ meV}$
- $f_{osci} = 1 \Rightarrow \hbar\Omega_R = 280 \text{ meV}$

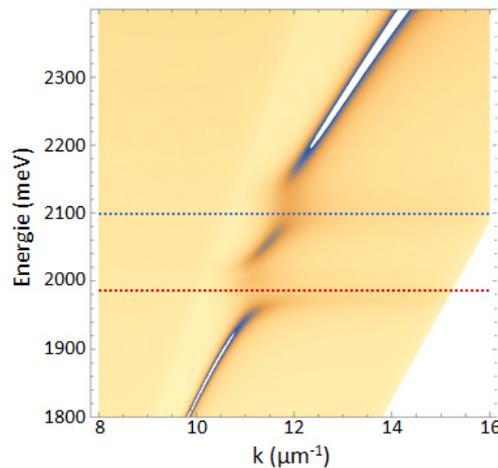
Grâce aux calculs, de matrice de transfert et d'oscillateurs couplés, nous pourrions estimer les énergies de couplage à partir des positions des dispersions expérimentales.

iv) Superposition de deux couches de colorants Nous ajoutons une couche d'un second diélectrique sur le premier, comme présenté à la figure 1.38.



FIGURE 1.38 – Schéma d'une superposition de deux couches de colorants différents sur une couche d'argent.

Ce deuxième colorant a une énergie différente de celle du premier. Nous avons donc 2100 et 1984 meV en énergies de résonance et des forces d'oscillateur identique $f_{osci} = 0.2$ pour les deux colorants. Sur la figure 1.39.(a) est présentée la réflectivité des deux couches superposées sur une couche d'argent.



(a)

FIGURE 1.39 – (a) Réflectivité calculée de deux couches planes superposées de colorants avec des énergies de résonances différentes, déposées sur une couche d'argent de 50 nm. L'épaisseur totale des deux couches planes est de 20 nm.

Sur la figure 1.39.(a) nous observons deux anti-croisements positionnés aux énergies de résonance des colorants, 2100 et 1984 meV. Grâce aux calculs des oscillateurs couplés nous avons estimé les énergies de Rabi des deux anti-croisements, valant 80 meV pour les deux. Comme précédemment avec un seul colorant, il nous sera possible d'estimer les énergies de Rabi pour un système avec deux colorants superposés sur une couche d'argent.

Nous avons vu que la propagation du plasmon, caractérisée par sa dispersion, est influencée par son environnement. En fonction de l'épaisseur de la couche métallique, de la couche de diélectrique ou encore de la force d'oscillateur des colorants utilisés la dispersion est modifiée. Ainsi la caractérisation des dispersions permet de remonter jusqu'aux caractéristiques physique et optique des couches déposées.

Couplage fort dans les couches minces et empilements de J-agrégats

Le but de cette étude est d'obtenir et de caractériser un couplage fort entre deux colorants avec le mode plasmon. Pour cela deux couches minces de colorants seront superposées sur une surface métallique. Ensuite le transfert d'énergie entre les deux colorants en couplage fort sera caractérisé. Ainsi toutes les notions vues précédemment dans la partie 1.1.2 du premier chapitre sur les plasmons propagatifs seront utilisées. Cette étude sert de préambule aux couches structurées de J-agrégats spatialement séparées par des distances de quelques micromètres qui seront développées dans le chapitre 3 suivant.

Dans un premier temps nous détaillerons les méthodes d'élaboration et les caractéristiques des couches minces et de l'empilement. Ensuite nous décrirons le montage optique utilisé au cours de cette thèse. Par la suite nous caractériserons le couplage fort pour une seule couche mince et l'empilement de deux couches minces, grâce à des mesures de réflectivités. Enfin le transfert d'énergie sera caractérisé dans l'empilement grâce à des mesures en luminescences.

2.1 Fabrication des couches minces et empilements

Cette sous-section est consacrée à l'élaboration des couches minces et empilements de couches de J-agrégats. La difficulté principale a été d'empiler les différentes couches avec une épaisseur contrôlée et sans altérer les couches précédemment déposées. Ces empilements ont été réalisés sur un substrat verre sur lequel une couche d'argent a été déposée par évaporation ou pulvérisation. Ensuite les couches de J-agrégats sont déposées par spin-coating successivement.

Dans un premier temps nous détaillerons les méthodes utilisées pour l'élaboration des échantillons. Ensuite nous détaillerons les caractéristiques des colorants utilisés : les J-agrégats. Enfin nous passerons à la fabrication des échantillons : les empilements de deux couches minces de J-agrégats.

2.1.1 Dépôts des couches métalliques

Pour les dépôts des couches métalliques deux techniques ont été utilisées : une première par évaporation thermique et une seconde par pulvérisation cathodique. Toutes deux se passent à l'intérieur d'une enceinte sous vide (environ 10^{-7} mbar). La couche métallique est la première déposée et doit être la moins rugueuse possible. Pour ce faire les lamelles de microscopes sont nettoyées par acétone et par tirage optique éthanol. Il est possible de ne déposer l'argent que sur une partie du substrat en verre en utilisant un cache. Ceci permet d'avoir une référence sur verre. Cette possibilité d'avoir un dépôt sur verre et sur argent, cela sur un même échantillon, sera beaucoup utilisée notamment pour la quantification du transfert d'énergie (partie 2.4).

Évaporation thermique Ce processus utilise les transitions de fusion et d'évaporation des atomes métalliques. Sur la figure 2.1 un schéma de l'évaporateur thermique est présenté.

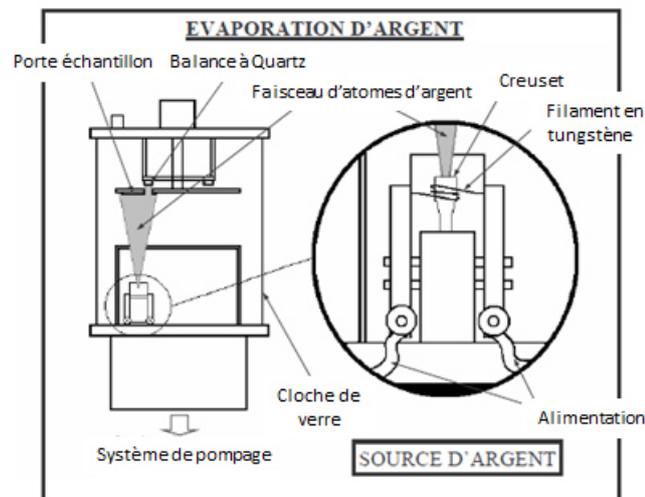


FIGURE 2.1 – Schéma de la structure de l'évaporateur thermique [33].

Le métal situé dans un creuset est chauffé grâce à un filament de tungstène, entourant le creuset, auquel une forte tension (environ 1000 V) et un faible ampérage (quelques mA) sont appliqués. Ainsi, les électrons du filament sont arrachés et vont venir bombarder le creuset. Le métal à l'intérieur de celui-ci va s'évaporer au bout d'un temps. L'enceinte sous vide permet à ces derniers d'avoir une trajectoire quasi-balistique. Ainsi les atomes métalliques vont venir se déposer sur les substrats fixés sur le porte échantillon.

Une balance à quartz mesure le poids déposé. Un contrôleur, relié à la balance, convertit le poids en épaisseur et vitesse de dépôt. Ainsi il est facile de contrôler précisément le dépôt de couches nanométriques. Le dispositif peut déposer sur une gamme de vitesses allant de $0.1 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ à $10 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour les couches d'argent nous restons vers des taux de l'ordre de $1 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. Avant le dépôt nous procédons à un dégazage qui va permettre, en chauffant le creuset, d'évacuer les impuretés du métal.

Pulvérisation cathodique La deuxième méthode de dépôt métallique, que nous avons utilisé au cours de cette thèse, est la pulvérisation cathodique. Le bâti de pulvérisation est schématisé sur la figure 2.2. En haut une cible d'argent est placée sur une anode et en bas, sur un porte échantillon tournant, se trouvent les substrats en verre. Le tout est placé dans une enceinte avec une pression résiduelle d'argon.

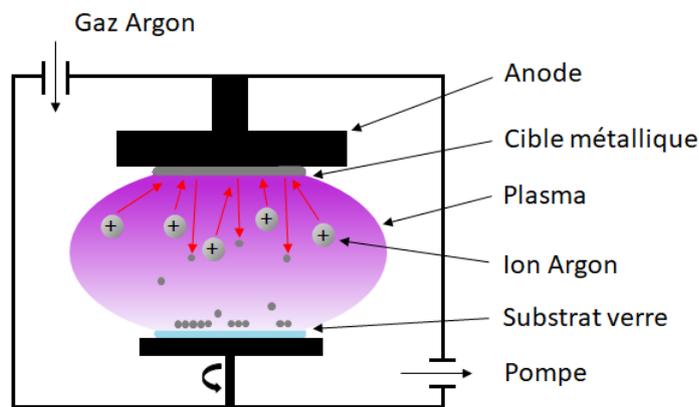


FIGURE 2.2 – Schéma de la structure du pulvérisateur cathodique

Le plasma, issu de l'ionisation de l'argon, est généré par la différence de potentiel entre le substrat et les cibles. Les ions Ar^+ vont venir frapper les cibles métalliques avec vélocité. Le métal va donc être pulvérisé pour venir se déposer sur le substrat. Le poids de la couche déposée est suivi grâce à une balance à quartz et converti en épaisseur. Différentes recettes, permettant le contrôle automatique de l'épaisseur et de la vitesse, peuvent être enregistrées sur l'appareil.

Les épaisseurs lues sur les balances à quartz lors des deux dépôts (évaporation et pulvérisation) ont été contrôlées par AFM.

2.1.2 Dépôt des matériaux organiques

Nous allons maintenant décrire le dépôt des couches actives et ainsi voir la méthode utilisée pour cela : le spin-coating.

Spin-coating

A partir d'une surface propre métallique ou d'un substrat verre il est possible de déposer une ou plusieurs couches actives ou non actives (couche protectrice). Pour cela nous utilisons la méthode de spin-coating (SPIN). Grâce au principe d'étalement d'une goutte par centrifugation sur surface plane, il est possible de déposer des couches minces de quelques nanomètres. Les différentes étapes du dépôt sont représentées sur la figure 2.3.

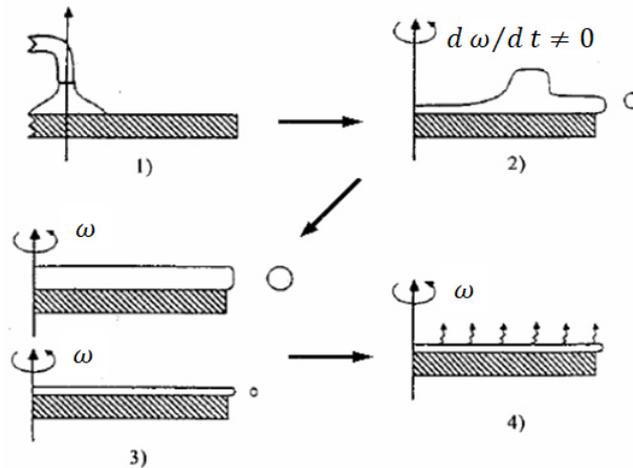


FIGURE 2.3 – Les différentes étapes de dépôt par spin-coating (SPIN) [33].

Décrivons chaque étape [33] :

- Une goutte de solution est déposée au centre de la surface plane, correspondant à l'axe de rotation de la "spinette". Le substrat utilisé est une lamelle de microscope.
- Dans un premier temps, une courte phase d'accélération $\frac{\partial \omega}{\partial t}$ permet d'étaler la goutte sur la surface et d'évacuer l'excédent de solution à l'extérieur.
- Après la phase d'accélération la "spinette" est maintenue à vitesse constante ω pour amincir la couche et éjecter le surplus. Selon l'épaisseur choisie la vitesse sera adaptée : plus la "spinette" va tourner avec vitesse, plus la couche sera fine.
- En toute fin de dépôt, la rotation du substrat permet l'évaporation du solvant, ce qui peut encore amincir la couche.

La "spinette" est couverte pour éviter toutes projections et le substrat est maintenu par aspiration au socle rotatif. L'épaisseur de la couche peut se contrôler en fonction de la vitesse du SPIN, de l'accélération, du temps, de la concentration en solution et de la nature du matériau. Ainsi nous verrons dans ce chapitre, que le dépôt par SPIN a été utilisé pour deux solutions : les J-agrégats purs et le Poly(Méthacrylate de Méthyle) (PMMA) pour la couche protectrice. Chaque recette de dépôt a été décrite en annexe de ce chapitre à la partie 2.6.

Couche d'accroche

Avant de déposer une couche mince organique il est primordial de déposer une couche d'accroche. En effet, les couches organiques que nous utilisons se déposent très mal sur la couche d'argent. Nous avons donc modifié la surface métallique en déposant une couche très fine de polymère. Le polymère utilisé est le poly(diallyldiméthylammonium chloride) PDAC représenté en écriture topologique sur la figure 2.4.

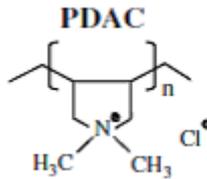


FIGURE 2.4 – Molécule de PDAC en écriture topologique. L'azote N à une charge positive et le chlore Cl une charge négative [41].

Le PDAC est inactif optiquement dans l'intervalle de longueurs d'onde étudiées, il ne sert que de couche d'accroche pour le dépôt suivant. De plus son épaisseur est infime, elle correspond à la hauteur de la molécule (moins d'un nanomètre). Cette couche est appliquée par bains suivis de rinçages. Voici le protocole qui a été suivi [41] :

- 5 mins dans une solution de PDAC à 2% (solvant : eau distillée) filtrée grâce à un filtre CME de $0.8\mu m$
- 2 bains de rinçage d'une minute dans l'eau distillée
- Séchage à l'Argon

Ainsi après fonctionnalisation du substrat par le PDAC il est possible de déposer par SPIN une couche de colorant.

2.1.3 Couches actives, couche protectrice et empilement

Dans cette partie nous allons voir la constitution et les caractéristiques optiques des couches de matériaux actifs, non actifs et de l'empilement. Grâce aux méthodes décrites précédemment nous allons déposer des couches de matériaux actifs (les J-agrégats) et un matériau non actif (une couche protectrice de PMMA).

a) Définition des couches actives

Dans ce chapitre les matériaux actifs évoqués sont deux J-agrégats, des molécules organiques de la famille des colorants cyanine : le **TDBC** (Tetrachlorodiethyl-Di(sulfobutyl)-BenzimidazolocarboCyanine, inner salt, sodium salt) et le **S2278** (5-Chloro-2-[2-[5-chloro-3-(4-sulfobutyl)-3 H -benzothiazol-2-ylidenemethyl]-but-1-enyl]-3-(4-sulfobutyl)-benzothiazol-3-ium hydroxide, inner salt, triethylammonium salt). Les deux J-agrégats proviennent du fournisseur allemand Few Chemicals GmbH [42]. Comme vu au premier chapitre partie 1.3.3, en solution et à concentration suffisante, les J-agrégats présentent des bandes très fines d'absorption [43].

b) Propriétés des couches actives

Cette partie est consacrée aux absorptions des couches de J-agrégats purs en solution aqueuse et déposées sur substrat verre par spin-coating (SPIN) (partie 2.1.2). Dans un premier temps nous verrons les absorptions et émissions des deux J-agrégats utilisés, le TDBC et le S2278, indépendamment. Sur la figure 2.5.(a) des images microscopiques en éclairage lumière blanche (en haut) et luminescence (en bas) d'une couche de TDBC déposée par spin sont présentées pour contrôler l'aspect des dépôts.

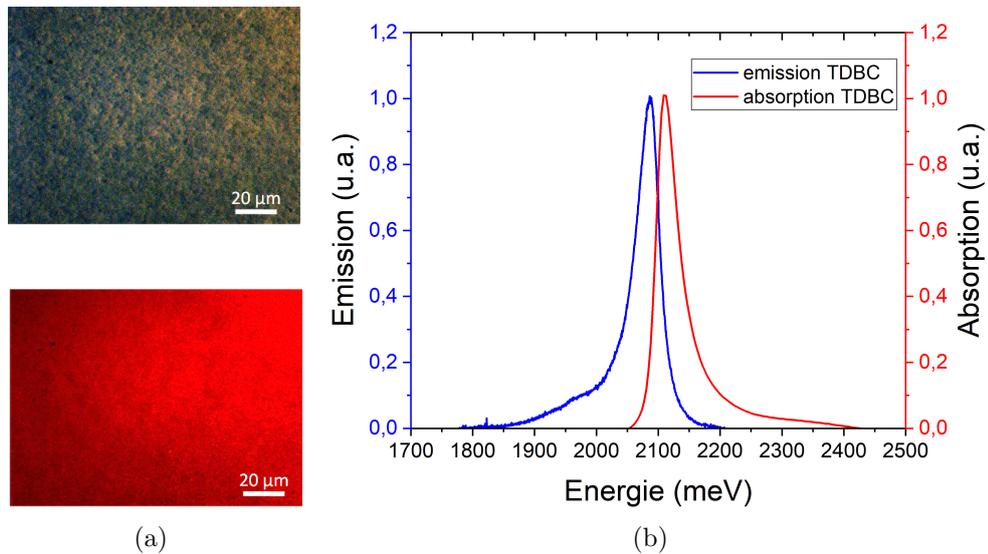


FIGURE 2.5 – (a) Photographies microscope du dépôt par SPIN de TDBC en excitation par lumière blanche (en haut) et excitation par fluorescence verte (en bas). (b) Spectres d'absorption (en rouge) et d'émission (en bleu) d'une couche de TDBC déposée par SPIN.

Nous pouvons voir sur la figure 2.5.(a) que la couche est assez homogène aussi bien sur les images en lumière blanche que sur les images en fluorescence. C'est une couche satisfaisante. Nous verrons plus tard à la partie 2.3, qu'une couche homogène permet une bonne propagation du plasmon à l'interface entre la surface d'argent et la couche de J-agrégats. Si elle contient des imperfections, la longueur de propagation est réduite par les dissipations en énergie. Sur la figure 2.5 sont présentés les spectres d'absorption et d'émission de la couche de TDBC. Pour l'absorption la couche a été déposée sur un substrat en verre et les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre UV-vis. Pour les spectres d'émission, la couche est cette fois déposée sur un substrat de silicium et excitée par une diode laser à 532 nm grâce au montage optique de microscopie par mode de fuite, décrit dans la partie 2.2 de ce présent chapitre. L'absorption du TDBC se situe à 2112 meV et son émission à 2086 meV. nous mesurons un décalage de 26 meV entre les deux énergies. Leur largeurs à mi hauteur sont de 46 meV dans les deux cas.

Le second J-agrégat utilisé est le S2278. Sur la figure 2.6.(a) sont présentées les images en lumière blanche (en haut) et en luminescence (en bas) d'une couche de S2278, pour contrôler la qualité de la couche déposée.

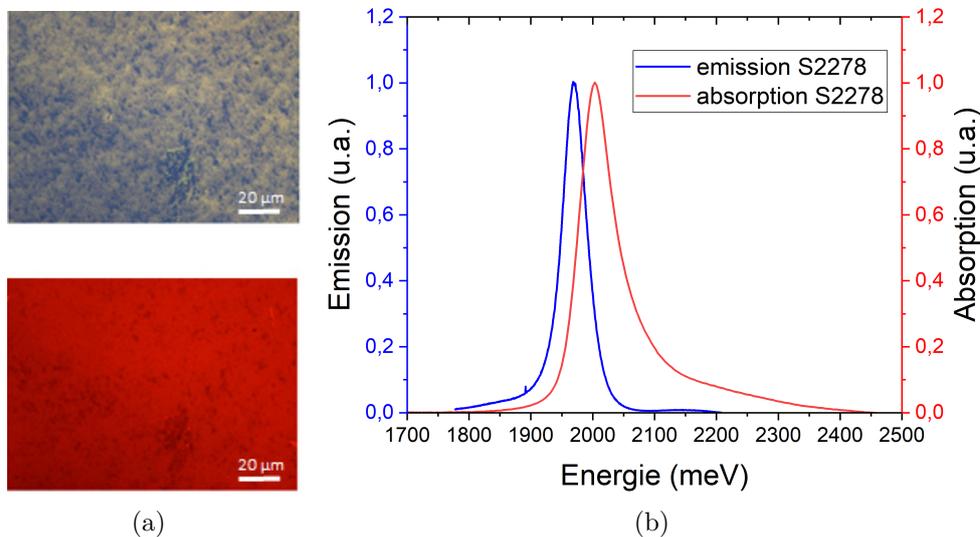


FIGURE 2.6 – (a) Photographies microscope en lumière blanche (en haut) et en luminescence (en bas) d'une couche de S2278 déposée par SPIN. (b) Spectres d'absorption (en rouge) et d'émission (en bleu) de la même couche.

Sur les images microscopes, la couche est homogène. Nous pouvons passer aux spectres d'absorption et d'émission qui sont présentés sur la figure 2.6.(b). L'absorption du S2278 est à 2003 meV et son émission à 1969 meV, ce qui fait un décalage de 34 meV entre l'absorption et l'émission. Les largeurs à mi hauteur de l'absorption et de l'émission sont respectivement à 73 et 46 meV. Ainsi les J-agrégats possèdent des absorptions et émissions aux largeurs à mi-hauteur assez fines, ce qui est favorable pour le couplage fort.

c) Couche protectrice de PMMA

Pour déposer deux couches de J-agrégats successivement, une couche intermédiaire de Poly(Méthacrylate de Méthyle) (PMMA) est déposée entre elles. Le PMMA est préparé dans une solution de toluène à 5% en concentration molaire. Il est préparé dans un solvant différent de celui des J-agrégats, ce qui permet d'imperméabiliser les couches précédentes des dépôts suivants. Son épaisseur, estimée avec la méthode décrite à la partie 2.3.1, fait 5 nm environ. Sur la figure 2.7 sont présentés les spectres des absorptions d'une couche mince de TDBC, déposée sur verre, avant et après dépôt du PMMA.

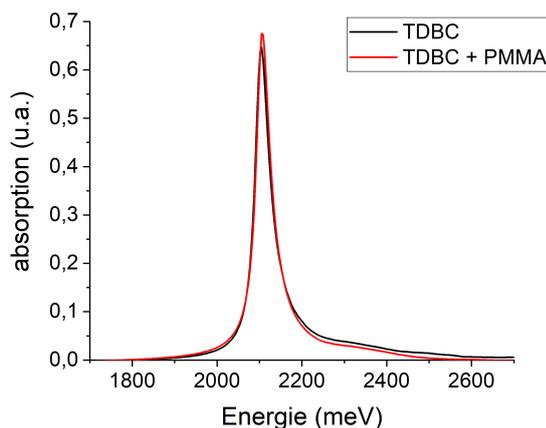


FIGURE 2.7 – Spectres des absorptions d’une couche mince de TDBC, déposée sur verre, (tracé en noir) avant et (tracé en rouge) après dépôt du PMMA par SPIN.

Nous pouvons voir sur la figure 2.7 que les absorptions avant et après dépôt du PMMA sont identiques. Ainsi la couche de PMMA n’a pas d’incidence sur l’absorption de la couche de TDBC. Par contre cela ajoute une épaisseur physique à l’empilement. Comme nous le verrons plus tard (partie 2.3.1) cela a une influence sur le comportement dispersif des couches. Ainsi nous préférons déposer des couches minces de PMMA, de l’ordre de 5 à 10 nm, pour ne pas faire d’empilements trop épais.

d) Empilement de couches

Nous allons maintenant nous intéresser à l’élaboration et à l’absorption de l’empilement complet. L’objectif est de vérifier si les absorptions des J-agrégats sont similaires. Sur un substrat en verre une couche d’argent est déposée. Ensuite une couche d’accroche de PDAC est déposée avant le dépôt du premier J-agrégat, le TDBC. Ensuite la couche protectrice de PMMA est déposée avant le dépôt du second J-agrégat, le S2278. Sur la figure 2.8 est présenté le schéma de l’empilement de deux couches de J-agrégat. Il sera notre empilement référence pour ce chapitre.

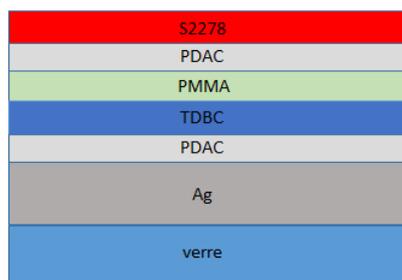


FIGURE 2.8 – Schéma de l’empilement référence avec une couche de PMMA entre les deux couches de J-agrégats

Voici un récapitulatif des étapes pour le dépôt de chaque couche de l'empilement :

- Nettoyage du substrat en verre
- Dépôt d'une couche d'argent de 45 nm environ, par évaporation ou pulvérisation (partie 2.1.1).
- Premier bain de PDAC (partie 2.1.2)
- Dépôt de la première couche de J-agrégat pur, le TDBC, par SPIN (partie 2.1.2)
- Dépôt par SPIN d'une couche de PMMA (présente partie)
- Deuxième bain de PDAC (partie 2.1.2)
- Dépôt de la deuxième couche de J-agrégat pur, le S2278, par SPIN (partie 2.1.2)

Sur la figure 2.9 est présentée l'absorption de l'empilement des deux couches de J-agrégats déposé sur verre.

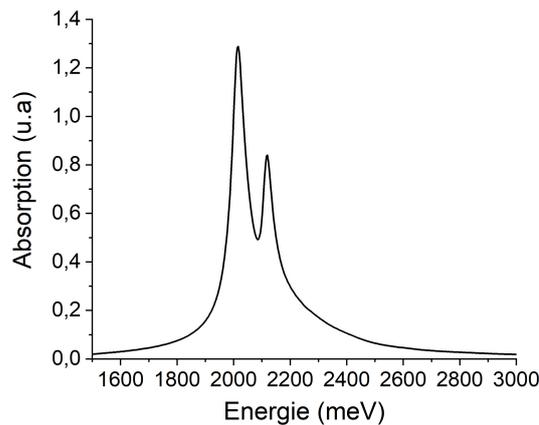


FIGURE 2.9 – Spectre d'absorption d'un empilement de deux couches de J-agrégats déposées par SPIN, représenté à la figure 2.8.

Dans ce cas l'absorption du TDBC est à 2120 meV et celle du S2278 à 2016 meV. L'écart entre les deux absorptions est de 105 meV ce qui reste dans le même ordre de grandeur que ce qui a été mesuré précédemment avec les colorants seuls (écart de 109 meV entre les deux absorptions). De plus les absorptions sont du même ordre de grandeur en intensité, ce qui permettra de plus facilement les comparer lors de la caractérisation du transfert d'énergie (partie 2.4).

2.2 Montage de microscopie par modes de fuite

Cette partie est consacrée à la présentation du montage optique que nous avons utilisé dans cette thèse pour l'analyse du mode plasmon : la microscopie par modes de fuite (montage de microscopie "leakage"). De plus, cette méthode permet de mesurer les relations de dispersion des plasmons. Le nom vient du fait que le mode plasmon de surface "fuit" dans un objectif de microscope à travers une couche métallique. La lumière résultante est collectée dans une voie de détection après l'objectif. Avant de présenter en détails le montage, nous nous proposons d'introduire le principe physique de l'imagerie de Fourier, utilisée pour ce montage.

En effet il sera possible soit de réaliser une image direct de la surface de l'échantillon, soit de faire une image du plan de Fourier qui permettra de remonter à la dispersion des modes plasmons.

2.2.1 Principe et imagerie de Fourier

Nous utilisons un objectif à immersion à huile et à grande ouverture numérique pour ce montage. La méthode est similaire au prisme, comme discuté au premier chapitre partie 1.1.2. Pour rappel la détection d'un plasmon demande d'aller au delà du cône de lumière. Ainsi nous utilisons un objectif à immersion Nikon CFI Apo TIRF 60XC Oil avec une ouverture numérique de 1.49. L'indice optique de l'huile est $n_h = 1.515$. La microscopie "leakage" permet d'imager la surface de l'échantillon et cela sur de très petites régions (de l'ordre de $25 * 25 \mu m^2$).

Le plan de Fourier correspond au plan focal image de l'objectif de microscope. La distribution angulaire entre l'échantillon et le plan de Fourier est représentée sur la figure 2.10.

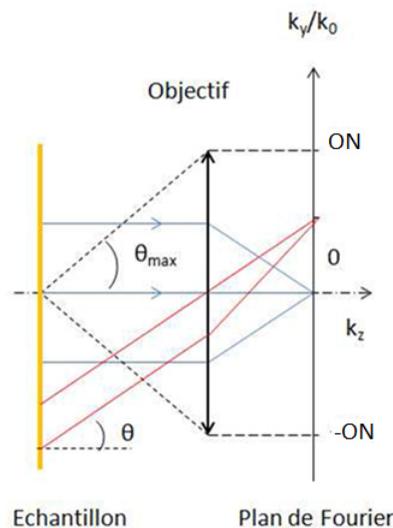


FIGURE 2.10 – Distribution angulaire entre l'échantillon et le plan de Fourier [44].

Les rayons sortant avec le même angle θ de l'échantillon, se retrouvent au même point dans le plan de Fourier. Ainsi l'image du plan de Fourier représente la répartition angulaire de l'émission, mais l'information spatiale est perdue.

Dans le cas du plasmon, l'angle θ est lié au vecteur d'onde par la relation d'accord de phase 1.32 : $k_{SP} = \frac{2\pi}{\lambda} n_{Prisme} \sin(\theta)$, que nous avons vu dans le précédent chapitre à la partie 1.1.2.

Les plasmons peuvent se propager dans toutes les directions du plan de la surface métallique. Ceci induit un cône de rayons d'un angle θ avec la normale au plan de l'échantillon. Les rayons d'un même cône se retrouvent sur une même circonférence dans le plan de Fourier, comme cela est représenté sur la figure 2.11.

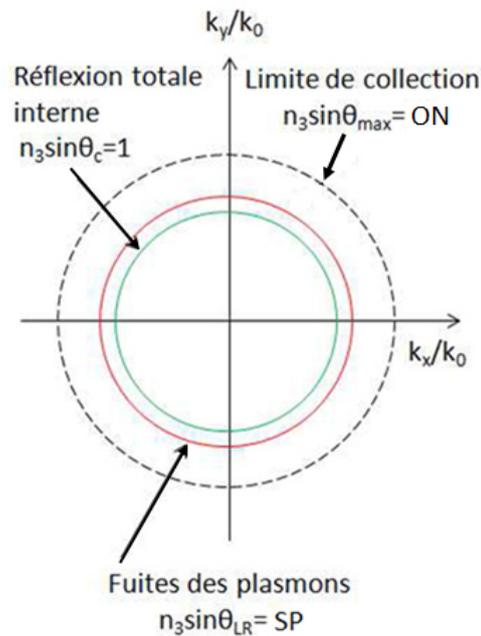


FIGURE 2.11 – Schéma et quelques circonférences usuelles du plan de Fourier [44].

Sur le schéma 2.11 sont représentées, en Ouverture Numérique (ON), la réflexion totale $ON = 1$, la limite d'ouverture numérique de l'objectif $ON = 1.49$ et les fuites plasmoniques SP situées juste au-dessus de $ON = 1$ pour un plasmon se propageant sur une couche de métal. Ainsi les rayons se retrouvant sur la même circonférence, cône avec l'angle θ identique, ont un même vecteur d'onde et une même énergie.

Après ce préambule sur l'optique de Fourier, nous allons décrire les différentes parties du montage optique "leakage". Nous verrons, dans l'ordre, la voie de détection, la configuration pour la réflectométrie, comment les images de dispersion sont obtenues et la configuration en luminescence du montage.

2.2.2 Ligne de détection en imagerie directe

Sur la figure 2.12 est présenté le schéma de la voie de détection.

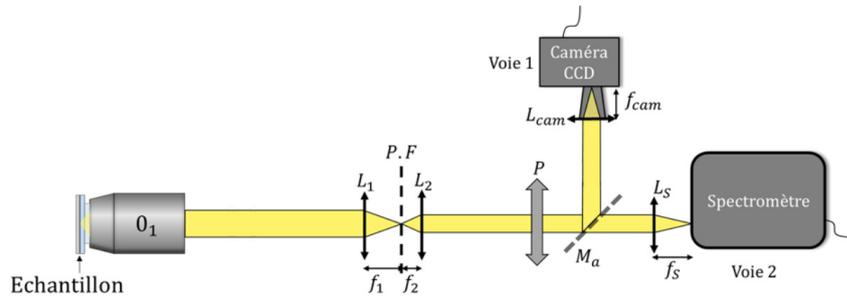


FIGURE 2.12 – Schéma de la voie de détection en imagerie directe [19].

La voie commence par l'objectif de microscope à immersion O_1 , sus-mentionné dans le chapitre 1 à la partie 1.1.2. A la suite de l'objectif un système afocal (L_1/L_2) permet d'avoir une image intermédiaire du plan de Fourier facilement accessible pour toutes manipulations de filtrage. De plus un polariseur P est placé sur la ligne de détection pour filtrer les polarisations TM (partie 1.1.2 du chapitre 1).

Le montage comporte deux détecteurs. Une caméra CCD (Charge-Coupled Device) qui acquiert des images du plan de Fourier ou direct. Le deuxième détecteur est un spectromètre couplé à une caméra CCD qui permet d'obtenir des images ou spectres dispersés en longueur d'onde. Un miroir amovible M_a permet de passer d'un détecteur à l'autre. La caméra CCD, est une caméra Nikon Digital Sight 2MBWc monochromatique, de 12 bits et avec une taille de $1600 * 1200$ pixels. Elle est refroidie par effet Peltier à une température de $20^\circ C$ en dessous de la température ambiante. De plus une lentille L_{cam} de 10 cm de focale est montée sur la caméra pour imager les objets sur le détecteur.

Le spectromètre, de marque Andor, Shamrock 303i a deux réseaux de diffraction, un à 600 et le deuxième à 1200 traits/mm. Les réseaux vont disperser en longueur d'onde le signal d'entrée sur le capteur CCD d'une caméra Andor Newton DU920. Cette dernière est refroidie par effet thermoélectrique à $-100^\circ C$ et le capteur a une taille de $1024 * 256$ pixels. Une lentille L_s de focale à 20 cm est positionnée devant le spectromètre pour imager les objets sur la fente du spectromètre. Ainsi nous obtenons une image de la surface de l'échantillon soit sur la caméra, soit à l'entrée du spectromètre. Il sera possible de se repérer sur la surface de l'échantillon, grâce à la caméra, ou mesurer des absorptions ou émissions au spectromètre.

2.2.3 Configuration pour la réflectométrie

La configuration du montage pour la réflectométrie va permettre d'imager facilement le plan de Fourier pour observer les relations de dispersion expérimentales notamment. Sur la figure 2.13 le schéma du montage en configuration pour la réflectométrie est présenté.

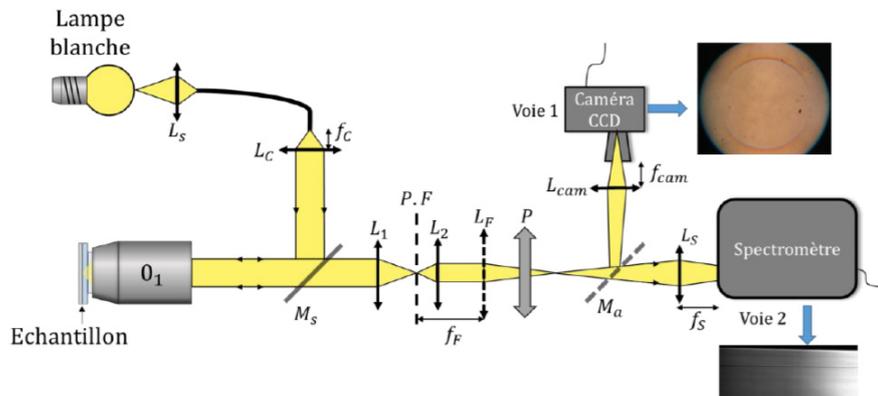


FIGURE 2.13 – Schéma du montage "leakage" pour la réflectométrie [19].

Une lentille de Fourier L_F est ajoutée, par rapport au montage précédent en imagerie directe (figure 2.12), pour obtenir l'image de Fourier sur les deux détecteurs. La lentille de Fourier, de focale 20 cm, est placée de telle manière que son foyer objet coïncide avec le plan de Fourier intermédiaire créé par le système afocal (L_1/L_2). Ainsi il est possible d'observer le plan de Fourier sur la caméra CCD. Sur la figure 2.14 sont présentées les images du plan de Fourier de la réflexion d'une surface d'argent de 40 nm et de la réflexion totale du verre.

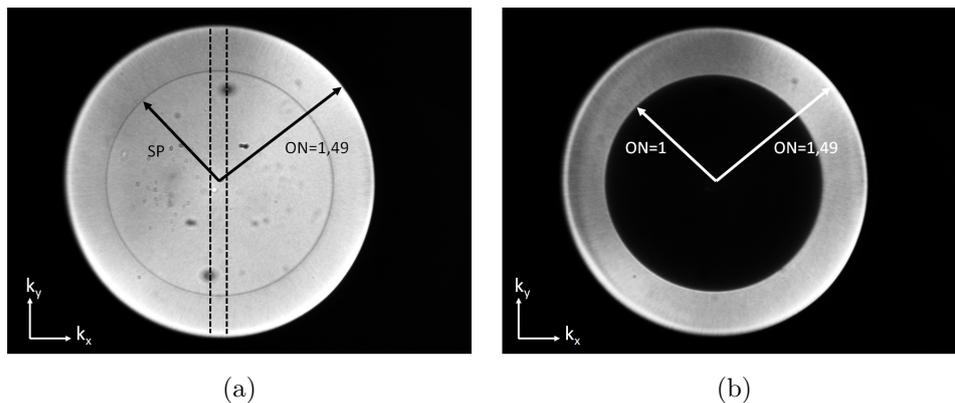


FIGURE 2.14 – (a) Images du plan de Fourier de la réflexion sur Ag avec les limites d'ouvertures numériques usuelles. Les pointillés noirs correspondent à l'ouverture des fentes du spectromètre. (b) Images du plan de Fourier de la réflexion sur verre avec les limites d'ouvertures numériques usuelles.

Reprenons les notations de la figure 2.11. Sur la figure 2.14.(a) nous observons la limite de collection de l'objectif correspondant à une ouverture numérique $ON=1.49$ et le couplage de la lumière au mode plasmon (flèche SP). Sur la figure 2.14.(b) nous observons la limite de collection de l'objectif et la réflexion totale interne à $ON=1$. Ainsi chaque point correspond à l'angle spécifique avec lequel les rayons lumineux quittent l'échantillon. Plus nous nous éloignons du centre vers l'extérieur du disque, plus l'angle collecté correspondant est grand. Le centre du plan de Fourier correspond à une réflexion perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Nous pouvons relier l'Ouverture Numérique ON au vecteur d'onde par la relation $k = \frac{2\pi}{\lambda} ON$.

2.2.4 Relation de dispersion expérimentale

Maintenant nous allons voir comment nous obtenons les relations de dispersion expérimentales. Sur les images de la figure 2.14 le plan de Fourier est à deux dimensions (k_x, k_y) . Pour obtenir une résolution spectrale, le plan de Fourier est imagé sur la fente d'entrée du spectromètre, c'est-à-dire que la fente sélectionne une tranche verticale du plan de Fourier, comme représenté sur les figures 2.14.(a) et figure 2.15.(a). A la sortie du spectromètre, la ligne sélectionnée par la fente est dispersée en longueur d'onde par un réseau. Ainsi nous obtenons une image avec les longueurs d'onde λ sur l'axe horizontal et $\sin(\theta_y)$ sur l'axe vertical (figure 2.15.(b)).

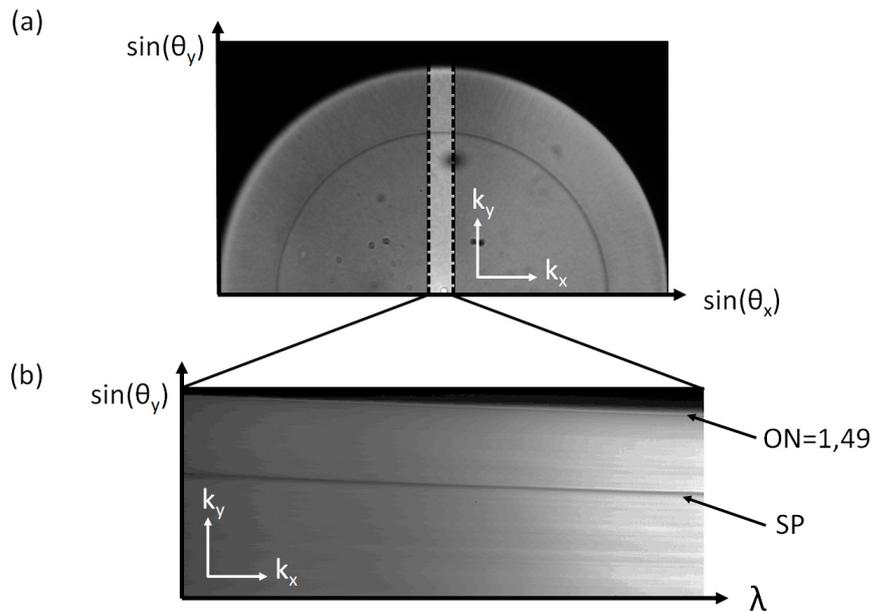


FIGURE 2.15 – Principe de l'imagerie spectroscopique de Fourier utilisée sur le montage.
 (a) L'image du plan de Fourier de la réflexion d'une couche d'argent.
 (b) L'image en dispersion de la même couche d'argent.

Sur l'image de la figure 2.15.(a), nous pouvons reconnaître la moitié du plan de Fourier présenté à la figure 2.14. Cette sélection du plan de Fourier permet de gagner en résolution sans perdre d'information, puisque le plan de Fourier est symétrique. Sur l'image en dispersion, figure 2.15.(b), la zone claire correspond à la lumière réfléchiée par l'échantillon, elle est délimitée en haut par la limite d'ouverture numérique de l'objectif ($ON=1.49$). Le plasmon de surface correspond à la ligne sombre résultant du couplage entre la lumière et le plasmon (SP). Quand ce couplage ne se produit pas, la réflexion est maximale. Les Ouvertures Numériques $ON=1$ et $ON=1.49$, sur l'image 2.14.(b), servent à la calibration des images de dispersion, pour attribuer une ouverture numérique à chaque point en pixel.

Pour le traitement des images, certaines sont converties numériquement pour avoir la dispersion en fonction du vecteur d'onde $k = \frac{2\pi}{\lambda} ON$ (μm^{-1}). Les longueurs d'onde λ (nm) sont converties en énergie E (meV). L'image de réflectométrie en $E(k)$ d'une couche d'argent de 40 nm d'épaisseur est présentée sur la figure 2.16.

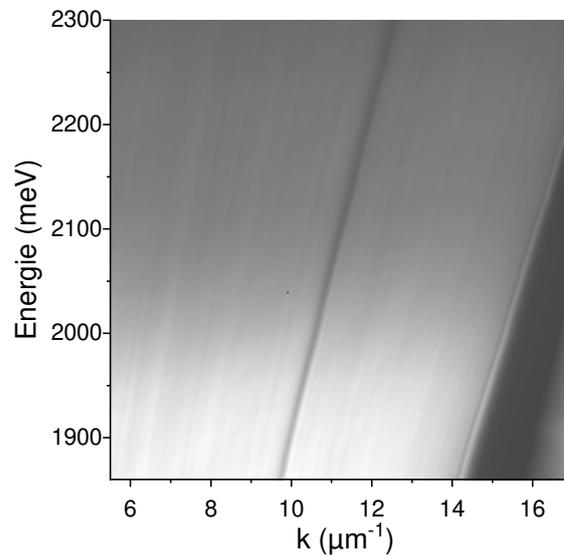


FIGURE 2.16 – Image de réflectométrie d'une couche d'argent de 40 nm d'épaisseur

Ici seul un morceau de la relation de dispersion totale (voir figure 1.4) est présenté, soit de 1850 à 2330 meV. Maintenant que nous venons de voir comment sont obtenues et traitées les images en réflexion, passons aux images en luminescence obtenues avec la configuration en luminescence du montage.

2.2.5 Configuration en luminescence

Pour collecter la luminescence de l'échantillon, ce dernier est excité par une source laser à plus haute énergie par rapport à celle d'émission des colorants étudiés. Ainsi l'émission, de plus faible énergie que celle de l'absorption, est recueillie. Sur la figure 2.17 est présenté le schéma du montage optique dans sa configuration en luminescence.

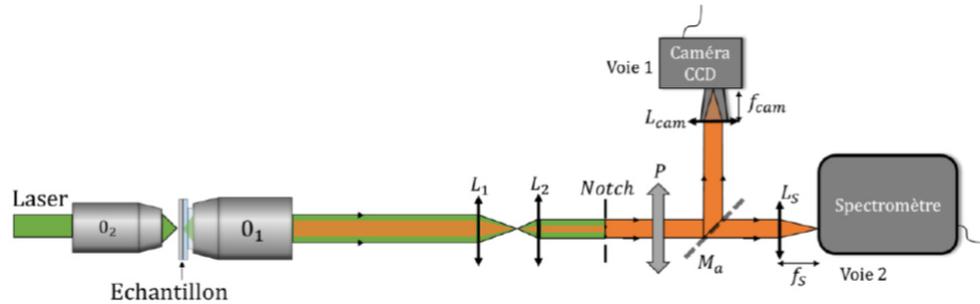


FIGURE 2.17 – Schéma du montage "leakage" en configuration luminescence. [19].

Le laser est introduit dans l'objectif O_2 et il provient d'une diode laser verte à 532 nm. Un filtre Notch à 532 nm est placé sur la ligne de détection pour filtrer le laser d'excitation et ne laisser passer que la luminescence, évitant que le spectromètre soit ébloui. Tout comme les mesures en réflexion les mesures en luminescence peuvent être faites avec la caméra CCD ou le spectromètre. Comme pour la réflectométrie, des images directes ou en plan de Fourier de la luminescence peuvent être réalisées. Les images directes permettent d'avoir des informations spatiales sur l'émission et les images en plan de Fourier fournissent la dispersion de la luminescence.

2.3 Mise en évidence du couplage fort dans des systèmes colorants et plasmon

Cette partie est consacrée à l'étude du régime de couplage fort quand le plasmon est en interaction avec un ou deux J-agrégats. Avant de s'intéresser au système complet de l'empilement, nous avons caractérisé le plasmon sur l'argent et le couplage fort avec une seule couche de J-agrégat. A partir des relations de dispersions de chacun nous pouvons obtenir les caractéristiques des systèmes étudiés : énergie de résonance et énergie de Rabi.

2.3.1 Plasmon sur Argent

Dans cette partie nous allons traiter la dispersion du plasmon sur argent. Nous la comparerons aux simulations des matrices de transfert avec différentes épaisseurs de diélectrique (partie 1.6.2.b) de l'annexe du premier chapitre). Sur la figure 2.18.(a) est présentée la réflectométrie du plasmon se propageant à la surface d'une couche d'argent de 40 nm. Une coupe en intensité de l'image a été faite à 2100 meV (tracé rouge).

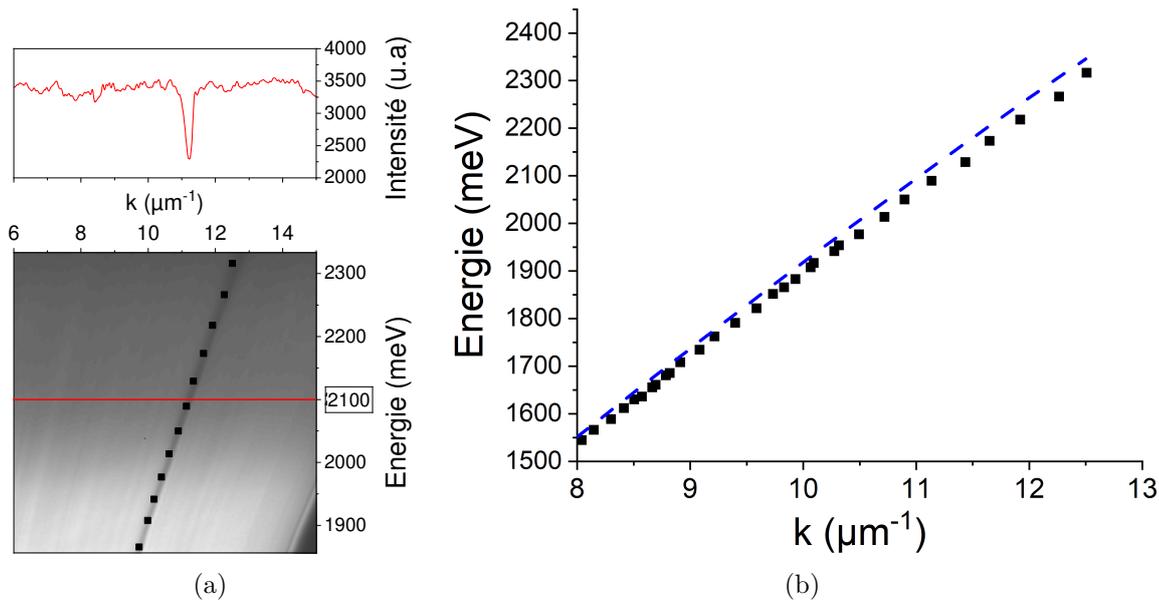


FIGURE 2.18 – (a) Réflectométrie d’une couche d’argent de 40 nm. Le spectre en rouge est la coupe en intensité à 2100 meV. (b) Relations de dispersion en $E(k)$: les points noirs ont été relevés manuellement sur la dispersion de l’image (a) et le trait en pointillés bleus correspond à la relation de dispersion simulée du plasmon.

Nous voyons une relation de dispersion du plasmon quasiment rectiligne et assez fine. La largeur de raie, mesurée sur la coupe à 2100 meV sur l’image de réflectométrie (figure 2.18.(a) et tracée en rouge), est de $\Delta k = 0.23 \mu\text{m}^{-1}$. Sur la figure 2.18.(b) sont présentées les données expérimentales (points noirs), relevées manuellement sur la dispersion figure 2.18.(a), où l’énergie E en meV est exprimée en fonction du vecteur d’onde k en μm^{-1} . Le trait en pointillé bleu sur la figure 2.18.(b) correspond à la relation de dispersion simulée du plasmon se propageant sur une couche d’argent épaisse de 40 nm. Les données expérimentales correspondent bien à la simulation, sauf aux grands vecteurs d’onde où les deux divergent, probablement dû à une description incomplète de l’indice ou à une calibration en ON/pixel un peu erronée.

Pour mettre en évidence l’effet sur la relation de dispersion de l’ajout d’une épaisseur de diélectrique (avec un indice optique $n > 1$) nous avons comparé la relation simulée précédente, pour l’argent seul, avec celle où une couche de matériau non actif a été rajoutée sur la couche d’argent. La couche de matériau non actif a une force d’oscillateur f_{osci} nulle et fait 20 nm d’épaisseur. Les relations de dispersions simulées par matrice de transfert sont présentées sur la figure 2.19.

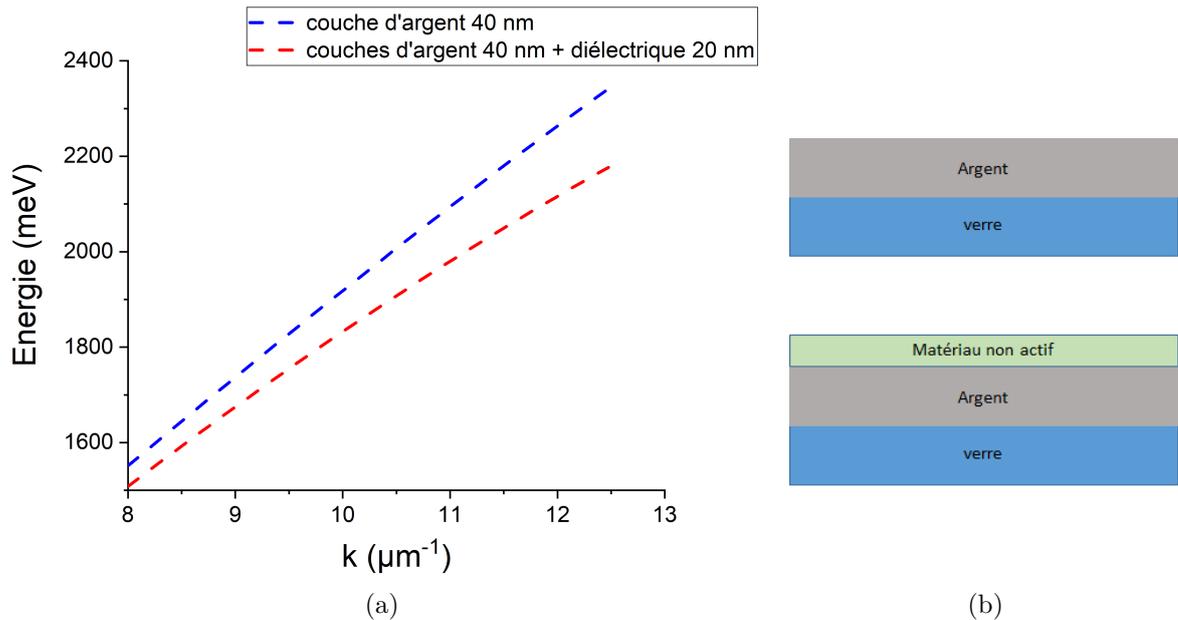


FIGURE 2.19 – (a) Simulations des relations de dispersion du plasmon sur une couche d'argent de 40 nm, tracé en bleu (identique à la figure 2.18.(b)) et sur une couche de matériau non-actif de 20 nm déposée sur une couche d'argent, tracé en rouge. (b) Schéma des couches d'argent seules et avec une épaisseur de matériau non actif dessus.

Sur la figure 2.19.(a) nous pouvons voir que la relation de dispersion simulée du plasmon se propageant à l'interface entre l'argent et la couche de diélectrique, se décale vers les grands vecteurs d'onde. De plus nous pouvons observer l'augmentation de la courbure de la relation dû au changement de l'indice effectif (illustrations dans la partie 1.6.2.b) de l'annexe du premier chapitre). Ainsi lorsque nous déposerons une couche mince de diélectrique, nous nous attendons à avoir un décalage vers les grands vecteurs d'onde de la relation de dispersion. La comparaison de la relation de dispersion expérimentale avec la relation simulée par les calculs de matrice de transfert permettra d'estimer quelques grandeurs caractéristiques, comme l'énergie de propagation du plasmon $E_{plasmon}(k)$ et l'épaisseur de la couche.

2.3.2 Interaction plasmon/TDBC et plasmon/S2278

Maintenant observons les relations de dispersion du plasmon se propageant dans une seule couche de J-agrégat. Pour ce faire, nous allons déposer une couche de J-agrégat par SPIN sur la surface métallique et utiliser le montage optique "leakage" pour observer la réflectométrie.

Sur la figure 2.20.(b) est présentée l'image de réflectométrie d'une couche de TDBC déposée sur un film d'argent.

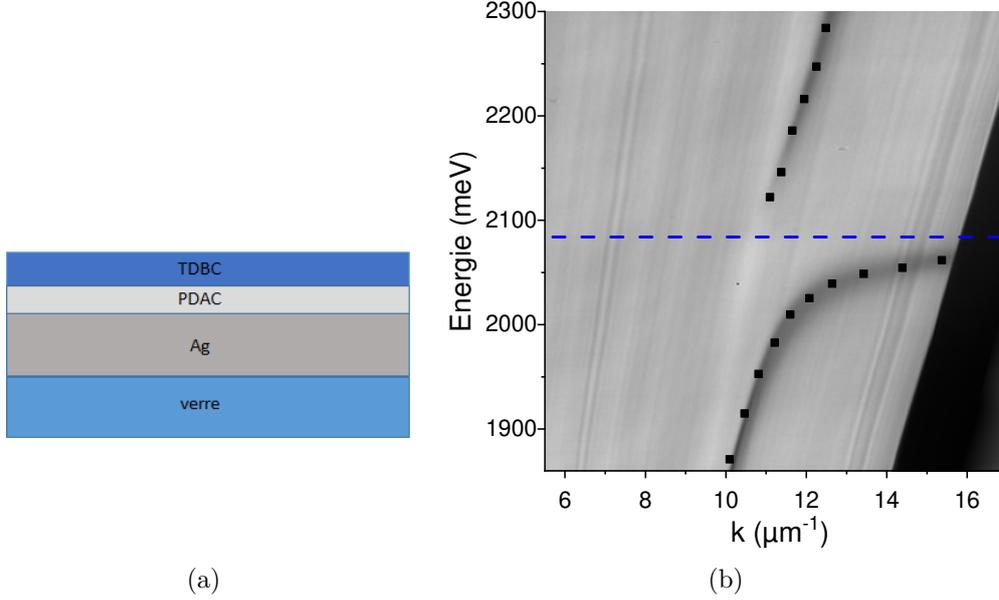


FIGURE 2.20 – (a) Schéma d'une couche de TDBC déposée sur une surface d'argent. (b) Image de réflectométrie d'une couche de TDBC. Le trait pointillés bleus correspond à l'énergie de l'exciton du TDBC.

Nous observons un anti-croisement centré à 2084 meV, correspondant à l'énergie d'absorption du TDBC. Nous avons création de deux nouveaux états hybrides, le polariton haut et le polariton bas. Les deux sont un mélange de l'exciton, ici celui du TDBC, avec le plasmon. Les caractéristiques typiques du couplage fort entre une couche de J-agrégat et le mode plasmon sont retrouvées.

Nous avons comparé les résultats expérimentaux avec les calculs de simulation. Pour cela nous avons utilisé l'Hamiltonien suivant :

$$\begin{pmatrix} E_{plasmon}(k) & \frac{\hbar\Omega_R}{2} \\ \frac{\hbar\Omega_R}{2} & E_{J-agrégat}(k) \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

L'Hamiltonien de l'équation 2.1, va permettre de calculer les relations de dispersion simulées des polaritons.

Mais avant, il faut déterminer $E_{plasmon}(k)$. Pour cela nous nous mettons loin de la résonance, où le plasmon n'interagit pas avec l'exciton. Nous allons venir ajuster la dispersion expérimentale, grâce aux calculs des matrices de transfert, en faisant varier l'indice effectif de la couche de diélectrique, qui est lié à l'épaisseur. Ainsi nous déterminons l'énergie du plasmon $E_{plasmon}(k)$ pour la couche, correspondant au tracé en pointillés vert sur la figure 2.21.

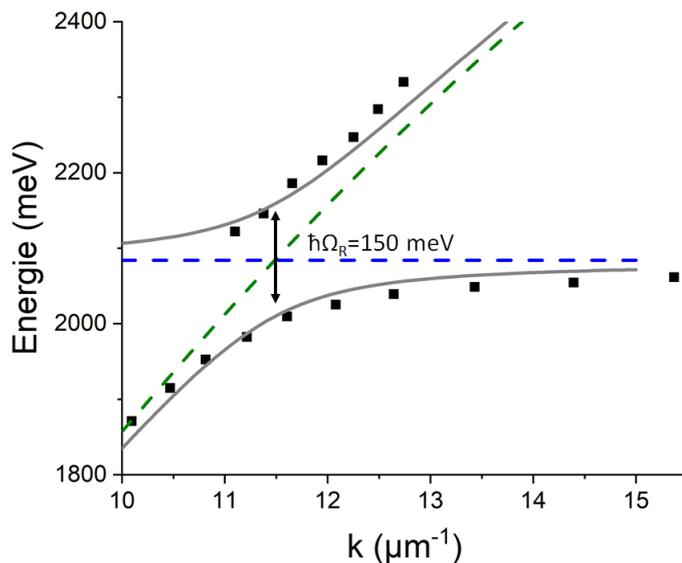


FIGURE 2.21 – Relations de dispersion en $E(k)$, avec les points noirs correspondant à ceux relevés manuellement sur la figure 2.20.(b). Le tracé en trait pointillé vert correspond à la dispersion simulée du plasmon à l'interface métal/diélectrique inactif. Le trait en pointillés bleus correspond à l'énergie de l'exciton du TDBC. Les traits pleins gris correspondent à la dispersion simulée du plasmon se propageant dans la couche de TDBC déposée.

Le trait en pointillés bleus sur la figure 2.21 correspond à l'énergie de l'exciton du TDBC, à 2084 meV. Après résolution de l'Hamiltonien de l'équation 2.1 nous pouvons tracer les relations de dispersion correspondant aux traits pleins gris sur la figure 2.21. Comme nous pouvons l'observer la relation de dispersion simulée correspond aux données expérimentales (croix noires) relevées sur la figure 2.20.(b). L'énergie de Rabi, minimum d'écart en énergie à la résonance, vaut 150 meV et l'épaisseur de la couche de TDBC a été estimée, par les calculs de matrice de transfert, à 15 nm.

Nous allons passer à l'interaction entre le mode plasmon et le deuxième J-agrégat : le S2278. Quand nous changeons de J-agrégat, l'énergie d'absorption change et l'anti-croisement se décale en énergie. Sur la figure 2.22.(a) est présentée la réflectivité d'une couche de S2278 déposée sur de l'argent.

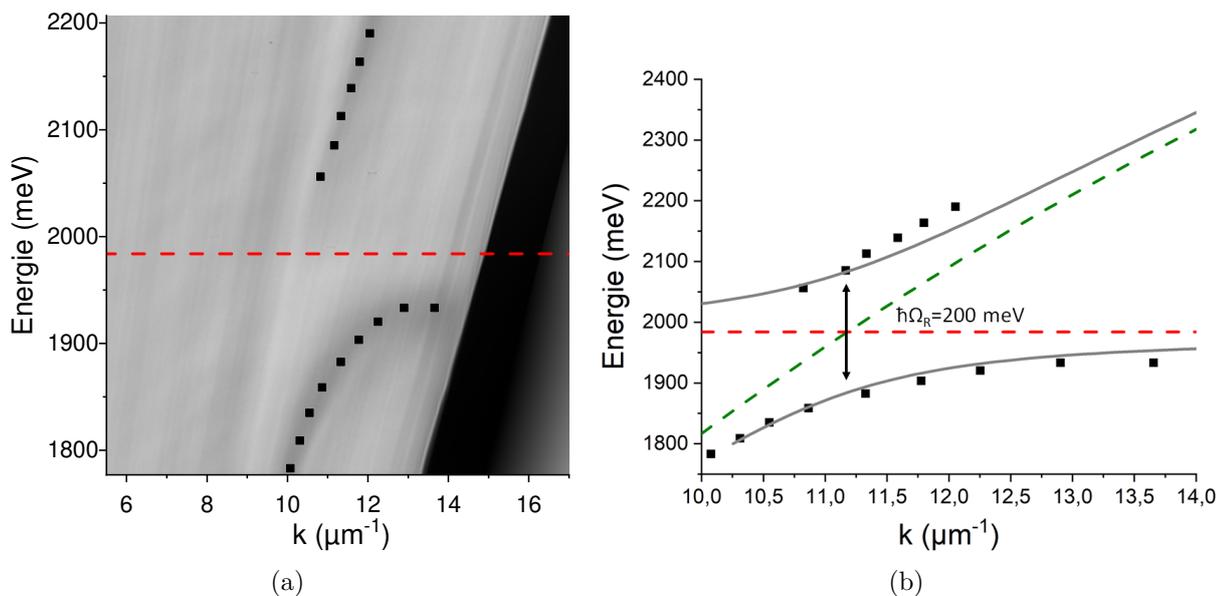


FIGURE 2.22 – (a) Image de réflectivité d'une couche de S2278 déposée sur de l'argent. Le trait pointillés rouge correspond à l'énergie de l'exciton du S2278. (b) Relation de dispersion en $E(k)$, avec les points noirs correspondant à ceux relevés manuellement sur la figure (a). Le tracé en trait pointillé vert correspond à la dispersion simulée du plasmon à l'interface métal/diélectrique inactif. Le trait en pointillés rouge correspond à l'énergie de l'exciton du S2278. Les traits pleins gris correspondent à la dispersion simulée du plasmon se propageant dans la couche de S2278 déposée.

L'anti-croisement est centré à 1984 meV. Ainsi l'anticroisement s'est décalé en énergie, preuve que le matériau déposé a changé. Comme précédemment nous comparons les données expérimentales avec le calcul des oscillateurs couplés. Ainsi nous déterminons d'abord l'énergie du plasmon $E_{plasmon}(k)$ loin de la résonance, grâce aux calculs de matrice de transfert. Elle est tracée en pointillés verts sur la figure 2.22 et correspond à une couche de diélectrique d'épaisseur de 23 nm. Enfin nous calculons les relations de dispersion à partir de l'Hamiltonien 2.1 avec l'énergie du S2278 (1984 meV), tracé en pointillés rouges sur la figure 2.22. Après calculs la relation de dispersion simulée, résultante de l'interaction entre le plasmon et le J-agrégat, est tracée en traits pleins gris. La simulation concorde avec les données expérimentales (points noirs) relevées manuellement sur l'image 2.22.(a) et nous mesurons une énergie de Rabi à 200 meV.

Ainsi nous avons pu mesurer les énergies de Rabi associées à chaque J-agrégat. Passons maintenant à l'étude du couplage fort dans un système formé de deux couches de J-agrégats superposées sur une surface d'argent.

2.3.3 Interaction plasmon/TDBC/S2278

Maintenant que nous avons vu l'interaction entre le plasmon et une seule couche de J-agrégat, nous allons décrire le couplage fort avec deux couches minces de J-agrégats empilées, comme sur la figure 2.23.(b). Précédemment nous avons caractérisé les dispersions dues à l'interaction entre le mode plasmon et une couche mince de J-agrégat. Ainsi, pour chaque J-agrégat, nous avons pu mesurer l'énergie de Rabi correspondante : 150 meV pour le TDBC et 200 meV pour le S2278. Pour un couplage fort efficace entre les deux J-agrégats et le mode plasmon, une approche intuitive suppose que l'écart entre les énergies d'absorption des deux J-agrégats soient inférieurs aux énergies de Rabi mesurées ci-dessus. Précédemment, à la figure 2.9 nous avons mesuré un écart entre les deux énergies d'absorption de 105 meV, ce qui est inférieur aux énergies de Rabi précédemment mesurées. Ceci va donc favoriser le couplage fort. Nous devrions observer, avec un tel empilement déposé sur argent, un double anticroisement comme décrit en cavité par D. G. Lidzey et al [45] et avec des plasmons de surface par J. M. Benoit et al [11]. Sur la figure 2.23 est présentée l'image de réflectométrie d'un empilement, avec le S2278 déposé sur le TDBC.

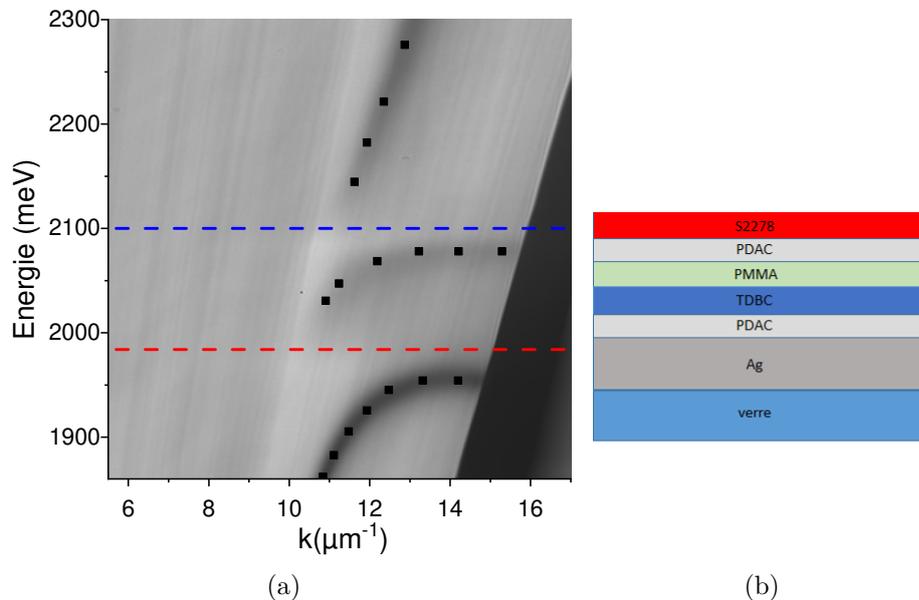


FIGURE 2.23 – (a) Image de réflectométrie d'un empilement de deux couches de J-agrégats déposées sur argent, S2278 sur TDBC. (b) Schéma de l'empilement étudié.

Sur cette relation de dispersion nous observons trois branches. Elles sont associées à trois nouveaux états, trois polaritons : de haute (HP), milieu (MP) et basse (LP) énergie. nous voyons un double anti-croisement positionné à 2100 et 1984 meV, énergies qui correspondent respectivement aux absorptions du TDBC et du S2278 et matérialisé respectivement par les traits en pointillés bleu et rouge sur la figure 2.23.(a).

Pour quantifier l'hybridation entre les deux J-agrégats nous avons comparé les données expérimentales au calcul des oscillateurs couplés. Pour cela nous avons diagonalisé l'Hamiltonien suivant :

$$\begin{pmatrix} E_{plasmon}(k) & \frac{\hbar\Omega_{R,S2278}}{2} & \frac{\hbar\Omega_{R,TDBC}}{2} \\ \frac{\hbar\Omega_{R,S2278}}{2} & E_{S2278}(k) & 0 \\ \frac{\hbar\Omega_{R,TDBC}}{2} & 0 & E_{TDBC}(k) \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Avec $\frac{\hbar\Omega_{R,i}}{2}$ les constantes de couplage correspondant au J-agrégat noté i . Comme précédemment $E_{plasmon}(k)$ est obtenu loin de la résonance grâce au calculs des matrices de transfert et nous avons une estimation de l'épaisseur à 22 nm de l'empilement total des couches organiques. Ainsi les vecteurs d'onde calculés ont été tracés et nous avons pu comparer la dispersion simulée aux données expérimentales. Sur la figure 2.24 est présentée la relation de dispersion simulée de l'empilement. Les croix noires correspondent aux points de la figure 2.23.(a).

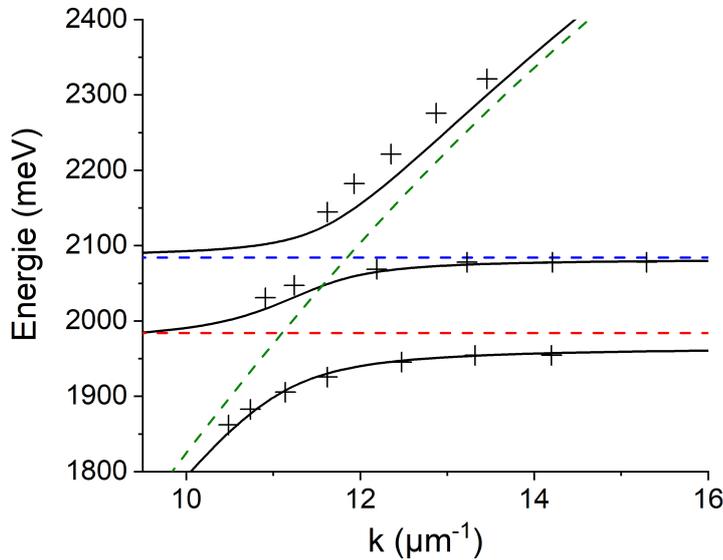


FIGURE 2.24 – Simulation de la relation de dispersion pour l'empilement, les croix noires correspondent aux points expérimentaux de la figure 2.23.(a). En pointillés colorés la dispersion des états de bases : en vert le plasmon, en rouge l'exciton du S2278 et en bleu l'exciton du TDBC.

Nous pouvons observer que la simulation est en adéquation avec les données expérimentales, les croix noires. Nous pouvons remarquer que lorsque le plasmon (en trait pointillé vert) croise les énergies des excitons (du TDBC en trait pointillé bleu et du S2278 en trait pointillé rouge), par définition cela correspond aux résonances du système. A ces positions nous mesurons les minimums d'écart en énergie entre les polaritons, les énergies de Rabi. Elles sont à 90 meV entre le polariton haut et le polariton du milieu et à 130 meV entre le polariton du milieu et celui du bas.

Comme nous l'avons précédemment vu dans le premier chapitre partie 1.3.2, les nouveaux états d'énergies créés sont des mélanges des états propres : les deux excitons des J-agrégats et le plasmon. Nous avons pour chaque polariton P_i :

$$|P_i\rangle = \alpha_1|Plasmon\rangle + \alpha_2|S2278\rangle + \alpha_3|TDBC\rangle \quad (2.3)$$

Ainsi il est possible d'exprimer les poids, les coefficients de Hopfield α_i de chaque état propre pour chaque polariton en fonction du vecteur d'onde k . Sur la figure 2.25 sont présentés les tracés des coefficients de Hopfield pour le polariton du milieu MP (a) celui du haut UP (b) et celui du bas LP (c) en fonction du vecteur d'onde k .

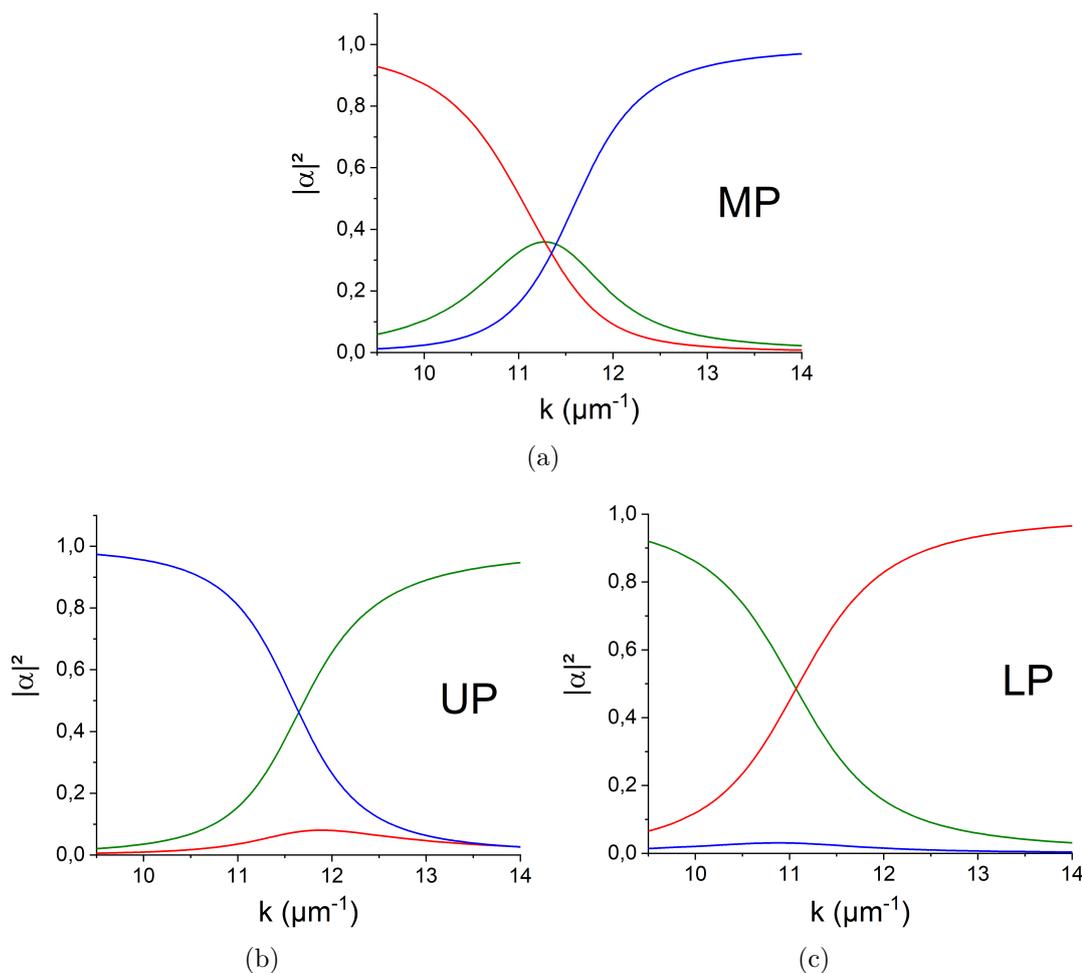


FIGURE 2.25 – Tracé des coefficients de Hopfield en fonction du vecteur d'onde k : (a) pour le polariton du milieu MP (b) pour celui du haut UP et (c) celui du bas LP. En vert le coefficient correspondant au plasmon, en rouge à l'exciton du S2278 et en bleu à l'exciton du TDBC.

Nous pouvons décrire l'évolution des poids des états propres pour chaque polariton, comme ceci :

- Polariton du milieu : principalement de l'exciton du S2278 aux petits vecteurs d'onde, puis mélange de S2278, TDBC et plasmon à égal poids (32%) à la résonance ($11.3 \mu\text{m}^{-1}$) et enfin principalement de l'exciton du TDBC aux grands vecteurs d'onde.
- Polariton haut : principalement de l'exciton du TDBC aux petits vecteurs d'onde puis plasmon aux grands vecteurs d'onde. La résonance se situe à $11.7 \mu\text{m}^{-1}$ et il y a une petite contribution du S2278 à hauteur de 12%.
- Polariton bas : principalement du plasmon aux petits vecteurs d'onde et de l'exciton du S2278 aux grands vecteurs d'onde. La résonance se situe à $11 \mu\text{m}^{-1}$ et il y a une petite contribution du TDBC à hauteur de 3%.

Le fait que nous observons un mélange des trois états de base avec des poids identiques (32%) dans le polariton du milieu (MP) prouve que nous avons hybridation du système. Cela est essentiel pour le transfert d'énergie en couplage fort.

2.4 Mesures de luminescence

Cette partie est consacrée aux mesures en luminescence pour caractériser le transfert d'énergie. Pour rappel le transfert d'énergie en couplage fort entre deux colorants, se fait du colorant de plus haute énergie à celui de plus basse énergie (partie 1.4). Par des mesures temporelles il a été démontré qu'il est nécessaire d'hybrider les deux J-agrégats et le mode plasmon ensemble pour avoir un transfert d'énergie efficace [9]. Ainsi, en nous appuyant, sur ces résultats nous cherchons à observer le transfert d'énergie d'un J-agrégat à l'autre.

Les luminescences se font sur le montage optique "leakage", avec une diode laser à 532 nm (partie 2.2.5). Les spectres présentés dans cette section correspondent au même empilement, dont la relation de dispersion a été présentée à la figure 2.23.(a). Sur la figure 2.26, positionnée à la page suivante, est présentée l'image de la luminescence pour l'empilement (figure 2.23.(b)) déposé sur l'argent.

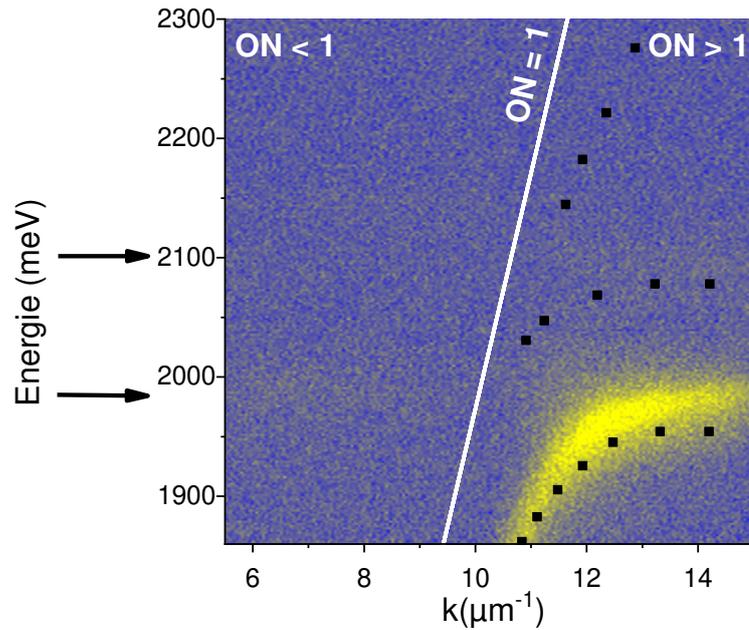


FIGURE 2.26 – Images de l'émission en luminescence de l'empilement. Le trait blanc correspond à la position à $ON=1$. Les points noirs correspondent aux points relevés manuellement sur la figure 2.23.(a). Les flèches noires indiquent la position de l'émission des excitons ($ON<1$).

Nous voyons apparaître majoritairement l'émission du polariton de basse énergie. De plus nous distinguons les excitons sans dispersion (leurs positions sont indiquées par les flèches noires sur la figure 2.26). Les points noirs, les points relevés sur la figure 2.23 en réflectométrie, ont été placés figure 2.26 pour les comparer avec la position en énergie de la luminescence du polariton bas. Nous observons que les deux positions du polariton bas, en réflectométrie et en luminescence, concordent. Maintenant nous allons prouver que le transfert d'énergie est attribuable au couplage fort et le quantifier.

Pour cela nous avons séparé les contributions à l'émission sur l'argent en deux : les états cohérents et les états incohérents. Cette différenciation de l'émission en luminescence a été décrite à la partie 1.3.4 du chapitre 1. Ainsi nous avons séparé en deux l'émission autour du trait blanc de la figure 2.26 correspondant à $ON=1$. Les états cohérents sont les états couplés aux plasmons (les polaritons) et apparaissent à $ON>1$. Pour avoir une référence du rapport d'émission des deux J-agrégats nous exploiterons les états incohérents. Il s'agit de l'émission des états localisés non couplés au plasmon, sans dispersion [31]. Ils apparaissent à $ON<1$ et leurs positions sont indiquées par les flèches noires sur la figure 2.26.

Nous avons intégré l'émission dans les deux précédentes zones : $ON < 1$ pour les états incohérents et $ON > 1$ pour les états cohérents. Ainsi nous obtenons deux spectres présentés sur la figure 2.27.

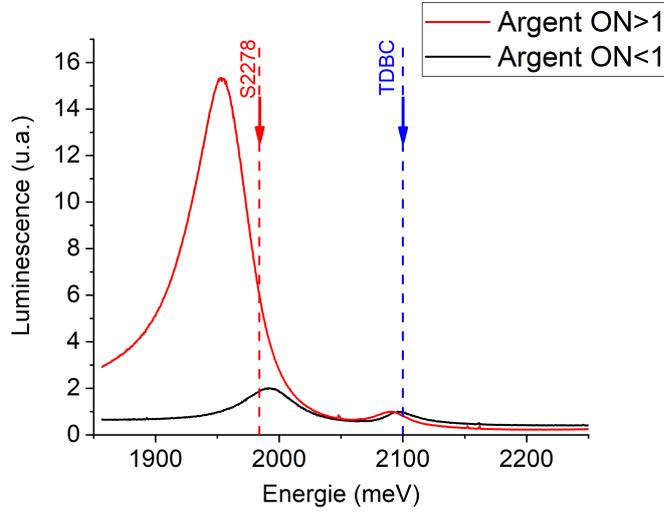


FIGURE 2.27 – Spectres d'émission des états $ON > 1$ (en rouge) et $ON < 1$ (en noir) de l'empilement total déposé sur argent. Les traits colorés en pointillés correspondent aux énergies des excitons : bleu pour celui du TDBC et rouge pour celui du S2278.

Sur le spectre de l'émission des polaritons (tracé en rouge) nous observons deux bosses proches des énergies des excitons (traits colorés en pointillés). Son maximum est positionné vers l'énergie de l'exciton du S2278. Sur le spectre des états incohérents (tracé en noir) nous observons aussi deux bosses proches des énergies des excitons (traits colorés en pointillés). Les deux spectres sont normalisés sur le maximum de l'énergie du TDBC. Ainsi, si il y a transfert d'énergie, le maximum du pic des états polaritons cohérents, positionné à l'énergie correspondante au S2278, sera supérieur au pic des états incohérents.

Sur la figure 2.27 nous observons un grand écart du maximum, positionné à l'énergie du S2278, entre les états polaritons et incohérents. Il y a un transfert d'énergie en couplage fort. Pour quantifier le transfert d'énergie nous utilisons le rapport calculé selon l'équation $r = \frac{I_{max,S2278}}{I_{max,TDBC}}$. Ainsi pour les états cohérents et incohérents nous trouvons respectivement les rapports $r_{coh} = 15.3$ et $r_{incoh} = 2$. Ainsi le facteur du transfert d'énergie est estimé à $\frac{r_{coh}}{r_{incoh}} = 7.7$. Nous pouvons conclure que nous observons un transfert d'énergie par couplage fort d'un facteur huit environ, dans ce cas précis.

Un autre point de comparaison possible est le comportement du même empilement sur verre. Les spectres d'émissions des zones $ON>1$ et $ON<1$ sont présentés sur la figure 2.28.

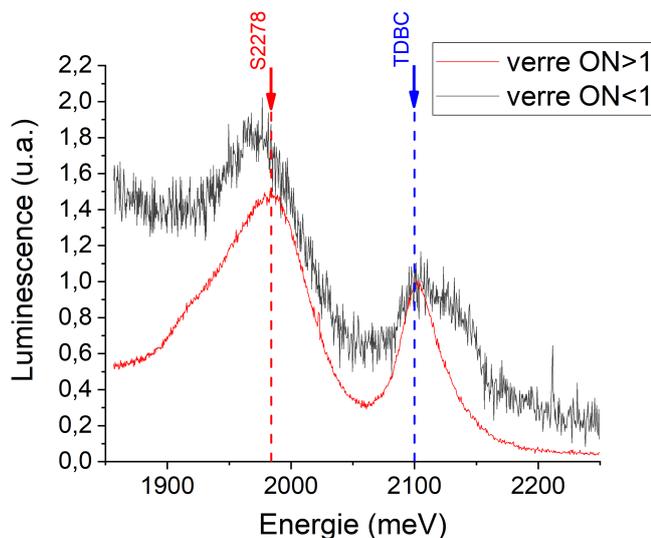


FIGURE 2.28 – Spectres en luminescence des états $ON>1$ (en rouge) et $ON<1$ (en noir) de l'empilement total déposé sur verre. Les traits colorés en pointillés correspondent aux énergies des excitons : bleu pour celui du TDBC et rouge pour celui du S2278.

Les deux spectres sont toujours normalisés sur le maximum de l'énergie du TDBC. Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.28 les deux spectres sont similaires et ont environ la même hauteur, malgré le bruit qui est assez présent sur le spectre de l'intégration à $ON<1$. Les spectres ont deux bosses positionnées aux énergies des excitons. Comme précédemment nous calculons les ratios et pour les deux zones nous avons : $r_{ON<1} = 1.5$ et $r_{ON>1} = 1.8$. Les deux rapports sont équivalents et proche du ratio des états incohérents sur argent $r_{incoh} = 2$. Donc notre méthode de quantification est validée et nous avons bien un transfert d'énergie en couplage fort sur argent.

Nous arrivons à faire du couplage fort entre deux J-aggrégats superposés en couche mince. Nous avons pu quantifier le transfert d'énergie localement mais il s'est avéré que nous rencontrons des soucis d'homogénéité, de non-reproductibilité stable des empilements. Les problèmes de non-reproductibilité et les méthodes utilisées pour essayer de remédier à cela ne sont pas exposés dans ce manuscrit, car ils n'ont abouti à aucun résultat concluant.

2.5 Conclusion sur le couplage fort dans les couches minces et empilements de J-agrégats

Nous avons vus les méthodes d'élaboration et les caractéristiques des couches de J-agrégats, dans un premier temps. Ensuite nous sommes passé à l'élaboration des empilements de couches minces de J-agrégats. Par la suite nous avons utilisé le montage optique "leakage" pour étudier les couches minces et l'empilement. Ainsi nous avons observé et pu caractériser le couplage fort de deux J-agrégats en couches superposées avec le plasmon. De plus nous avons caractérisé un transfert d'énergie en couplage fort entre les deux J-agrégats grâce aux mesures en luminescences, malgré des problèmes de reproductibilité de nos échantillons.

Ainsi cette étude de caractérisation du transfert d'énergie en couplage fort entre deux J-agrégats vient en amont d'une seconde étude pour caractériser le transfert d'énergie en couplage fort avec les deux J-agrégats latéralement séparés. Nous avons voulu d'abord travailler sur ce cas "simple" en couche pleine avant d'utiliser la cohérence spatiale du couplage fort pour les échantillons avec les J-agrégats spatialement séparés.

2.6 Annexe

Protocoles de SPIN

Concernant la préparation des solutions de J-agrégats purs : conditionnés en poudre ils sont mélangés à de l'eau déionisée pour obtenir une solution aqueuse à 4 mM en concentration. La solution de PMMA dans le toluène est à 5% en concentration molaire.

Voici la recette la plus utilisée pour le dépôt d'une couche de matériau organique, épaisse d'une vingtaine de nanomètres : 300 μ l seront déposés sur le substrat, suivi d'une phase d'accélération de quelques secondes pour atteindre $\omega = 2000\text{tr}/\text{min}$, enfin la rotation reste à vitesse constante $\omega = 2000 - 2500\text{tr}/\text{min}$ pendant 1 min pour terminer le dépôt.

Couplage fort entre deux J-agrégats séparés spatialement

Ce chapitre est consacré au couplage fort entre deux J-agrégats latéralement séparés de plusieurs micromètres. Ici la cohérence spatiale des polaritons, décrite dans le premier chapitre partie 1.3.4.(b), est utilisée pour que leur extension se fasse entre les deux J-agrégats [6]. Ainsi le système se comporte comme une métasurface, phénomène décrit à la partie 1.3.4.(c) du premier chapitre. Ensuite, à partir de ce couplage fort, il sera possible de caractériser le transfert d'énergie entre les deux J-agrégats. Ce transfert d'énergie à grande distance peut avoir des applications pour les lasers polaritoniques [46] [47], mais aussi en réactivité chimique [48].

Dans ce chapitre nous nous concentrerons, dans un premier temps, sur la nouvelle méthode développée pour l'élaboration de ces couches structurées complexes : le double micro-tamponnage. Ensuite nous nous pencherons sur les mesures en dispersion pour l'observation du couplage fort. Enfin nous finirons par les mesures en luminescence pour la caractérisation du transfert d'énergie.

3.1 Le double micro-tamponnage

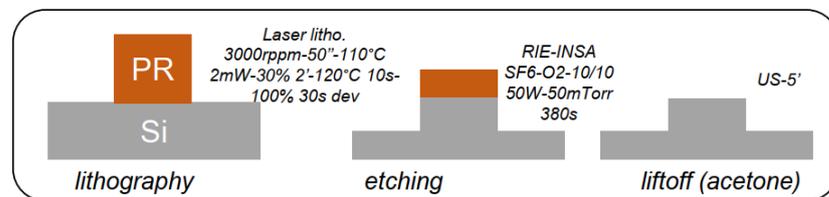
Cette section est consacrée à l'élaboration des couches structurées de J-aggrégats. La méthode d'élaboration utilisée est le double micro-tamponnage : la juxtaposition de deux couches structurées complémentaires. Cette nouvelle méthode a été développée par S.Minot et al [49]. Au final, nous obtenons des zones où les couches déposées recouvrent presque entièrement le substrat et avec deux colorants séparés de quelques micromètres. Dans un premier temps nous nous pencherons sur le simple micro-tamponnage pour ensuite passer au double micro-tamponnage.

3.1.1 Principe du micro-tamponnage

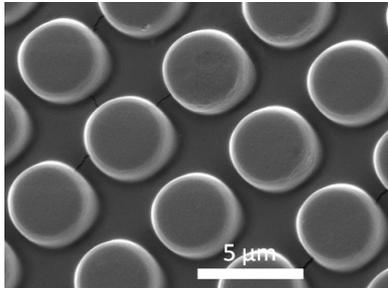
Dans cette partie nous allons discuter de la technique de micro-tamponnage [41]. Elle consiste à déposer des couches de colorant, obtenues par la technique de Layer by Layer (LbL), sur un tampon micro-structuré avant de transférer ces couches de colorant sur un substrat en verre ou une surface métallique. Dans un premier temps nous développerons la fabrication des tampons avant de passer à la création de couches de colorants sur les tampons. Nous finirons par le transfert permettant d'obtenir une couche structurée sur un substrat ou une couche métallique.

a) Fabrication des masques et tampons

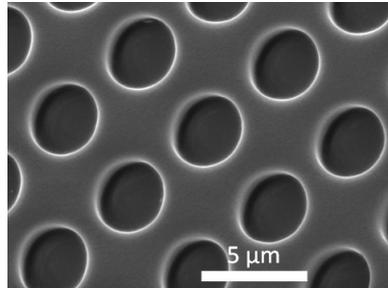
Cette partie est consacrée à la fabrication des tampons. Des substrats microstructurés de silicium, appelés masters, sont utilisés pour fabriquer les tampons. C'est sur ces masters que la structure de la couche finale va être gravée après une étape de lithographie laser (μ PG 101 Micro Pattern Generator ; Heidelberg Instruments). Sur la figure 3.1.(a) est présenté le schéma du protocole de la lithographie.



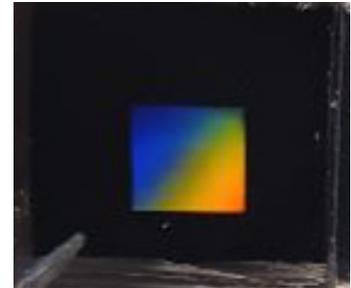
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE 3.1 – (a) Schéma du processus de fabrication des masters en silicium. Les paramètres techniques de chaque étape sont en annotation (A.Gassenq). Les images MEB des tampons (b) d'un réseaux de disques et (c) d'une couche perforée. (d) Photographie d'un tampon de PDMS.

Dans un premier temps, sur un substrat de silicium, une résine photo-sensible est déposée puis micro-structurée par lithographie laser. Ensuite l'ensemble est gravé (par RIE SF6-O2) pour éliminer une épaisseur de silicium là où ce dernier n'a pas été protégé par la résine. Enfin la plaque est plongée dans l'acétone pour enlever le surplus de résine.

Passons maintenant à la fabrication des tampons de Polydiméthylsiloxane (PDMS) [50]. Le PDMS est appliquée sur le master en silicium micro-structuré (contre-moulage). Après polymérisation le tampon est décollé avec le motif du master imprimé en négatif à sa surface. Nous utiliserons deux types de tampons : un réseau de disques et une couche perforée régulièrement. Sur les figures 3.1.(b) et .(c) sont présentées, respectivement, les images MEB des tampons de PDMS d'un réseau de disques et d'une couche perforée périodiquement. Nous pourrions remarquer la qualité des tampons de PDMS. Sur l'image de microscopie optique de la figure 3.1.(d) nous voyons bien la diffraction du réseau, ce qui prouve la qualité du tampon. Nous allons pouvoir passer à l'étape de dépôt des couches de colorants obtenue par la technique de Layer by Layer (LbL).

b) Dépôt sur tampon, Layer by Layer

Le Layer by layer (LbL) consiste à déposer successivement plusieurs couches de colorant sur un substrat, ici un tampon de PDMS. La technique utilisée pour le dépôt est le spin-coating (SPIN), décrite dans le précédent chapitre partie 2.1.2. L'ensemble des couches superposées est appelé Poly Electrolyte Multi-layers (PEMs) [51] [52] et il est schématisé sur la figure 3.2.(a).

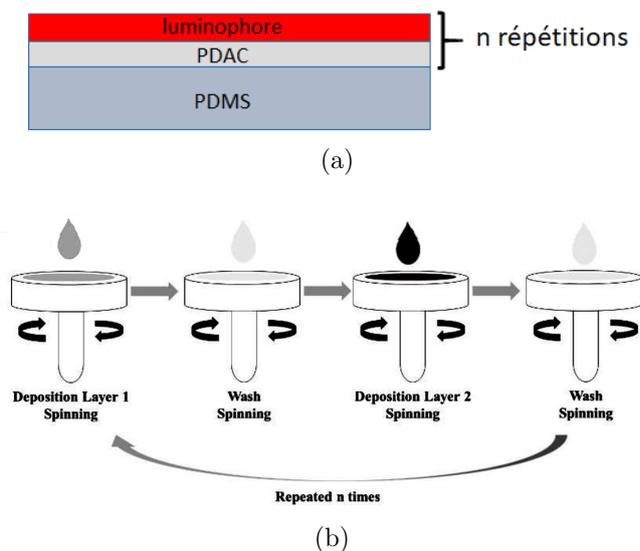


FIGURE 3.2 – (a) Schéma d'un empilement Poly Electrolyte Multi-layers (PEMs). (b) Processus de LbL avec dépôt des couches par spin [53].

Le PEMs consiste à empiler n fois un couple de couches, appelé bicouche, de charges opposées. Une bicouche est constituée d'une couche de PDAC (chargée +) et d'une deuxième de colorant (chargée -). Les solutions aqueuses de colorants et de PDAC sont préparées respectivement à des concentrations de 4 mM et 1% en volume. De plus, avant le dépôt sur le tampon de PDMS, ce dernier est fonctionnalisé par des thiols acide pour permettre un bon mouillage et une formation homogènes des couches de PEMs sur le tampon.

Sur la figure 3.2.(b) est schématisé le protocole LbL par SPIN du dépôt d'un empilement PEMs. Un premier SPIN de PDAC est fait avant un premier rinçage à l'eau déminéralisée, par SPIN aussi. Ensuite c'est le dépôt par SPIN de la couche de colorant avant un second rinçage à l'eau déminéralisée par SPIN. Avant chaque SPIN la solution est laissée pendant un temps précis, en fonction de l'épaisseur voulue des couches. Ces quatre étapes sont répétées n fois. Pour nos échantillons structurés, c'est environ dix bicouches, soit dix répétitions qui ont été réalisées pour chaque PEM.

c) Transfert par lithographie douce

Il ne reste plus qu'à transférer l'empilement PEMs sur le substrat. Dans un premier temps le substrat est préalablement nettoyé puis fonctionnalisé par des silanes pour maximiser l'adhérence de la couche métallique déposée par pulvérisation cathodique [41] (partie 2.1.1). Ensuite le substrat est fonctionnalisé par une couche de PDAC à sa surface pour permettre une meilleure accroche lors du transfert. Le schéma du processus de transfert est présenté à la figure 3.3.(a).

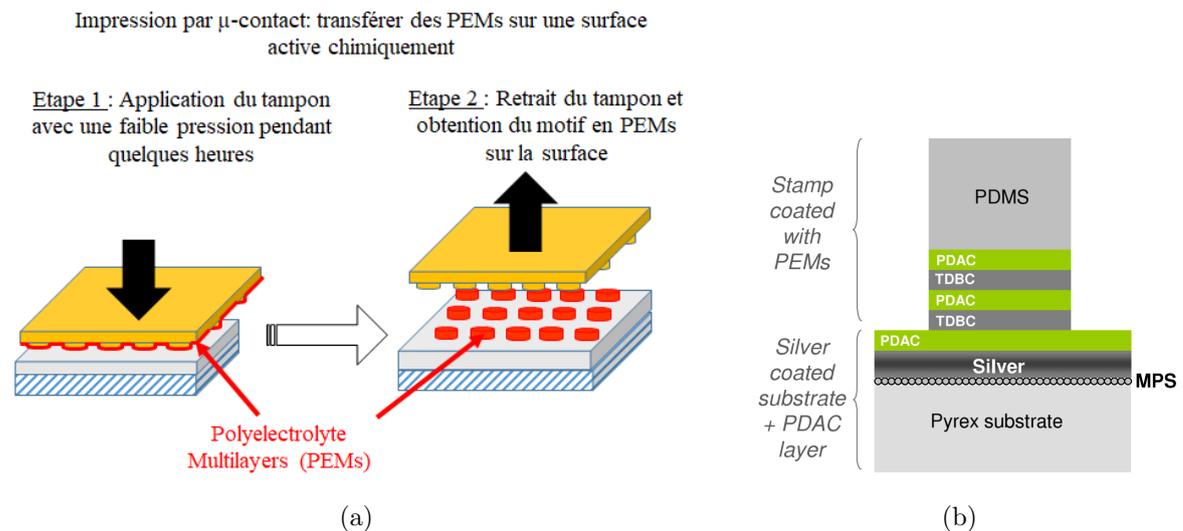


FIGURE 3.3 – (a) Schéma du processus de transfert des PEMs sur le substrat métallisé. (b) Schéma du PEMs pendant le transfert [41].

Le tampon de PDMS avec l'empilement PEMs est appliqué pendant quelques heures avec une pression dessus, avant d'être retiré à la main. Sur la figure 3.3.(b) est présenté un schéma d'une PEMs pendant le transfert. Nous distinguons le tampon de PDMS où a été déposé l'empilement PEMs et la couche d'argent déposée sur un substrat en verre et avec une couche de PDAC. Lors du retrait les interactions ioniques fortes, entre la PEMs et le PDAC sur la couche d'argent, permettent le transfert de l'empilement sur la couche métallique. Face à cela, les interactions de Van der Waals, entre le tampon de PDMS et la PEMs, sont plus faibles que les interactions ioniques et vont céder.

Ainsi la couche structurée est transférée sur le substrat. Sur la figure 3.4 sont présentées les images AFM de couches structurées de colorant en réseaux de disques et en couche régulièrement perforée.

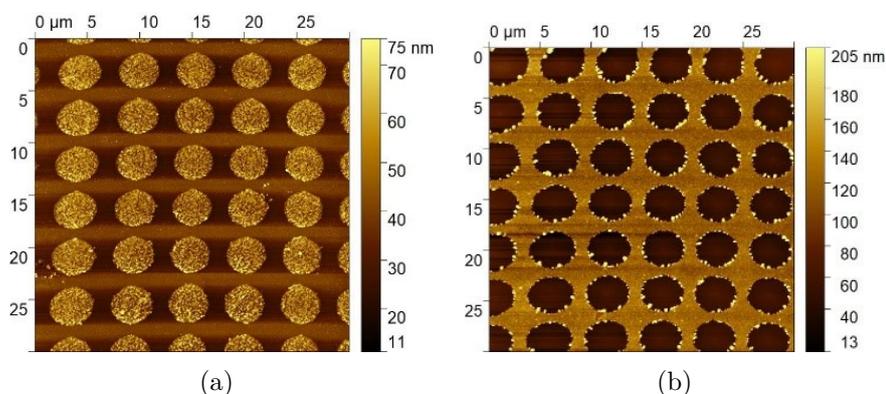


FIGURE 3.4 – Images AFM de couches transférées (a) d'un réseau de disques et (b) d'une couche régulièrement perforée.

En comparant avec les images MEB des tampons (figures 3.1.(b) et .(c)), les dimensions et formes sont conservées. Ceci valide la méthode de fabrication par micro-tamponnage.

3.1.2 Le double micro-tamponnage

Nous venons de voir le simple micro-tamponnage, nous allons passer au double micro-tamponnage, c'est à dire aux transferts successifs de deux couches structurées identiques ou complémentaires. Dans un premier temps l'échantillon sera défini (formes, dimensions) avant de passer au protocole de fabrication. Dans le cadre de l'ANR Plashybrid j'ai participé à quelques élaborations de ces échantillons en me rendant à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA).

a) Définition des échantillons

Dans un premier temps nous allons définir les colorants utilisés et ensuite la forme et les dimensions de l'échantillon final.

Les J-agrégats Les colorants utilisés sont des J-agrégats cyanines. Ce sont les mêmes utilisés dans le chapitre précédent et décrits partie 2.1.3 : le TDBC et le S2278. Sur la figure 3.5 sont tracés les spectres d'émission et d'absorption des deux J-agrégats.

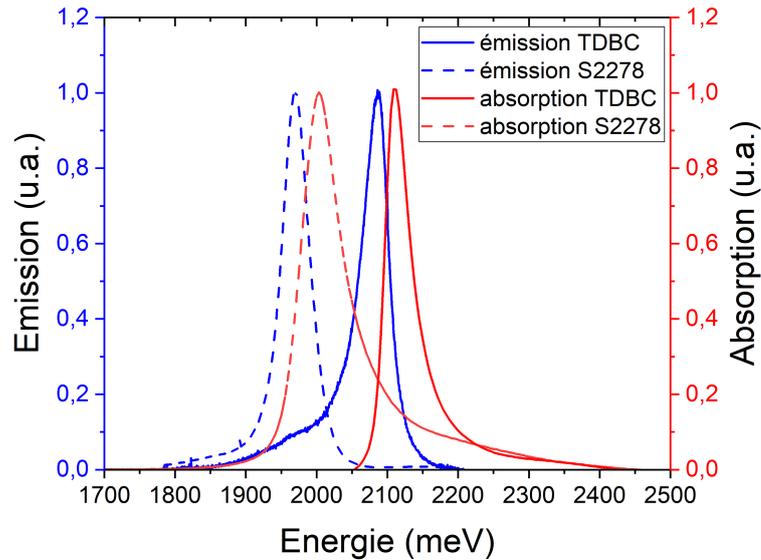


FIGURE 3.5 – Spectres d’émission (tracés en bleu) et d’absorption (tracé en rouge) du TDBC (traits pleins) et du S2278 (traits en pointillés).

Pour rappel les J-agrégats sont utilisés pour leur largeur spectrale fine et leur grande force d’oscillateur, favorisant le couplage fort. De plus ils ont déjà été utilisés dans un procédé de micro-tamponnage [41] [49]. A partir de la figure 3.5 nous pouvons ressortir les valeurs importantes suivantes :

- TDBC
 - Énergie et largeur d’émission : 2112 et 46 meV
 - Énergie et largeur d’absorption : 2086 et 46 meV
 - Écart en énergie entre émission et absorption : 26 meV
- S2278
 - Énergie et largeur d’émission : 1969 et 46 meV
 - Énergie et largeur d’absorption : 2003 et 73 meV
 - Écart en énergie entre émission et absorption : 34 meV

L’écart entre les absorptions des deux J-agrégats est de 105 meV. Nous allons maintenant passer à la forme et aux dimensions des échantillons.

Formes et dimensions de l’échantillon Le but est d’avoir un échantillon, avec deux couches structurées recouvrant presque intégralement la surface d’argent et avec les J-agrégats spatialement éloignés, de l’ordre du micromètre. Ainsi nous avons opté pour des structures identiques ou complémentaires. Dans un premier temps il s’agissait de deux réseaux de carrés aux périodes identiques et transférés successivement [49]. Sur la figure 3.6.(a) est schématisé la coïncidence de ce double réseaux de carrés.

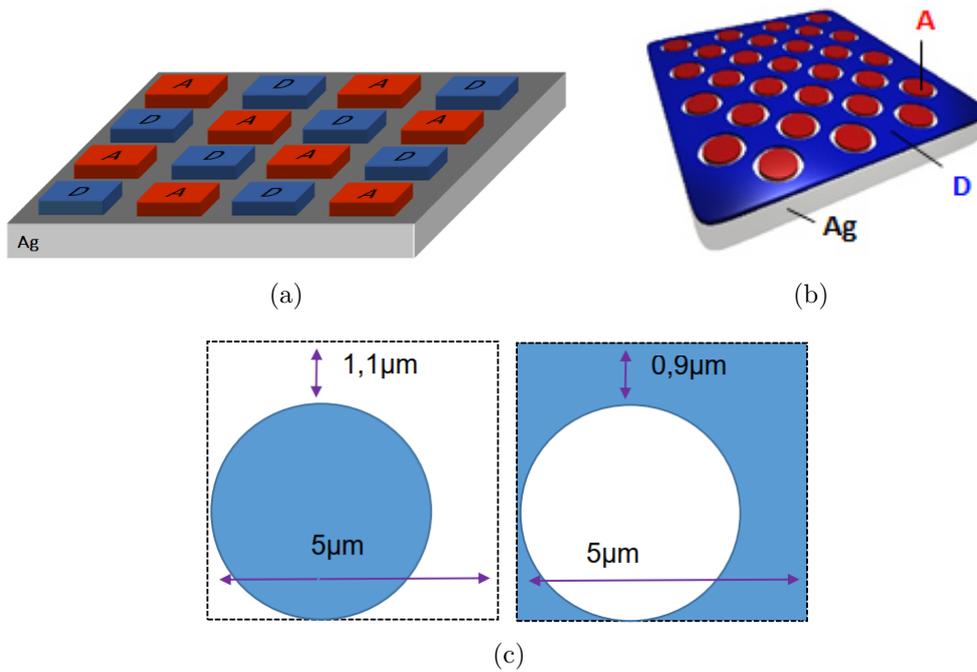


FIGURE 3.6 – Schémas de la coïncidence parfaite (a) entre deux réseaux de carrés et (b) entre un réseau de plots avec un réseau de trous. (c) Motifs unités et dimensions correspondantes, respectivement de gauche à droite, aux réseaux de disques et à la couche perforée.

Sur la figure 3.6.(a) nous pouvons voir, dans le cas de deux réseaux de carrés, que les deux J-agrégats (notés A et D sur la figure 3.6.(a)) sont séparés, mais que le recouvrement de la surface métallique est discontinu. Ainsi nous avons opté pour une configuration de deux couches structurées complémentaires, des disques coïncidant avec des trous, comme représenté sur la figure 3.6.(b). Cet échantillon est le fruit de deux transferts successifs d'un réseau de disques de S2278 (noté A sur la figure 3.6.(b)) puis d'une couche perforée régulièrement de TDBC (noté D sur la figure 3.6.(b)). Les deux réseaux ont une période identique d'une valeur de $5\mu\text{m}$. Le recouvrement de la surface métallique est presque total et homogène, comme l'atteste les dimensions des motifs unités présentés à la figure 3.6.(c). Quand les disques coïncident avec les trous nous avons une séparation d'une centaine de nanomètres entre les deux J-agrégats sur une période de $5\mu\text{m}$. De plus nous avons choisi un taux de recouvrement équivalent (50/50) entre les deux couches de J-agrégats, pour avoir des contributions égalitaires lors du couplage fort.

b) Déterminisme et Moiré

Nous venons de voir que l'échantillon fabriqué est constitué de deux couches structurées de J-agrégats différents, transférées successivement sur un substrat. Les couches sont des motifs complémentaires avec une période identique.

Si il y a un petit angle entre les deux réseaux transférés, un phénomène de Moiré est créé : correspondant à une alternance de franges claires et sombres, à un phénomène d'interférence spatiale. Ainsi nous avons des zones avec des configurations différentes entre les deux réseaux et nous en utiliserons deux principalement. Nous nommerons la figure d'interférence : un Moiré. Sur la figure 3.7.(a) est présentée une image de l'effet moiré pour la superposition d'un réseau de disques et d'une couche perforée, avec un petit angle entre les deux réseaux.

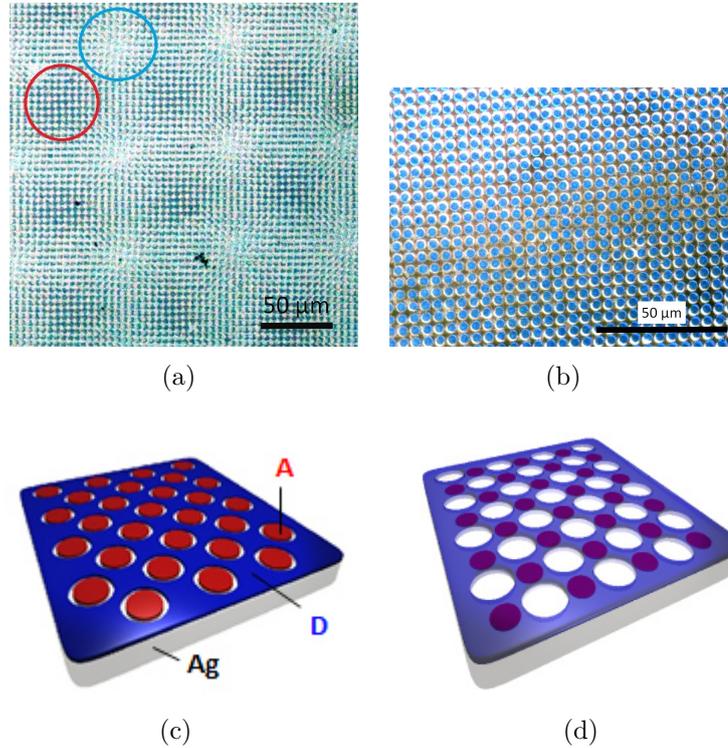


FIGURE 3.7 – (a) Photographie au microscope optique de l'effet Moiré d'une superposition d'un réseau de disques sur une couche perforée régulièrement. (b) Grossissement sur une région où les plots coïncident avec les trous (région encerclée en rouge sur la photographie (a)). Schéma des zones où les J-agrégats sont (c) séparés et (d) superposés.

Nous voyons une alternance de zones sombres et claires, où les disques sont dans les trous (encerclé en rouge et schéma sur la figure 3.7.(c)) ou sur la couche perforée (encerclé en bleu et schéma sur la figure 3.7.(d)). Plus l'angle est petit et plus les zones seront grandes. Ici l'angle fait environ 5° . Ainsi quand les disques sont parfaitement dans les trous la surface est presque totalement recouverte, comme nous pouvons le voir sur les figures 3.7.(b). De plus une séparation entre les deux réseaux est présente quand la coïncidence est parfaite, ce qui est illustré sur la figure 3.7.(c). Nous avons des zones d'intérêts où les structures sont séparées (figure 3.7.(c)) ou superposées (figure 3.7.(d)). Entre elles nous avons des zones intermédiaires que nous n'exploiterons pas.

Pour résumer, notre échantillon permet d'avoir des J-agrégats spatialement séparés et un recouvrement quasi total du substrat. De plus il est possible d'avoir deux zones de configurations différentes : une zone où les disques coïncident avec les trous, où les J-agrégats sont séparés (figure 3.7.(c)) et une zone où les disques sont en-dehors des trous, où les J-agrégats sont superposés (figure 3.7.(d)). En jouant avec l'angle, la taille des zones d'intérêts peut être maximisée permettant d'avoir des zones homogènes de tailles supérieures à la distance de propagation du plasmon et ainsi répondre aux conditions de métasurfaces (partie 1.3.4.(c)). Nous allons maintenant voir le protocole de fabrication de ces échantillons : le double micro-tamponnage.

c) Protocole du double micro-tamponnage

Cette méthode de double μ -tamponnage a été développée par S.Minot et al [49]. Dans notre cas la méthode utilise deux types de tampons : un réseau de disques et une couche perforée périodiquement. Comme nous l'avons vu précédemment ils vont servir à déposer successivement deux couches structurées de J-agrégats : un réseau de disques de S2278 puis une couche perforée de TDBC sur une surface métallique d'argent ou sur le substrat en verre directement. Le protocole du double micro-tamponnage est détaillé sur la figure 3.8.

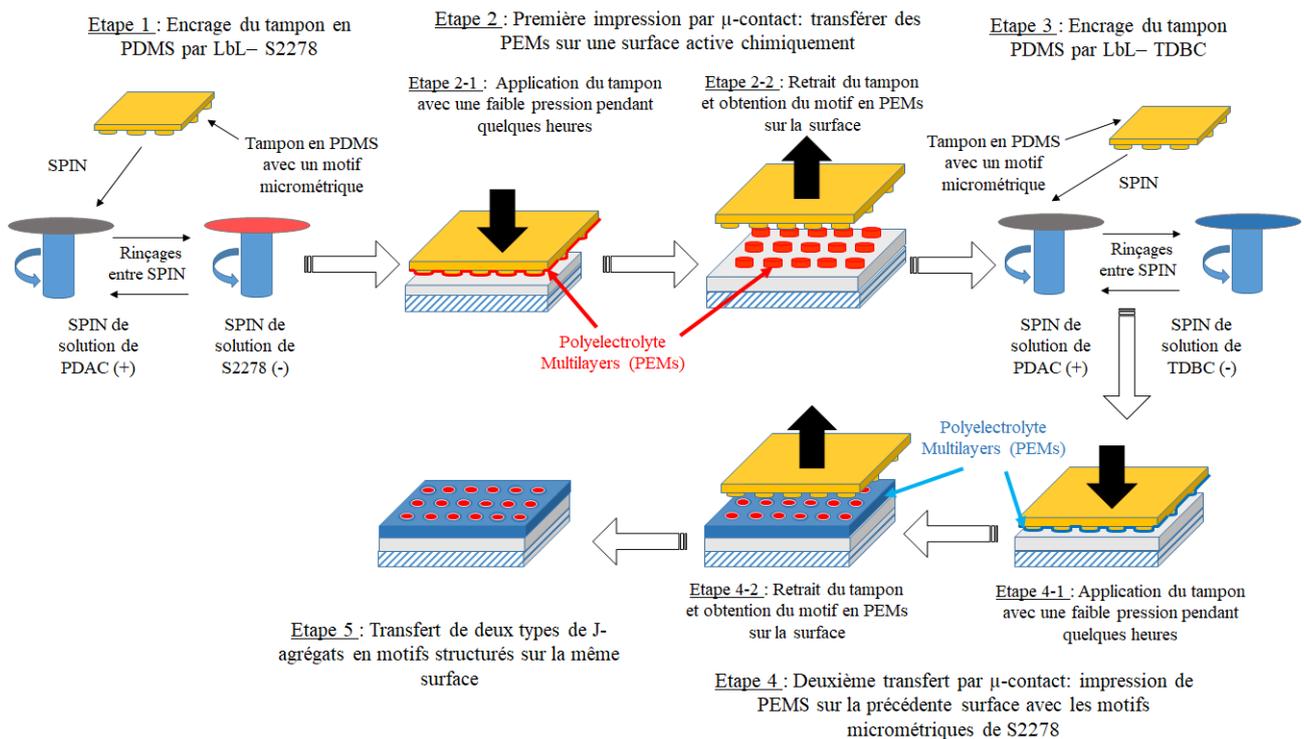


FIGURE 3.8 – Schéma des différentes étapes de la méthode d'élaboration des échantillons structurés par double micro-tamponnage.

Nous allons décrire le protocole d'élaboration des échantillons correspondant à deux micro-tamponnages successifs (partie 3.1.1.(b)). En tout premier lieu (étape 1) la couche du premier J-agrégat, le S2278, est créée par LbL sur le tampon structuré en réseau de disques, comme nous l'avons vu à la partie 3.1.1. Sur le premier tampon nous avons élaboré 8 bicouches. Une fois la première PEMs déposée, le tampon "coloré" va être appliqué sur le substrat métallisé (étape 2). Après retrait du premier tampon, un réseau de petits disques de S2278 est transféré sur le substrat (partie 3.1.1.(c)). Pour transférer la deuxième couche, les deux précédentes étapes (étape 1 et 2) sont répétées mais avec un J-agrégat et un tampon différents (étape 3 et 4) : le TDBC est déposé sur le tampon d'une couche perforée régulièrement. La deuxième PEMs est alors transférée sur le même substrat que la première avec un petit angle pour avoir un Moiré avec de grandes zones d'intérêts (J-agrégats superposés ou séparés). Pour le deuxième PEMs ce sont 12 bicouches qui ont été déposées. In fine (étape 5) un échantillon avec les deux réseaux transférés est obtenu.

Sur la figure 3.9.(a) et .(b) sont présentées, respectivement, les images AFM d'une zone où les J-agrégats sont séparés, les disques coïncident avec les trous et d'une zone où les J-agrégats sont superposés, les disques sont en-dehors des trous.

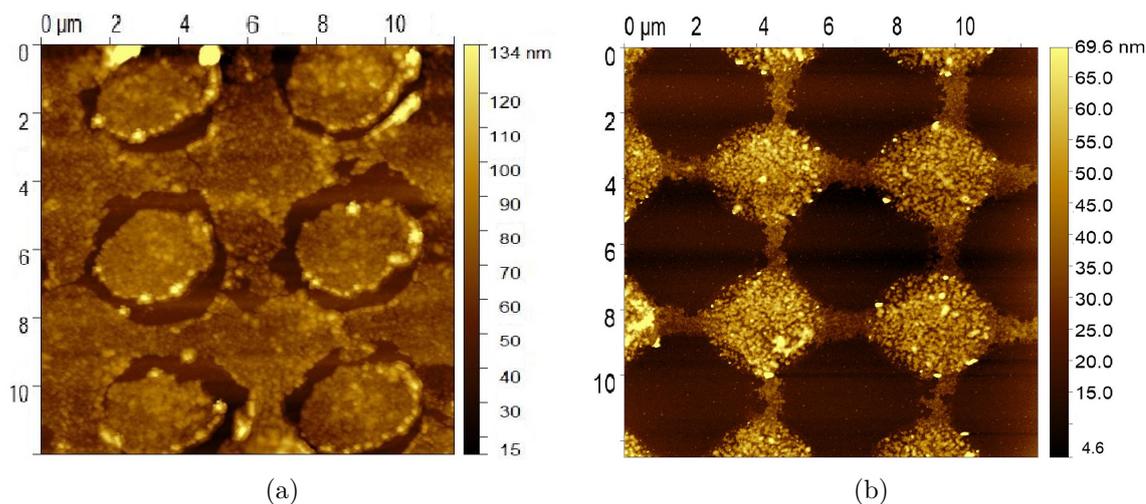


FIGURE 3.9 – Images AFM (a) d'une zone où les disques coïncident avec les trous et (b) d'une zones où les disques sont en-dehors des trous.

Sur la figure 3.9.(a), où les disques coïncident avec les trous, nous observons un écart d'une centaine de nanomètres entre les deux couches sur une période de plusieurs micromètres. Sur la figure 3.9.(b) nous observons la superposition des deux couches structurées de J-agrégats.

Ainsi nous arrivons à élaborer des échantillons avec un recouvrement presque total de la surface du substrat et avec des zones où les J-agrégats sont latéralement séparés. Sur le même échantillon il y a aussi des zones où les structures se superposent.

3.2 Caractérisation du couplage fort

Cette section est consacrée à la caractérisation du couplage fort entre deux J-agrégats spatialement séparés et le mode plasmon. Nous verrons, dans un premier temps, le couplage du réseau de disques et de la couche perforée indépendamment avant de passer au couplage fort avec les deux réseaux superposés. Enfin les mesures de couplage fort avec les deux J-agrégats et le plasmon seront comparées à deux simulations : le calcul des oscillateurs couplés et le calcul Finite Difference Time Domain (FDTD).

3.2.1 Un seul matériau

Sur la figure 3.10 sont présentées les dispersions du plasmon se propageant dans une couche perforée de TDBC (a) et dans un réseaux de disque de S2278 (b).

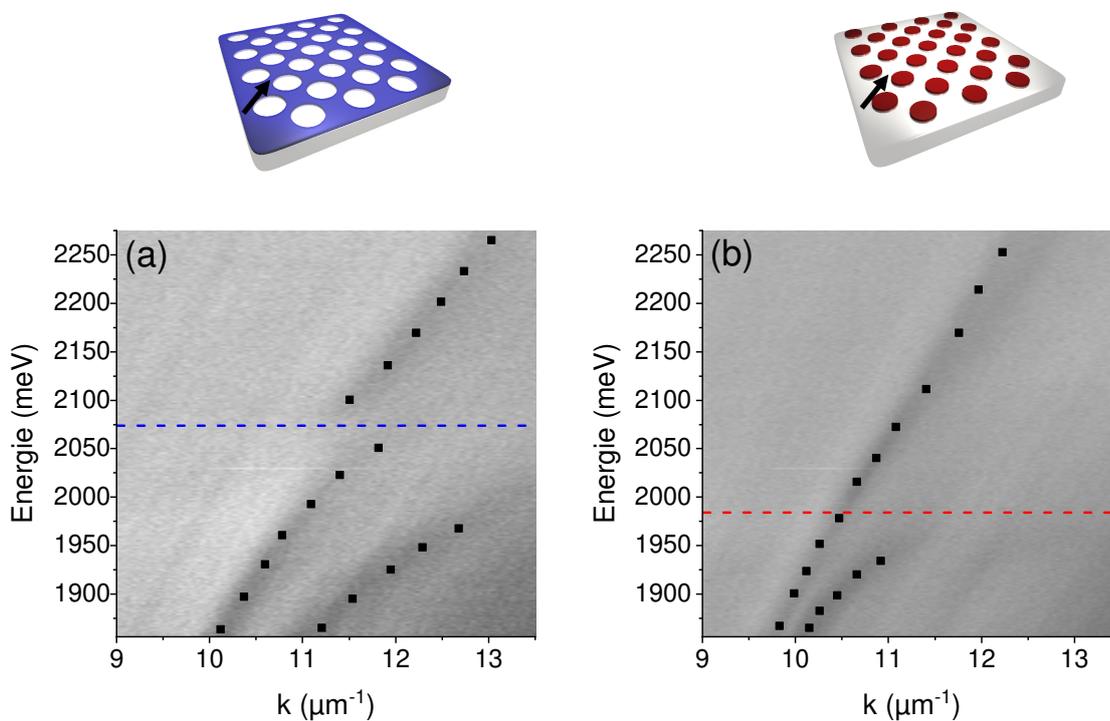


FIGURE 3.10 – Images de réflectométrie du plasmon se propageant (a) dans une couche perforée de TDBC et (b) dans un réseau de disques de S2278. Les traits en pointillés bleu et rouge correspondent respectivement aux énergies des excitons du TDBC et du S2278.

La propagation du plasmon est symbolisée par le flèche noire sur les schémas attenants aux réflectivités des figures 3.10.(a) et .(b). La dispersion de la couche perforée de TDBC, présentée à la figure 3.10.(a), a deux contributions. Les deux possèdent un anticroisement positionné à 2073 meV, mais ont des énergies de Rabi différentes. La première contribution correspond aux plasmons se propageant dans la direction où la surface de

TDBC est homogène, entre les rangées de trous, et la seconde contribution correspond aux plasmons se propageant dans la direction où la couche est perforée régulièrement, selon une rangée de trous. Sur la dispersion du réseau de disques de S2278, présentée à la figure 3.10.(b), nous voyons aussi deux contributions. Une première qui correspond aux plasmons se propageant à la surface du métal entre deux rangées de disques et une deuxième contribution avec un anticroisement vers 1984 meV, correspondant aux plasmons se propageant selon une rangée de disques. Ainsi dans les deux cas nous observons un comportement similaire à celui des structurations de grandes périodes, décrites dans le chapitre 1 partie 1.3.4.(c), où nous avons coexistence des contributions de deux zones indépendantes. Ici c'est la structuration de la couche, perforée ou réseau de disques, qui crée deux contributions différentes.

3.2.2 Bi-matériaux

Nous venons de voir le couplage des deux couches structurées indépendamment. Passons maintenant au couplage avec les deux couches superposées. Sur la figure 3.11.(a) est présentée la dispersion d'une zone où les disques coïncident avec les trous.

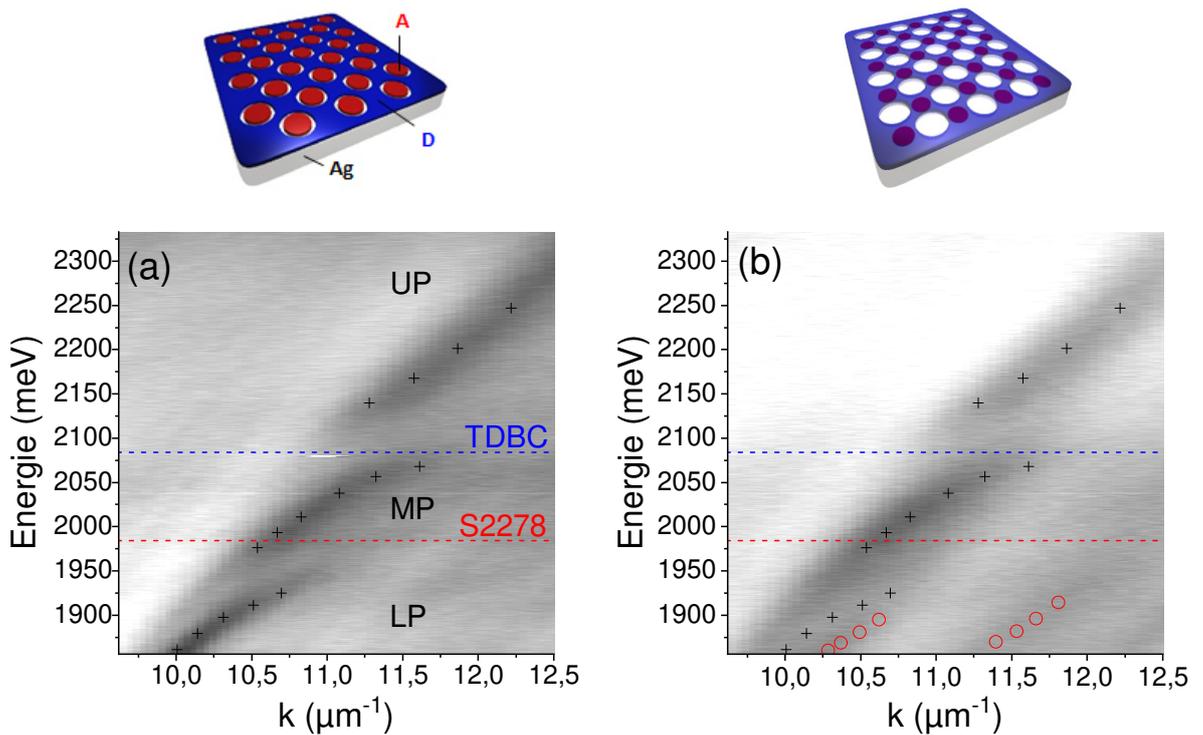


FIGURE 3.11 – Image spectrale de la dispersion du plasmon se propageant sur une zone où les J-agrégats sont (a) séparés et (b) superposés. Les croix noires sont les points expérimentaux relevés manuellement sur la figure (a). Les traits en pointillés colorés correspondent aux énergies des excitons.

Nous observons le polariton haut qui anticroise à l'énergie de l'exciton haut à 2100 meV et le polariton bas qui anticroise à l'énergie de l'exciton bas à 1970 meV. Nous retrouvons les caractéristiques du double anti-croisement, présentées au précédent chapitre (figure 2.23). Les polaritons haut et bas présentent des anticroisements centrés aux énergies des états de base excitoniques (traits colorés en pointillés), ce qui est caractéristique du régime en couplage fort. Par contre le polariton du milieu a un comportement moins net que les deux premiers polaritons. Nous remarquons qu'à 1950 meV, à l'énergie de l'exciton du S2278, l'anti-croisement se ferme un peu, le polariton du milieu tend à revenir sur le plasmon. Ce comportement du polariton du milieu se retrouvera sur les simulations Finite Difference Time Domain (FDTD), que nous verrons juste après cette partie. Nous avons donc un régime de couplage fort entre deux J-agrégats spatialement séparés et le mode plasmon.

Les mêmes mesures ont été faites sur une zone où les plots sont en-dehors des trous. Sur la figure 3.11.(b) est présentée l'image de la dispersion du plasmon se propageant dans une zone où les disques sont superposés à la couche perforée. Les croix noires ont été relevées sur la figure 3.11.(a), qui présente la dispersion d'une zone où les disques coïncident avec les trous. Les croix noires ont une bonne correspondance avec les polaritons haut et milieu, mais nous observons un décalage avec le polariton bas (cercles rouges). Quand bien même, nous avons une similarité entre les deux dispersions, présentée à la figure 3.11. Les polaritons ne dépendent pas de la configuration mais du nombre d'émetteurs par unité de volume. Puisque le nombre d'émetteurs reste inchangé d'une configuration à l'autre, les relations de dispersions sont identiques. Ainsi nous observons un couplage fort étendu sur plusieurs micromètres et identique quelque soit la configuration des couches structurées. De plus nous pouvons observer le premier ordre diffracté du polariton bas (cercles rouges sur l'images 3.11), il est déplacé d'environ $1 \mu m^{-1}$, ce qui correspond à la périodicité de la structure dans la direction de propagation ($\frac{2\pi}{5\sqrt{2}} = 0.89 \mu m^{-1}$).

Pour conforter ces résultats nous avons comparé les points relevés sur la dispersion expérimentale (figure 3.11) aux calculs de simulation.

3.2.3 Simulations

Cette partie est consacrée à la comparaison entre les données expérimentales sur le couplage fort et la simulation. Cela a été fait avec deux méthodes de calcul différentes : celle de Finite Difference Time Domain (FDTD) et celle du calcul des oscillateurs couplés. Nous les traiterons dans leur ordre de présentation.

FDTD Commençons avec les résultats obtenus avec les calculs de Finite Difference Time Domain (FDTD). Voici les paramètres numériques pris en compte dans le calcul.

- Les disques de S2278 ont un diamètre de $3.75 \mu m$ et les trous de la couche perforée de TDBC un diamètre de $4.25 \mu m$.
- Les deux motifs ont une période de $5 \mu m$.

- L'épaisseur des couches est de 13 nm et elles sont déposées sur 50 nm d'argent.
- Les énergies de résonance et largeurs d'absorption des J-agrégats ont été mesurées sur les spectres d'absorption présentés à la figure 3.5.
- La cellule fait $5 \mu\text{m} * 5 \mu\text{m} * 2 \mu\text{m}$ ($x * y * z$) en dimension.

Dans la direction z s'empilent les superpositions PEMs et dans les directions x et y se répètent les structures périodiques de l'échantillon, avec des conditions de Bloch aux bords de la cellule (en x et y). Le calcul balaie différents angles du vecteur d'onde incident et un spectre de réflectivité est tracé pour chaque vecteur d'onde. In fine, une image simulée de réflectométrie est produite. Sur la figure 3.12 sont présentées les deux images des dispersions simulées, résultant des calculs FDTD pour les deux configurations : J-agrégats séparés (a) et superposés (b).

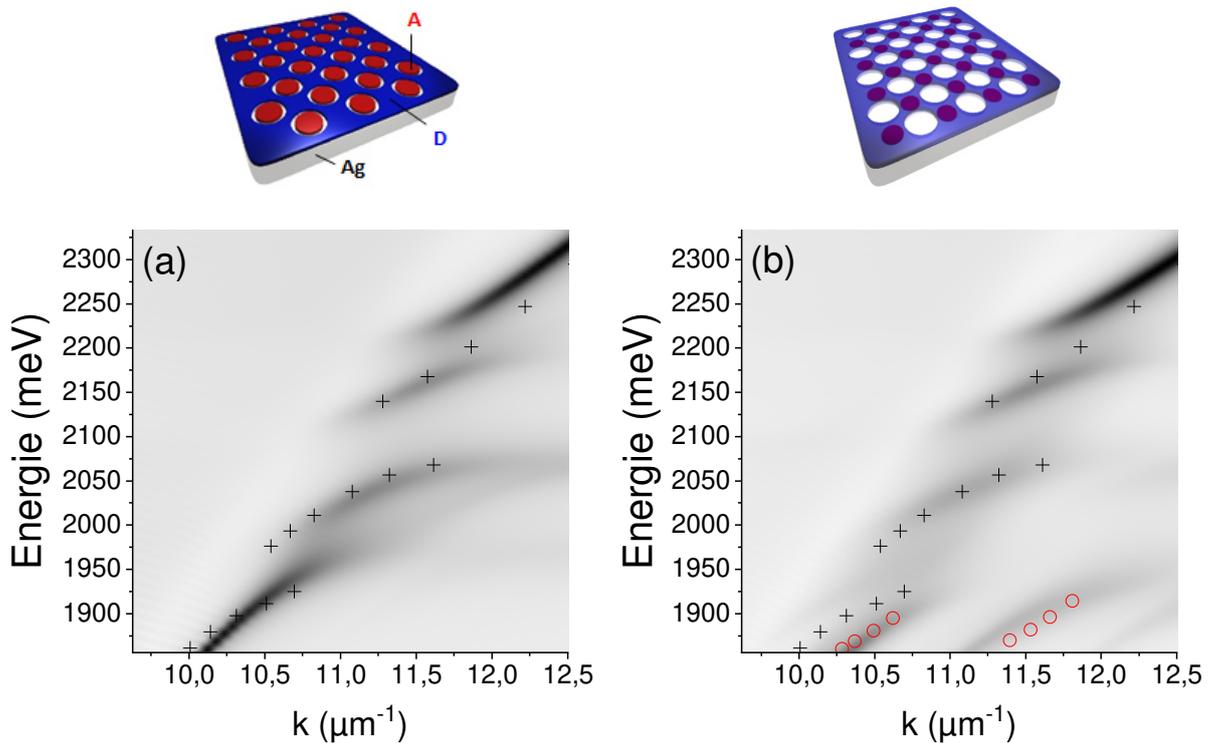


FIGURE 3.12 – Images simulées de la réflectivité d'une zone où les J-agrégats sont (a) séparés et (b) superposés. Les points expérimentaux (croix noires et cercles rouges) sont les même que sur la figure 3.11.

Ainsi pour les deux configurations il y a une bonne correspondance entre les données expérimentales (croix noires de la figure 3.11.(a)) et la simulation. Nous retrouvons la fermeture, vers le plasmon, du polariton du milieu signalé précédemment sur les réflectivités expérimentales (figure 3.11.(a)). Un anti-croisement apparaît à 2200 meV sur les images des calculs FDTD, où il n'est pas présent sur les images expérimentales 3.11. Cet anti-croisement est probablement dû aux conditions limites des calculs.

Il est à remarquer que nous observons le décalage du polariton bas (cercles rouges), pour les J-agrégats superposés. Décalage qui est identique à celui de l'image expérimentale présentée figure 3.11. De plus un ordre de grandeur des longueurs de propagation polaritoniques a été évalué pour la branche du milieu : elle est de $4 \mu\text{m}$ pour la dispersion de la figure 3.11.(a) ($\Delta k = 0.5 \mu\text{m}^{-1}$ à $k = 11 \mu\text{m}^{-1}$) et $5 \mu\text{m}$ pour le calcul FDTD ($\Delta k = 0.4 \mu\text{m}^{-1}$ à $k = 11 \mu\text{m}^{-1}$). Les deux valeurs sont proches ce qui prouve, encore une fois, la bonne correspondance de la simulation avec les données expérimentales.

Oscillateurs couplés Pour évaluer l'hybridation et le recouvrement des états excités des deux J-agrégats, nous avons réalisé des calculs d'oscillateurs couplés. L'intérêt de cette simulation est la détermination des coefficients de Hopfield, c'est-à-dire le poids des états de base, les deux excitons et le mode plasmon, dans chaque polariton. La simulation modélise deux couches pleines de J-agrégat d'indice optique $n = 1.75$ et empilées sur une surface d'argent : d'abord une couche pleine de S2278 de 6 nm puis une couche pleine de TDBC de 5 nm . Ainsi l'épaisseur totale est de 11 nm . Les épaisseurs ont été estimées grâce à l'ajustement de la dispersion du plasmon $E_{SP}(k)$ à basse énergie par les calculs de matrice de transfert. Sur la figure 3.13.(a) est présentée la relation de dispersion simulée (traits pleins noirs) avec les états propres, les traits en pointillés colorés.

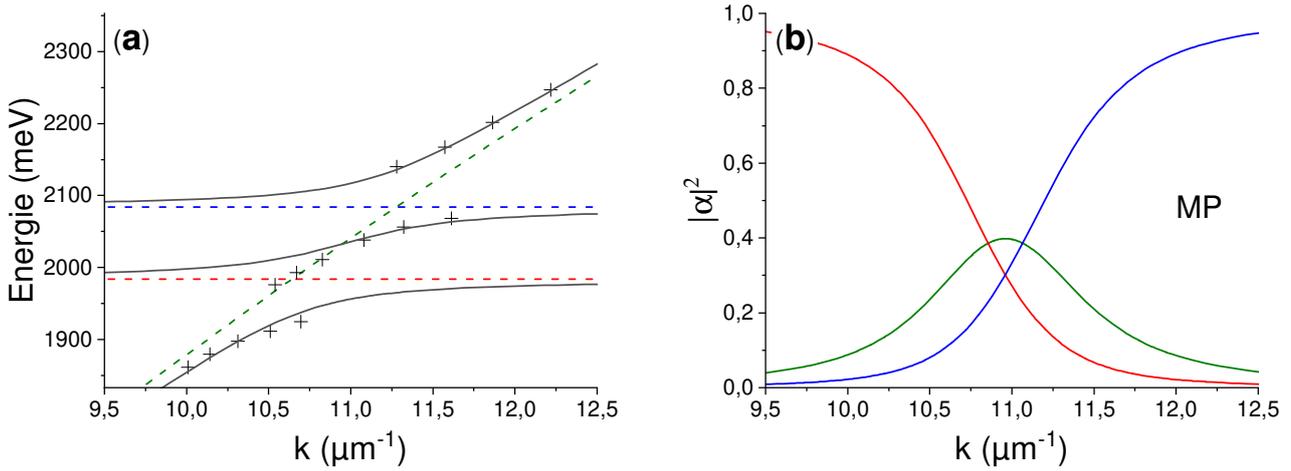


FIGURE 3.13 – (a) Relation de dispersion simulée par le calculs des trois oscillateurs couplés. Les traits en pointillés colorés correspondent aux dispersions des états propres : le plasmon en vert, l'excitation du TDBC en bleu et l'excitation du S2278 en rouge. Les croix noires correspondent aux données expérimentales relevées à la figure 3.11.(a). (b). Les tracés des coefficients de Hopfield en fonction du vecteur d'onde k , pour le polariton du milieu (MP), (le plasmon en vert, l'exciton du TDBC en bleu et l'exciton du S2278 en rouge).

Les données expérimentales (croix noires de la figure 3.11) sont reportées sur la dispersion simulée, figure 3.13.(a). Nous voyons que la simulation (traits pleins gris) correspond bien aux polaritons haut et bas mais moins au polariton du milieu. Les deux anti-croisements sont centrés à 2100 et 1970 meV, les énergies des excitons correspondants (traits en pointillés colorés). De plus, pour chaque anti-croisement nous mesurons une énergie de Rabi valant 90 meV. Ces énergies de Rabi sont plus grandes que la largeur des états propres excitoniques, les largeurs à mi-hauteur des absorptions des J-agrégats seuls. Précédemment à la figure 3.5 nous avons relevé les largeurs à mi-hauteur des absorptions à 46 et 73 meV pour le TDBC et le S2278, respectivement. De plus les énergies de Rabi mesurées, 90 meV, sont du même ordre de grandeur que l'énergie séparant les deux états excitoniques, soit 109 meV. Ainsi, ceci permet un couplage fort efficace entre les deux J-agrégats.

Dans un deuxième temps, les poids des excitons et du plasmon dans chaque branche polaritonique ont été calculés. Les évolutions des poids des états propres en fonction du vecteur d'onde k pour le polariton du milieu (MP) (figure 3.13.(b)), pour le polariton haut (UP) (figure 3.14.(a)) et le polariton bas (LP) (figure 3.14.(b)), sont présentées aux figures correspondantes.

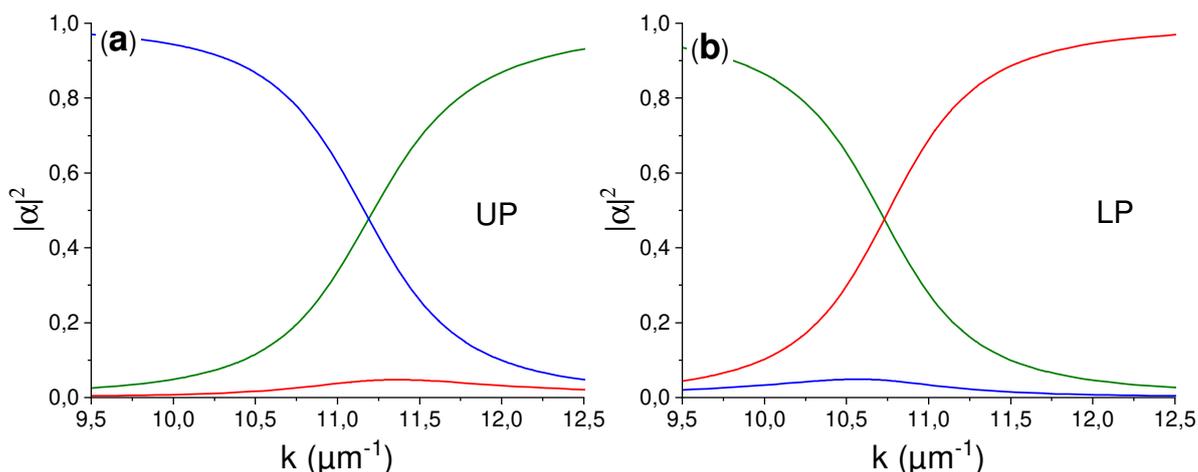


FIGURE 3.14 – Tracés des poids des coefficients de Hopfield pour (a) le polariton haut (UP) et (b) le polariton bas (LP), (le plasmon en vert, l'exciton du TDDB en bleu et l'exciton du S2278 en rouge).

Voici l'évolution des coefficients de Hopfield pour chaque polariton.

- Polariton du milieu : principalement de l'exciton du S2278 aux petits vecteurs d'onde, puis mélange de S2278, TDDB et plasmon à poids égaux environ (30% pour les J-agrégats et 40% pour le plasmon) à la résonance ($11 \mu\text{m}^{-1}$) et enfin principalement de l'exciton du TDDB aux grands vecteurs d'onde.
- Polariton haut : principalement de l'exciton du TDDB aux petits vecteurs d'onde puis plasmon aux grands vecteurs d'onde. La résonance se situe à ($11.2 \mu\text{m}^{-1}$) et

il y a une petite contribution du S2278 à hauteur de 4%.

- Polariton bas : principalement du plasmon aux petits vecteurs d'onde et l'exciton du S2278 aux grands vecteurs d'onde. La résonance se situe à ($10.7 \mu m^{-1}$) et il y a une petite contribution du TDBC à hauteur de 5%.

Le polariton du milieu est un mélange équivalent des trois états de base à la résonance. C'est une preuve qu'il y a création d'états hybrides étendus spatialement, car nous avons du couplage fort entre deux J-agrégats séparés spatialement sur quelques micromètres.

Précédemment le phénomène de métasurface a été observé, par K.Chevrier et al, avec un seul colorant et une période de structuration de la couche inférieure à la longueur de cohérence [34]. Ici nous venons d'observer le même phénomène mais avec deux colorants structurés en couches.

Ainsi nous venons de voir que nous avons un couplage fort étendu entre deux J-agrégats, latéralement séparés, et le plasmon de surface. Dans ce cas, la zone se comporte comme une métasurface. De plus des calculs en simulations, les trois oscillateurs couplés et la FDTD, ont permis de conforter le couplage fort observé dans les deux configurations (figure 3.9). Cette hybridation est la condition principale pour avoir du transfert d'énergie en couplage fort. Cela a été démontré en couches planes dans une cavité par Zhong et al [9]. Dans le cadre de cette thèse nous l'avons étendu au plasmons de surface avec des colorants spatialement séparés sur plusieurs micromètres. Maintenant nous allons passer aux mesures en luminescence pour caractériser ce transfert d'énergie.

3.3 caractérisation du transfert d'énergie

Cette section est consacrée à la caractérisation du transfert d'énergie faite grâce à des mesures en luminescence. Les mesures ont été faites sur une zone où les J-agrégats sont séparés, où les disques coïncident avec les trous. Deux types de mesure ont été faites : une à excitation localisée et une deuxième à excitation large. La première va nous permettre de visualiser, qualifier le phénomène de transfert d'énergie et la seconde de le quantifier. Les deux seront détaillées dans l'ordre de leur présentation.

3.3.1 Excitation localisée

Les mesures en excitation localisée ont été faites à l'institut Langevin par l'équipe de V.Krachmalnicoff. Dans le cadre de l'ANR Plashybrid j'ai participé à ces mesures. Le montage "leakage" utilisé est le même que celui présenté au chapitre 2 (partie 2.2.5) sauf qu'il est possible d'exciter très localement avec un spot laser d'environ $1 \mu m$ de diamètre et à 532 nm en longueur d'onde. L'énergie du laser est assez haute pour exciter les deux J-agrégats à égalité. Pour rappel le transfert d'énergie en couplage fort entre deux colorants, se fait du colorant de plus haute énergie, le donneur, au colorant de plus basse énergie, l'accepteur (partie 1.4). Sur la figure 3.15.(a) est présentée l'image de luminescence en excitation large d'une zone où les J-agrégats sont séparés.

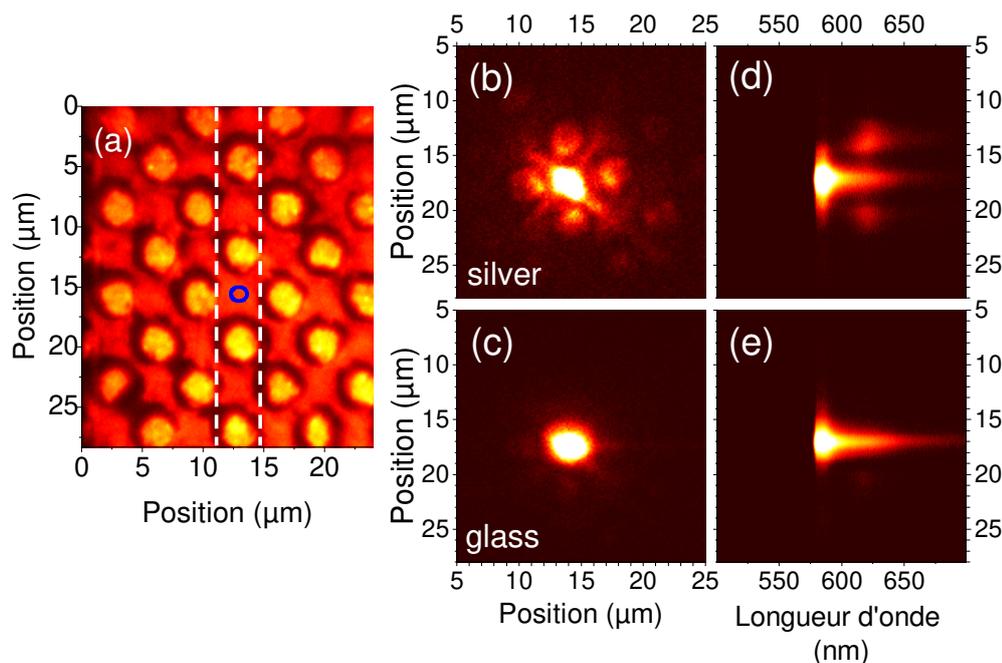


FIGURE 3.15 – (a) Image directe de la luminescence en champ large d’une zone où les J-agrégats sont séparés. Le rond bleu correspond à la position et à la taille du spot laser en excitation localisée. Les traits blancs en pointillés correspondent à l’ouverture des fentes du spectromètre. Images spectrales directes de l’émission sur argent (b) et sur verre (c) avec une excitation localisée. Images spectrales en dispersion de l’émission sur argent (d) et sur verre (e) avec une excitation localisée.

L’excitation locale est située au niveau du rond bleu (figure 3.15.(a)), sur une zone de TDBC, le J-agrégat donneur. Pour mettre en évidence le transfert d’énergie nous avons comparé les mesures faites sur argent avec une référence sur verre. Sur les figures 3.15.(b) et .(c) sont présentées les images dans le plan direct avec une excitation locale sur argent (b) et sur le substrat en verre (c). Sur la surface d’argent nous voyons nettement l’émission des plots de S2278 placés au voisinage du spot d’excitation et l’émission de TDBC due à l’excitation. Nous voyons la luminescence du S2278 spatialement séparée de celle du TDBC. Il y a transfert d’énergie sur argent, c’est-à-dire que le donneur, le TDBC, transfère son énergie à l’accepteur, au S2278 et cela en couplage fort avec les deux J-agrégats spatialement séparés. Sur verre, à la figure 3.15.(c), la luminescence reste confinée autour de l’excitation. Il n’y a pas de transfert d’énergie en couplage fort et nous ne voyons que l’émission du TDBC, due à l’excitation.

Pour montrer que l’extension spatiale de la luminescence vient bien de l’émission de l’accepteur (S2278) et non de celle du donneur (TDBC), nous avons fait des analyses spectrales sur argent et sur verre. Les traits blancs en pointillés sur l’image en champ large de la figure 3.15.(a) correspondent à l’ouverture des fentes du spectromètre. Sur la figure 3.15 sont présentées les images spectrales de la luminescence sur argent (d) et sur

verre (e). Sur la figure 3.15.(d) nous voyons l'émission à la longueur d'onde de l'accepteur spatialement séparée de l'émission à la longueur d'onde du donneur. Ce qui prouve qu'il y a transfert d'énergie entre les deux J-agrégats en couplage fort. Sur le substrat en verre, à la figure 3.15.(e), nous ne voyons que l'émission du donneur, le TDBC. Ce qui prouve qu'il n'y a pas de transfert d'énergie en couplage fort quand les structures sont sur verre.

Pour quantifier le transfert d'énergie en couplage fort nous avons fait des mesures de luminescence avec une excitation en champ large.

3.3.2 Excitation large

Pour exciter en champ large, un spot laser à 532 nm, de 50 μm de diamètre, a été focalisé sur une zone où les J-agrégats sont séparés. Ces mesures d'excitation en champ large ont été faites à l'Institut Lumière Matière (ILM). Sur la figure 3.16 est présentée l'image spectrale de la luminescence en excitation large sur argent.

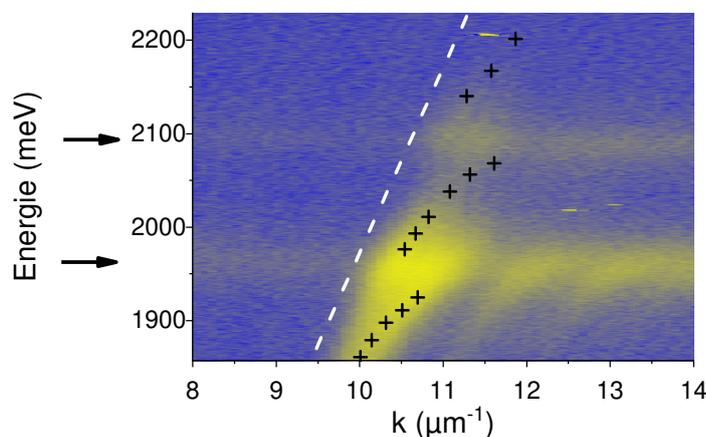


FIGURE 3.16 – Image spectrale, avec excitation large, de l'émission d'une zone où les J-agrégats sont séparés sur argent. Les points noirs sont les mêmes que sur l'image 3.11. Le trait en pointillé blanc correspond à $ON=1$. Les flèches noires sont positionnées aux énergies d'émissions des états incohérents.

Sur la figure 3.16, les points noirs sont ceux relevés sur l'image de réflectométrie 3.11. Les positions des polaritons en réflexion correspondent à celles en luminescence. Comme précédemment, dans le chapitre 2 partie 2.4, nous allons caractériser le transfert d'énergie en divisant en deux la luminescence autour de la réflexion totale $ON=1$ (trait blanc en pointillé sur la figure 3.16). Pour rappel, sur l'argent, l'émission de la zone $ON>1$ correspond à l'émission polaritonique, nommée l'émission cohérente et l'émission de la zone $ON<1$ est l'émission excitonique, nommée émission incohérente [31]. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.16 l'émission des états cohérents est concentrée sur le polariton de basse énergie. De plus les modes diffractés, identifiés précédemment (figure 3.11), sont visibles avec le même déplacement en vecteur d'onde ($1 \mu\text{m}$).

Nous voyons légèrement de l'émission venant du polariton du milieu. L'émission des états incohérents ($ON < 1$) apparaît sous la forme de deux faibles lignes horizontales à 1974 et 2100 meV, les énergies d'émissions du S2278 et du TDBC respectivement (positions données par les flèches noires sur la figure 3.16).

Nous allons maintenant quantifier le transfert d'énergie sur argent. Pour cela nous avons fait les spectres intégrés de toute l'émission de la zone $ON > 1$, l'émission cohérente et de l'émission de la zone $ON < 1$, l'émission incohérente [31]. Sur la figure 3.17.(a) sont présentés les spectres intégrés de l'émission cohérente (tracée en rouge) et incohérente (tracée en noir).

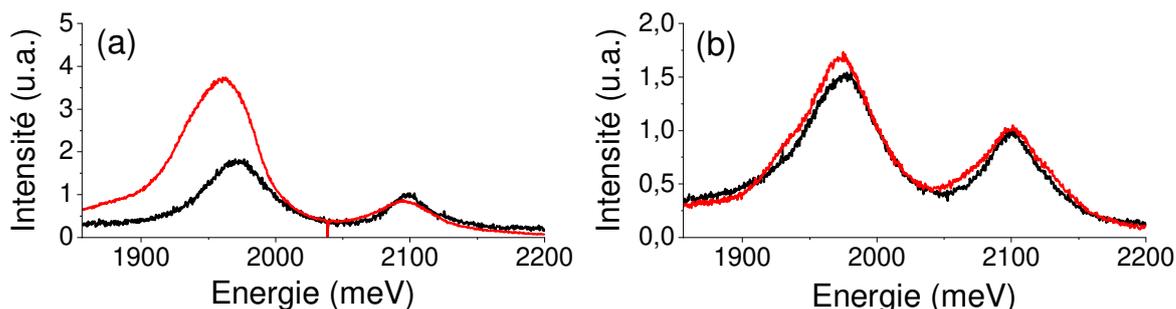


FIGURE 3.17 – Les spectres intégrés des zones $ON > 1$ (en rouge) et $ON < 1$ (en noir) de l'émission (a) sur argent et (b) sur le verre. Les spectres sont normalisés sur le maximum à l'énergie du TDBC.

Les spectres ont été normalisés sur le maximum d'énergie du TDBC, le donneur. Ainsi si il y a un transfert d'énergie, l'émission des états cohérents sera supérieur à l'émission des états incohérents, à la position de l'énergie d'émission du S2278, l'accepteur. Pour les deux spectres, de la figure 3.17.(a), deux pics autour de 1974 et 2100 meV sont présents, pics que nous attribuons aux énergies d'émission du S2278 et du TDBC respectivement. Pour rappel, le rapport entre le maximum des émissions de l'accepteur et du donneur est défini par : $r = \frac{I_{max,S2278}}{I_{max,TDBC}}$. Pour l'émission sur argent, le rapport des états cohérents est $r_{coh} = 4.4$, tandis que le rapport des états incohérents est $r_{incoh} = 1.9$. Ainsi une augmentation d'un facteur deux de l'émission de l'accepteur est mesurée.

Les mêmes spectres intégrés ont été fait sur le substrat en verre, notre référence. Ils sont présentés sur la figure 3.17.(b). Comme avec l'argent nous voyons deux pics positionnés aux énergies d'émission des J-agrégats. Les rapports des émissions des 2 zones, ($ON > 1$ et $ON < 1$) sont égaux à $r = 1.7$ et équivalent au rapport de l'émission des états incohérents sur argent : $r_{incoh} = 1.9$ (figure 3.17.(a)). Ceci prouve le transfert d'énergie du donneur à l'accepteur en couplage fort et valide notre méthode de mesure.

Dans cette partie, nous avons visualisé le transfert d'énergie en couplage fort entre deux J-agrégats spatialement séparés, grâce à des mesures en luminescence avec une excitation localisée. Ensuite nous avons pu quantifier le transfert d'énergie à un facteur de deux, grâce à des mesures en excitation large.

3.4 Conclusion sur le couplage fort entre deux matériaux séparés spatialement.

Dans ce chapitre nous avons vu, premièrement, une nouvelle méthode d'élaboration pour déposer des couches structurées de deux J-agrégats. Cela permet d'avoir un recouvrement presque total du substrat et une cohabitation, sur le même échantillon, de zones où les J-agrégats se superposent ou sont séparés de quelques micromètres. Deuxièmement nous avons pu observer et caractériser un couplage fort étendu sur ces couches structurées. Les données expérimentales ont été comparées avec succès à deux simulations : le calcul de trois oscillateurs couplés et le calcul de FDTD. Nous avons pu estimer un mélange des trois états de base valant 30% environ dans le polariton du milieu. Enfin nous avons caractérisé un transfert d'énergie entre les deux J-agrégats couplés au plasmon et cela de deux manières. Avec une excitation locale où nous avons observé l'émission à l'énergie de l'accepteur spatialement séparé de celle du donneur et avec une excitation large où nous avons mesuré le transfert d'énergie en couplage fort à un facteur de deux.

A court terme, il est envisagé de faire les doubles micro-tamponnages à l'aide d'une machine. Sur la figure 3.18 voici des photographies au microscope optique des couches structurées déposées grâce à la machine développée par F. Bessueille et S. Minot (ISA).

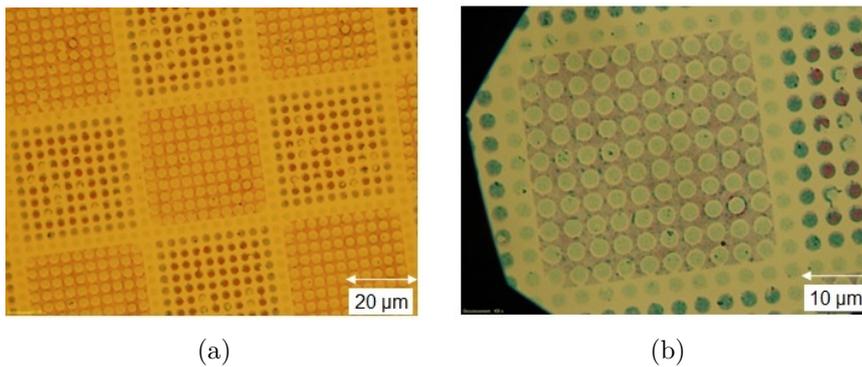


FIGURE 3.18 – (a) Photographies microscope des couches structurées déposées grâce à une machine. (b) Zoom sur une zone où les J-agrégats sont séparés.

Comme nous pouvons le voir la précision de la machine permet d'avoir une superposition parfaite et n'avoir que des zones où les J-agrégats sont séparés ou superposés. L'angle entre les deux micro-tamponnages n'existe plus, le phénomène interférentiel de Moiré n'est plus. Ainsi ces échantillons, avec les deux mêmes configurations se côtoyant de proche en proche, permettront de faire des mesures dans le temps pour l'équipe du professeur T.W. Ebbesen (ISIS, Strasbourg) [35]. Cela permettra de mesurer les temps de vie et niveaux de population des polaritons créés dans cette métasurface constituée de couches structurées, pour mieux caractériser le transfert d'énergie attendant.

Couplage fort avec les nanoparticules

Ce chapitre est consacré au couplage fort entre des plasmons localisés autour de nanoparticules métalliques et des composés organiques. Ce couplage fort pourra avoir des applications pour la réactivité chimique, la photocatalyse, en modifiant l'absorption des composés organiques [54]. Pour cela il faut greffer un colorant à la surface des nanoparticules [5]. Le greffage doit être suffisamment conséquent pour pouvoir exploiter en chimie, les nanoparticules fonctionnalisées.

Dans un premier temps nous calculerons les sections efficaces d'extinction des nanoparticules couvertes de colorants, pour mettre en évidence leur intérêt pour la chimie. Ensuite deux voies de greffage en solution seront présentées, où nous décrirons les difficultés rencontrées. Enfin nous présenterons une méthode, consistant à stabiliser les nanoparticules sur une surface et qui donne de premiers résultats de couplage fort concluants.

4.1 Couplage fort pour la chimie

Cette partie est consacrée aux calculs de résonance plasmon des nanoparticules sphériques et métalliques, nues puis enrobées de diélectriques. Des calculs de la section efficace d'extinction C_{ext} sont faits en fonction de la longueur d'onde. La section efficace d'extinction est la somme des sections efficaces d'absorption et de diffusion, dépendante de la polarisabilité, comme il a été démontré au premier chapitre à la partie 1.2.1. La polarisabilité est caractéristique de l'influence sur la nanoparticule du rayonnement incident et la norme de la polarisabilité au carré est proportionnelle à la diffusion de la nanoparticule qui domine l'extinction pour des diamètres de 50 nm, ce qui est notre cas. Nous avons fait les calculs pour un système cœur-coquille, correspondant à une couche de matériau enrobant la nanoparticule. Dans ce cas, un décalage en longueur d'onde des résonances apparaît, relié à des nouveaux états d'énergie créés (voir partie 1.3.1 du

chapitre 1). Ceci correspond au régime de couplage fort entre la résonance plasmon de la nanoparticule et l'excitation du colorant. Les nouveaux états sont les polaritons, notés P^+ pour le polariton de haute énergie et P^- pour le polariton de basse énergie [5]. Dans ce chapitre nous mettrons en lumière l'intérêt du couplage fort pour la réactivité chimique.

La position de la résonance de la nanoparticule métallique est cruciale, car l'accord entre la résonance plasmon et l'absorption du colorant est nécessaire pour le couplage fort. Ainsi dans un premier temps nous proposons de modéliser l'influence que peut avoir la nature du métal des nanoparticules sur leur absorption. Ensuite nous étudierons les absorptions de nanoparticules enrobées d'une couche de diélectrique non-actif et d'une couche de colorant. Dans cette partie se sont les sections efficaces d'extinction C_{ext} qui sont tracées. Leurs expressions sont calculées dans le premier chapitre partie 1.2.1 et découlent de l'approximation dipolaire quasi-statique. Les nanoparticules métalliques ont un diamètre de 50 nm et sont dans un milieu aqueux, d'indice de réfraction $n=1.33$.

Nanoparticules seules

Le matériau constituant la nanoparticule est primordial pour la résonance plasmon, ainsi en fonction du matériau le pic d'absorption sera à différentes longueurs d'onde. Les spectres simulés d'une nanoparticule d'argent et d'une nanoparticule d'or de 50 nm de diamètre, sont présentés figure 4.1.

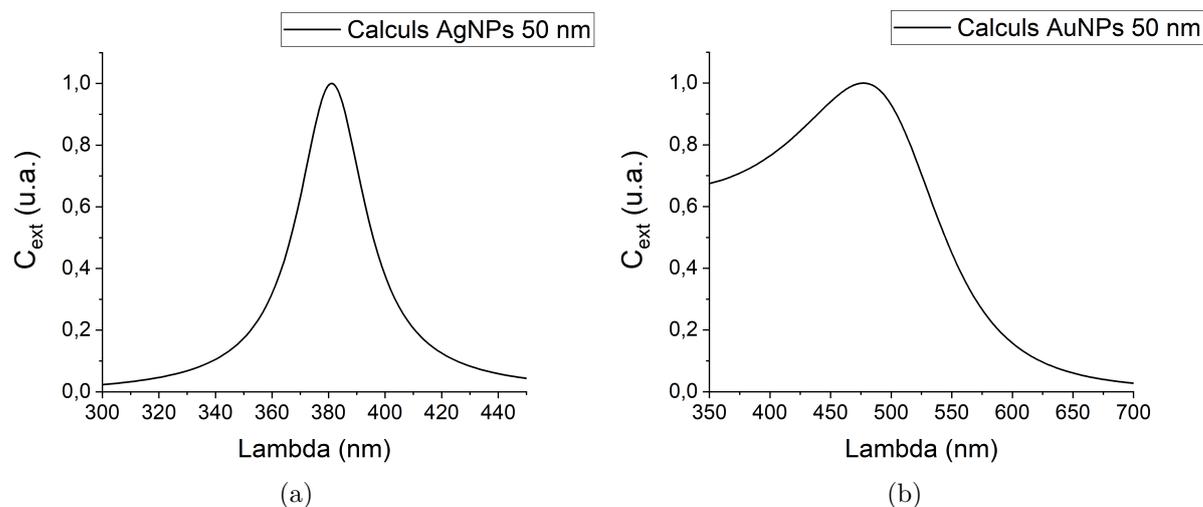


FIGURE 4.1 – Spectres des sections efficaces d'extinction calculées (a) d'une nanoparticule d'argent de 50 nm et (b) d'une nanoparticule d'or de 50 nm

La nanoparticule d'argent de 50 nm possède une résonance à 380 nm avec une largeur à mi-hauteur étroite de 30 nm et présente un profil gaussien (figure 4.1.(a)). La nanoparticule d'or possède une résonance vers 480 nm assez large, de 88 nm environ en largeur à mi hauteur (figure 4.1.(b)). En fonction du matériau, l'absorption n'apparaît pas aux

mêmes longueurs d'onde et sa forme spectrale varie. Comme présenté dans le chapitre 1 partie 1.1.1 les constantes diélectriques réelles ε_1 et imaginaires ε_2 sont différentes d'un matériau à l'autre. Le changement de la constante modifie les résonances plasmon.

Nanoparticules avec une coquille

Dans notre cas les nanoparticules avec une coquille sont des particules métalliques enrobées d'une couche de diélectrique. Ce dernier peut être un matériau qui n'absorbe pas ou un matériau optiquement actif.

Dans un premier temps nous verrons l'influence du diélectrique non-actif sur la position de la résonance plasmon. Ensuite nous verrons l'influence du colorant sur la résonance plasmon de la nanoparticule. Dans la suite les simulations sont réalisées pour des nanoparticules d'argent de 50 nm, nanoparticules principalement utilisées.

Sur la figure 4.2 sont présentés les spectres de la section efficace d'extinction d'une nanoparticule (en noir), d'une nanoparticule enrobée d'une couche de diélectrique non-actif de faible épaisseur, 1.4 nm (en rouge), et d'une nanoparticule enrobée d'une couche de diélectrique non-actif plus épaisse, 15 nm (en bleu). Les couches ont un indice diélectrique $n=1.7$.

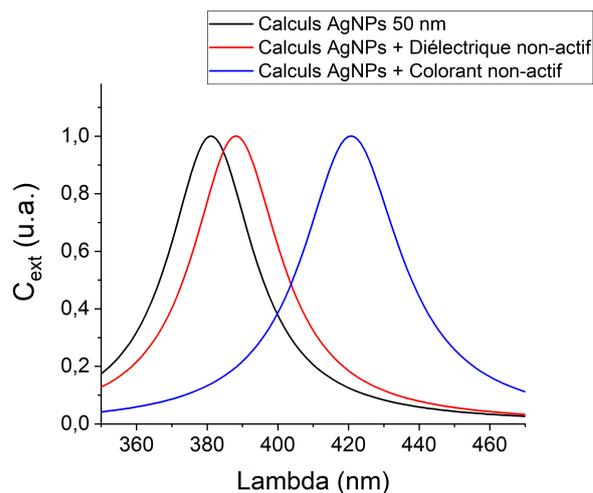


FIGURE 4.2 – Spectres de la section efficace d'extinction simulés d'une nanoparticule d'argent (en noir), d'une nanoparticule enrobée de diélectrique non-actif d'épaisseur de 1.4 nm (en rouge) et de 15 nm (en bleu).

Sur la figure 4.2 nous pouvons observer un décalage vers le rouge de 8 nm environ, entre la résonance de la nanoparticule métallique (tracée en noir) et celle de la nanoparticule enrobée d'une couche de diélectrique non-actif de 1.4 nm d'épaisseur (tracée en rouge). Nous nous attendons donc à observer un décalage vers le rouge de quelques nanomètres quand nous grefferons une couche de faible épaisseur de diélectrique non-actif sur les nanoparticules. Avec une couche de diélectrique de 15 nm d'épaisseur (tracée en bleu sur la figure 4.2), l'écart avec la résonance de la nanoparticule métallique (tracée en noir)

est plus important que précédemment. Nous mesurons un décalage vers le rouge de 40 nm. Ainsi le décalage de la résonance varie en fonction de l'épaisseur de la coquille.

Comme diélectrique non actif, nous utiliserons des chaînes carbonées à 11 carbones, avec une fonction acide carboxilique à une extrémité et une fonction thiol à l'autre. L'épaisseur de la coquille de diélectrique a été estimée en fonction de la longueur d'une liaison C-C qui vaut 1.39 angström et avec un angle de 109° entre deux liaisons. Au total le diélectrique non actif mesure environ 1.4 nm. Les colorants utilisés forment une couche plus épaisse, valant 15 nm, dont l'épaisseur a été estimée expérimentalement (partie 4.5.1). Il est à noter que les épaisseurs considérées dans ce chapitre doivent être vues comme des ordres de grandeur et non des valeurs précises, au vu de la complexité des processus de greffage décrits dans la suite.

Avant de passer aux calculs de couplage fort, nous allons déterminer la constante diélectrique du colorant, utilisée par la suite. Nous supposons une dépendance lorentzienne de la constante diélectrique (partie 1.3.1). Le spectre d'absorption de la ferriporphyrine, utilisée comme colorant dans la suite, est présenté à la figure 4.3.(a) (tracé en trait pointillé noir).

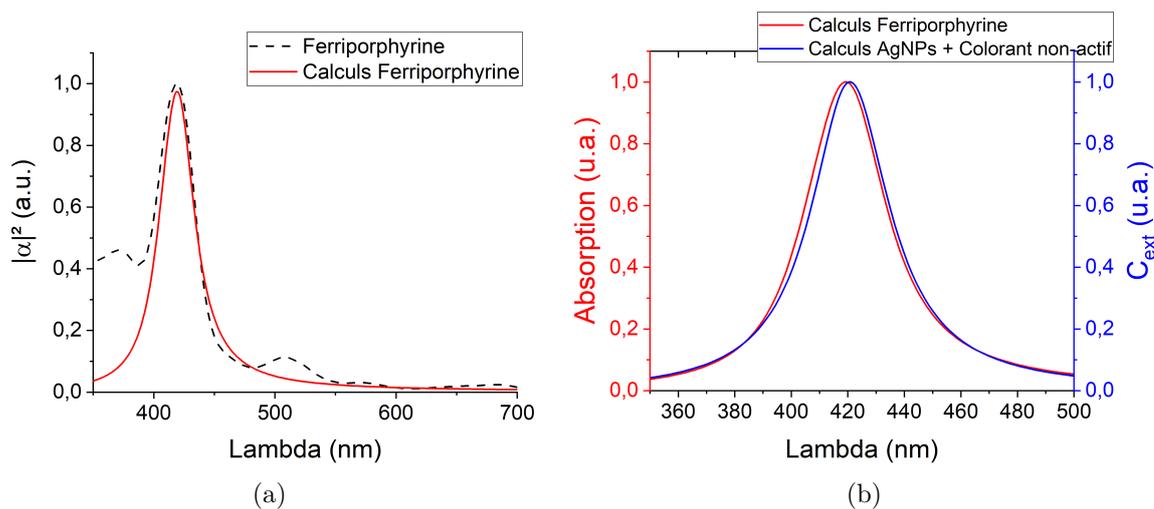


FIGURE 4.3 – (a) Spectre d'absorption expérimental de la ferriporphyrine (en trait pointillé noir) et spectre d'absorption simulée de la ferriporphyrine. (b) Spectre de la section efficace d'extinction simulée d'une nanoparticule d'argent recouverte d'une couche de colorant non-actif de 15 nm d'épaisseur (en bleu) et spectre d'absorption simulé de la ferriporphyrine (en rouge).

A partir du spectre d'absorption expérimental de la porphyrine, nous avons ajusté la position du maximum et la largeur de l'absorption. La partie imaginaire obtenue, qui correspond à l'absorption, est tracée en trait rouge sur la figure 4.3.(a). La courbe calculée a son maximum d'absorption à 420 nm et a une largeur à mi-hauteur de 35 nm.

Pour un couplage fort efficace il faut un recouvrement de la résonance de la nanoparticule avec l'absorption du colorant. Pour vérifier cela, nous avons tracé sur le même graphe, et présenté figure 4.3.(b), les spectres calculés de l'absorption de la porphyrine et de la section efficace d'extinction de la nanoparticule enrobée d'une couche de diélectrique non-actif de 15 nm. Comme nous l'avons vu précédemment (figure 4.2) l'ajout d'une couche de diélectrique crée une absorption autour de la nanoparticule mais décale aussi sa résonance plasmon. En effet la couche a un indice de réfraction de $n=1.7$ auquel s'ajoute l'absorption. Il faut donc considérer la résonance de la nanoparticule enrobée d'une couche de diélectrique d'indice $n=1.7$, sans absorption. Nous observons sur la figure 4.3.(b) que les spectres calculés ont une largeur à mi-hauteur et une position en longueur d'onde très proches, ce qui favorisera un couplage fort efficace.

Nous nous intéressons maintenant à une couche de colorant enrobant la nanoparticule métallique active, c'est-à-dire que sa force d'oscillateur f_{osci} est différente de 0 (partie 1.3.3 du premier chapitre). Le colorant actif va pouvoir se coupler avec la résonance plasmon de la nanoparticule. Nous avons choisi la force d'oscillateur d'un colorant connu que nous supposons proche : le TDBC. Sur la figure 4.4 est tracée en noir le spectre de la section efficace d'absorption de la nanoparticule enrobée d'une couche de colorant actif.

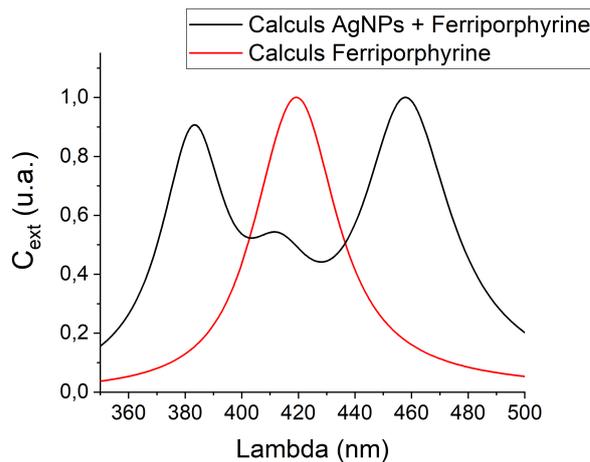


FIGURE 4.4 – Spectre de la section efficace d'absorption simulée d'une nanoparticule d'argent recouverte d'une couche de colorant actif de 15 nm (en noir) et spectre d'absorption de la porphyrine (en rouge).

Nous voyons l'apparition de deux nouvelles absorptions de part et d'autre de celle du colorant (tracée en rouge sur la figure 4.4). Les nouvelles absorptions sont séparées de 75 nm environ et correspondent à l'absorption des deux polaritons : P^+ et P^- . Le premier P^+ est à 383 nm et le second P^- à 458 nm. Ceci caractérise un couplage fort efficace entre l'état excité du colorant et la résonance plasmon de la nanoparticule. Le couplage fort, avec des nanoparticules, permet de décaler vers le rouge l'absorption du colorant. Cela permet de décaler l'absorption de la molécule vers le visible, une région spectrale

où la lumière solaire est plus intense, ce qui est intéressant pour des réactions de photocatalyse. De plus l'effet d'antenne introduit par la nanoparticule d'argent pourrait contribuer à augmenter l'absorption de la molécule.

4.2 Nanoparticules et colorants

Cette section est consacrée aux les nanoparticules sphériques métalliques et au colorant utilisé : la ferriporphyrine. Nous développerons indépendamment leur synthèse et/ou caractéristiques optiques.

4.2.1 Nanoparticules métalliques

Comme nous venons de le voir avec les calculs 4.1, la résonance plasmon des nanoparticules permet un couplage fort efficace. Durant cette étude nous avons essentiellement utilisé des nanoparticules d'argent synthétisées à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA), avec qui nous avons une étroite collaboration. La fonctionnalisation en surface des nanoparticules synthétisées au laboratoire était parfaitement connue. Par ailleurs, nous avons dû réaliser un grand nombre de tests, ce qui était difficilement compatible avec le coût des nanoparticules commerciales.

Synthèse en solution

Pour la synthèse de nanoparticules nous avons utilisé la méthode de Lee and Meisel, reprise dans la thèse de E. Akanny [55]. Le protocole opératoire est schématisé figure 4.5

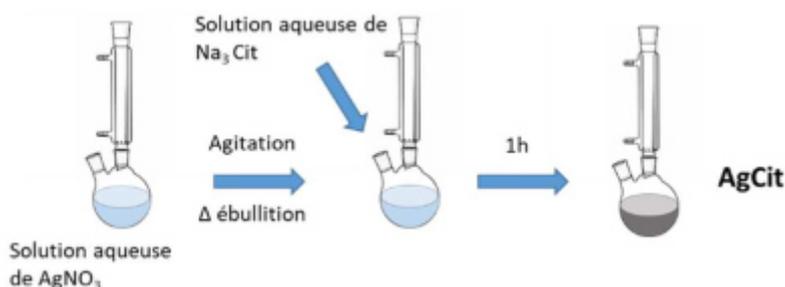


FIGURE 4.5 – Schéma du protocole de synthèse des nanoparticules d'Argent en milieu citrate [55].

Dans un premier temps 500 mL de nitrate d'argent $AgNO_3$ à 1.1 mM sont mis à reflux. Le chauffage à reflux (Δ ébullition) d'un mélange réactionnel, permet l'accélération de la réaction chimique. Ensuite 10 mL de citrate de sodium Na_3Cit sont ajoutés goutte à goutte jusqu'à ce que la solution passe d'incolore à gris clair. Cela est due à l'apparition d'argent métallique en suspension. Après ajout, le mélange est maintenu pendant 1h à reflux.

En fonction des concentrations et du temps de réaction il est possible de faire varier la taille des nanoparticules. Par cette méthode nous pouvons synthétiser des nanoparticules d'un diamètre moyen variant de 15 à 80 nm. L'absorption des nanoparticules dépend de leur dispersion en taille. Plus la dispersion en taille est faible plus l'absorption sera fine et intense. Plus la dispersion en taille sera importante, plus l'absorption sera large et de faible intensité, c'est-à-dire que les nanoparticules présenteront un élargissement inhomogène.

Sélection et lavage des nanoparticules

Dans cette partie nous allons étudier les absorptions des nanoparticules synthétisées et regarder l'influence des sélections et lavages. Toutes les absorptions de ce chapitre ont été mesurées avec un spectromètre UV-vis, soit en solution dans des cuves de PMMA ou sur un substrat en verre. Sur la figure 4.6 le spectre d'absorption des nanoparticules synthétisées en laboratoire est tracé en noir. Ce spectre est comparé à l'absorption des nanoparticules commercialisées par Sigma-aldrich, tracée en rouge sur la figure 4.6 (ref 796131, 50 nm avg. part. size, 0.02 mg/ml, in 2 mM aqueous sodium citrate, citrate functionalized).

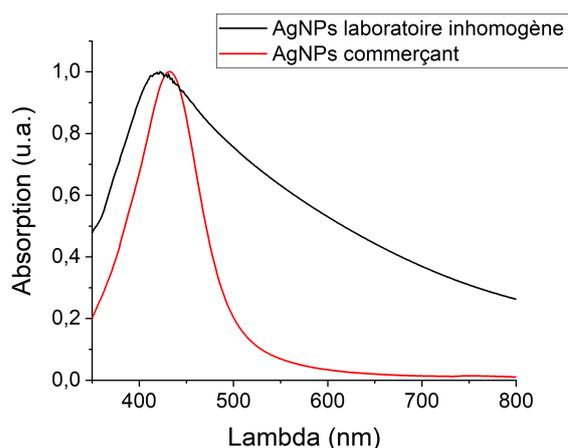


FIGURE 4.6 – Spectres d'absorptions des nanoparticules d'argent en solution utilisées : synthétisées en laboratoire (en noir) et commercialisées par Sigma-Aldrich (en rouge).

Les nanoparticules commercialisées par sigma-aldrich (en rouge sur la figure 4.6), absorbent à 432 nm et présentent une absorption gaussienne. La largeur à mi hauteur vaut 80 nm environ. Une absorption des nanoparticules fine et intense, correspondant à une dispersion en taille précise, favorise un couplage fort efficace. Les nanoparticules synthétisées au laboratoire, en noir sur la figure 4.6, absorbent à 422 nm. De plus elles présentent une absorption beaucoup plus large que les nanoparticules commerciales, valant 164 nm. Cet élargissement des nanoparticules synthétisées au laboratoire peut être dû à l'apparition d'amas qui diffusent dans le rouge [56].

Pour améliorer l'absorption des nanoparticules synthétisées au laboratoire, des sélections à la centrifugeuse ont été faites pour éliminer les amas et donc réduire la largeur de raie. Sur le graphique 4.7.(a) nous observons l'effet que peut avoir une sélection sur l'absorption des nanoparticules.

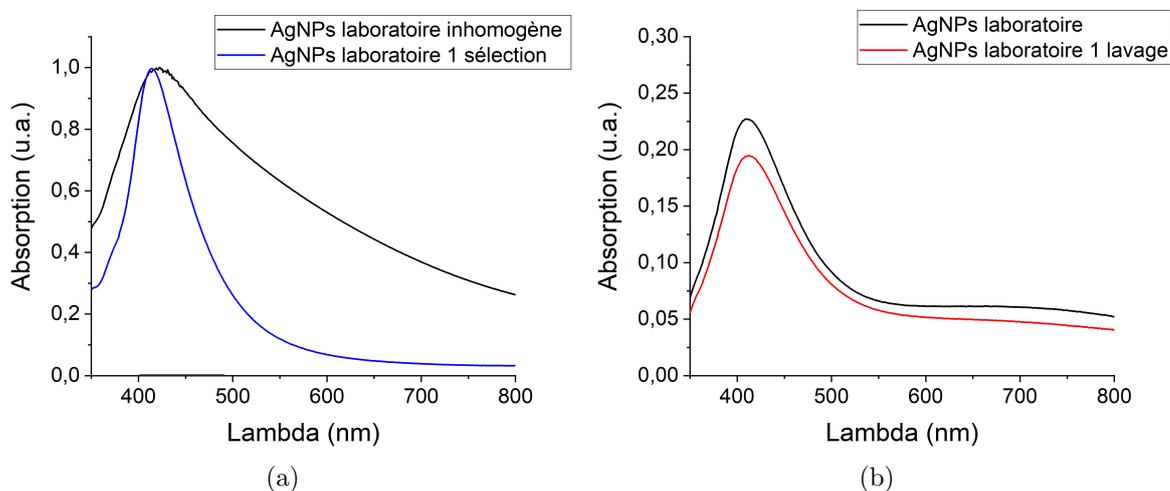


FIGURE 4.7 – (a) Spectres d'absorption de nanoparticule d'argent avant (en noir) et après (en bleu) sélection. (b) Spectres d'absorption des nanoparticules d'argent avant (en noir) et après (en bleu) lavage.

La largeur de raie à mi hauteur est divisée par trois environ, passant de 164 nm à 66 nm, ce qui est comparable aux nanoparticules commerciales présentées à la figure 4.6 (le tracé en rouge). De plus l'absorption entre 600 et 800 nm n'est plus observée. Pour ce faire, les nanoparticules ont été centrifugées pendant 10 min à 4000 trs/min. Les amas précipitent en bas du tube dans le culot. Le surnageant (la partie liquide) avec les nanoparticules aux tailles désirées est récupéré pour le greffage, car les nanoparticules le composant ont une absorption fine et intense autour de 400 nm. Ainsi il est possible de sélectionner les nanoparticules en taille et en forme, et de diminuer leur largeur, qualités recherchées pour avoir un couplage fort efficace.

Une fois les amas éliminés, des lavages ont été réalisés. Il s'agit de l'opération inverse de la précédente : la sélection. Cette étape permet d'éliminer les résidus indésirables de réactions, tout en conservant les nanoparticules. Ces lavages ont été faits au cours des différentes étapes de greffage. Pour cela nous avons centrifugé pendant 10 min à 6000 trs/min les nanoparticules, éliminé le surnageant (i.e. récupérer le culot correspondant à l'accumulation des nanoparticules après centrifugation) et enfin re-remplir le tube d'eau dé-ionisée au niveau initial avant de redisperser les nanoparticules. Sont présentés sur le graphique 4.7.(b) les spectres d'absorption des nanoparticules avant (en noir) et après (en rouge) lavage et redispersion. Comme nous pouvons l'observer le lavage n'a pas d'influence (pas de modification sur la largeur, ni sur la position du spectre d'absorption), si ce n'est une baisse de l'intensité due à l'élimination de quelques nanoparticules.

Passons maintenant au colorant utilisé : la ferriporphyrine.

4.2.2 Matériau actif : la porphyrine

Pour un bon couplage fort avec le colorant la résonance plasmon de la nanoparticule doit recouvrir l'absorption du colorant (partie 4.1). Le colorant principalement utilisé est la porphyrine Fer (III) mono-aminée, que nous nommons ferriporphyrine. Elle est représentée sous sa formule topologique figure 4.8.(a), fonctionnalisée par une seule fonction amine et métallée en son cœur par un atome de fer (III). Nous avons aussi utilisé la version non métallée de la porphyrine, représentée à la figure 4.8.(b). Le graphe 4.8.(c) permet de visualiser l'impact de la métallation de la porphyrine. Le spectre de la porphyrine monoamine sans métal est tracé en vert et le spectre de la ferriporphyrine est tracé en rouge sur la figure 4.8.(c).

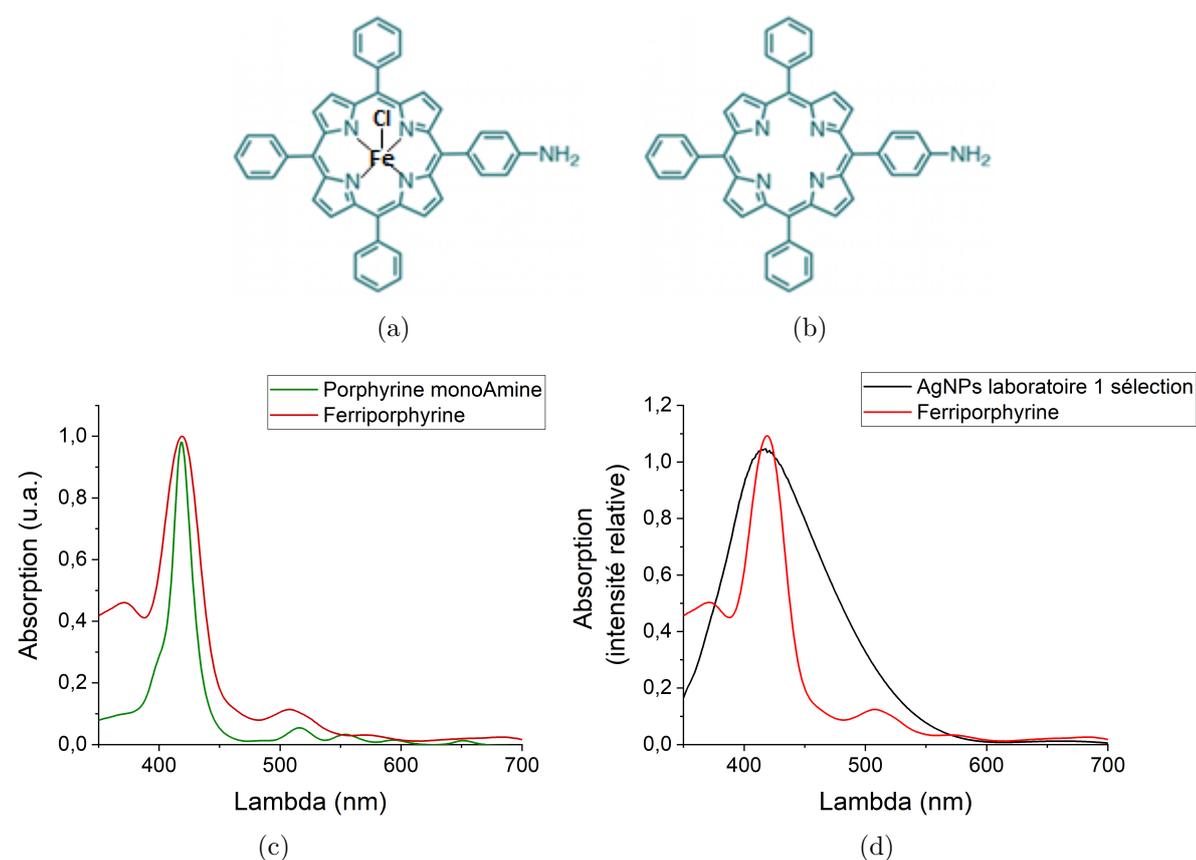


FIGURE 4.8 – Les formules topologiques (a) de la ferriporphyrine et (b) de la porphyrine non métallée. (c) Les spectres d'absorption des porphyrines monoamines utilisées, sans (en vert) et avec (en rouge) fer (III). (d) Le recouvrement de l'absorption du colorant (en rouge) par celle des nanoparticules (en noir).

Nous distinguons deux zones, deux bandes :

- La bande de Soret, caractéristique de la porphyrine, correspondant à l'absorption maximale dans le bleu-violet [57].
- Les bandes Q situées entre 500 et 700 nm [58].

En métallant la porphyrine, la largeur à mi-hauteur de la bande de Soret, dont l'absorption principale est à 420 nm, passe de 18 à 35 nm et le nombre de bandes Q passe de 4 à 2. L'élargissement de la bande de Soret et la diminution du nombre de bande Q sont attribués à une rupture de symétrie dans la porphyrine métallée. Nous pouvons voir que le métal a une incidence sur l'absorption, mais cela ne change pas l'absorption principale d'intérêt, celle de la bande de Soret à 420 nm. La fonction amine quant à elle n'a pas d'incidence sur l'absorption et permet la fonctionnalisation de la porphyrine à la nanoparticule.

Sur le graphe 4.8.(d) sont présentés, en rouge, le spectre d'absorption de la ferriporphyrine et en noir celui de la nanoparticule. Nous pouvons voir que les deux spectres se recouvrent, prévalant un couplage efficace, comme discuté dans la partie calculatoire sur les nanoparticules cœur-coquille 4.1.

4.3 Fonctionnalisation du colorant à la nanoparticule

Cette section est consacrée aux moyens mis en œuvre pour greffer les colorants sur les nanoparticules. Pour cela nous avons utilisé un espaceur portant une fonction thiol (SH) lié à une chaîne carbonée et fonctionnalisé à son autre extrémité par une fonction acide carboxylique (COOH) [59]. Sur la figure 4.9 sont présentés les formules topologiques des trois entités principales : le colorant (ferriporphyrine), la molécule organothioloée (le 11-MercaptoUndecAnoïque : MUA) et la nanoparticule d'argent.

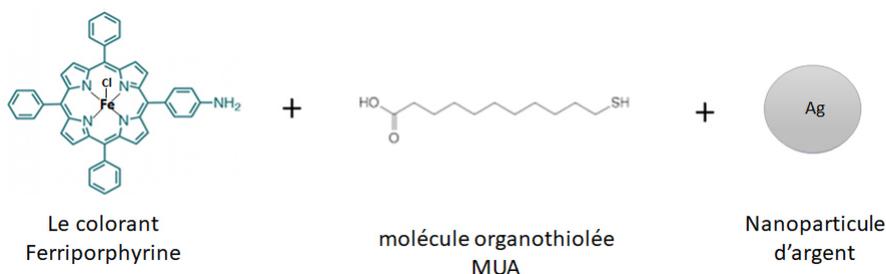


FIGURE 4.9 – Les trois entités principales pour la fonctionnalisation : la ferriporphyrine, une molécule organothioloée (MUA) et la nanoparticule.

Il y a deux liaisons à créer pour l'assemblage des colorants, des molécules organothioloées et des nanoparticules (voir figure 4.10). La première liaison est une liaison amide entre la fonction amine du colorant et la fonction acide de la molécule organothioloée [60]. La deuxième liaison se fait entre le thiol et la nanoparticule. Ces liaisons constituent les étapes essentielles à la fonctionnalisation de la porphyrine sur la nanoparticule métallique.

Deux voies vont être utilisées pour arriver au résultat : greffer plusieurs colorants autour de nanoparticule (figure 4.10).

- La voie 1 consiste à synthétiser la liaison amide entre le colorant et la molécule organothioloée, puis à venir greffer cet ensemble sur les nanoparticules d'argent à l'aide de la fonction thiol. Elle sera développée dans la partie 4.4.
- La voie 2 consiste à venir greffer la molécule organothioloée aux nanoparticules d'argent, puis à créer la liaison amide entre le colorant et la molécule organothioloée. Elle sera développée dans la partie 4.5.

Les réactions de greffage ont été réalisées avec des réactifs en excès pour favoriser le greffage.

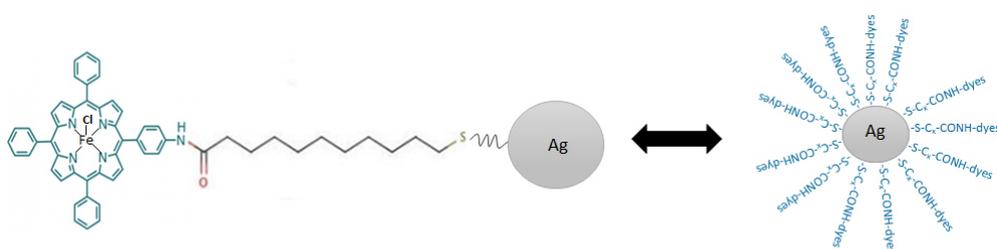


FIGURE 4.10 – Le résultat de greffage : recouvrir la surface de la nanoparticule de ferriporphyrine grâce aux thiols+chaîne C carbonée, comme espaceur.

Avant de passer aux voies de greffage, nous allons développer les deux liaisons indépendamment : la liaison entre les nanoparticules et la molécule organothioloée, et la liaison amide, dans leur ordre de présentation.

4.3.1 Fonctionnalisation des nanoparticules par les thiols

Après synthèse, lavage et sélection des nanoparticules il est possible de les fonctionnaliser avec des molécules organothioloées. Pour ce faire, une solution dans l'isopropanol de 11-MercaptoUndecAnoïque(MUA) est ajoutée à une solution aqueuse de nanoparticules et mis sous agitation pendant une nuit à 4°C. La fonction thiol SH a une affinité forte avec l'argent, puisque ce dernier possède deux doublets non-liants qui peuvent créer une liaison covalente. Les MUA vont venir remplacer les citrates, utilisés pour la synthèse des nanoparticules et pour stabiliser les nanoparticules métalliques en solution [61]. Le graphe 4.11.(a) montre l'influence du greffage d'un thiol MUA sur l'absorption des nanoparticules.

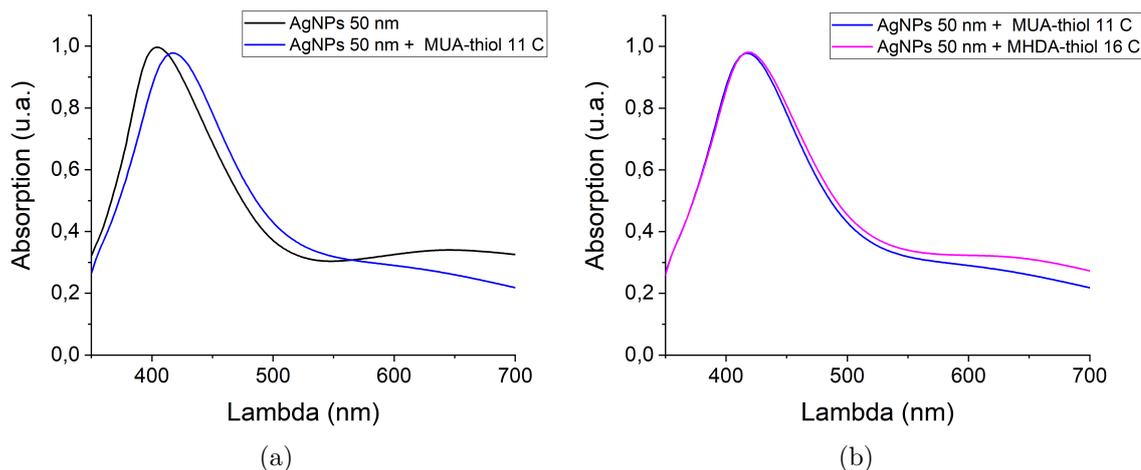


FIGURE 4.11 – (a) Spectres d’absorption des nanoparticules avant (en noir) et après (en bleu) fonctionnalisation par le thiol. (b) Spectres d’absorption des nanoparticules fonctionnalisées par des molécules organothiées de longueurs différentes : le MUA, une chaîne de 11 carbones (en bleu) et le 16-MercaptoHexaDecAnoïque (MHDA) une chaîne de 16 carbones (en violet).

Le spectre en noir sur la figure 4.11.(a) correspond à l’absorption des nanoparticules seules en solution, l’absorption est centrée autour de 405 nm. En bleu, est présenté le spectre d’absorption des nanoparticules fonctionnalisées par des molécules organothiées (MUA). Les nanoparticules fonctionnalisées ont une absorption à 418 nm. Il y a eu un décalage de 13 nm vers le rouge et pas d’élargissement de l’absorption prouvant le bon greffage des thiols sur les nanoparticules. Ce résultat est cohérent avec les calculs de résonance présentés à la partie 4.1.

Sur le graphe 4.11.(b), nous comparons l’absorption des nanoparticules fonctionnalisées avec des molécules organothiées possédant une chaîne de 11 (en bleu) et 16 carbones (en violet). Quand la chaîne carbonée liée au thiol est rallongée, nous constatons qu’il n’y a pas d’influence sur l’absorption. La longueur de la chaîne carbonée permet de moduler l’encombrement stérique à la surface des nanoparticules.

4.3.2 Synthèse de la liaison amide

La liaison amide consiste à lier la fonction amine (NH_2) de la porphyrine avec la fonction acide ($-COOH$) de la molécule organothiée, pour créer une liaison avec une fonction amide ($-NHC=O$) [60]. La réaction est réalisée sous atmosphère d’argon et dans le Tétrahydrofur anhydre (THF). Le principe et le produit final de synthèse, que nous noterons MUA + ferriporphyrine dans la suite du chapitre, sont schématisés sur la figure 4.12. Pour ce faire différents réactifs sont utilisés : le PentaFluoroPhénol (PFP) seul ou un mélange de DiCyclohexylCarbodiimide (DCC) et de N-HydroxySuccinimide (NHS). Les mécanismes réactionnels sont décrits respectivement figures 4.13 pour le

PFP, et 4.14 pour le mélange DCC/NHS. Nous avons suivi les protocoles décrit dans les références suivantes : [62] [63].

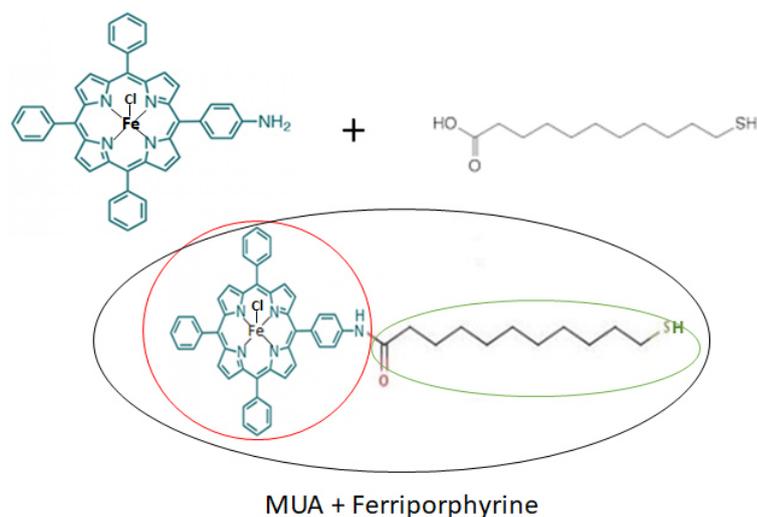


FIGURE 4.12 – Synthèse de la liaison amide. La ferriporphyrine est entourée en rouge, le MUA en vert et le produit final voulu (le MUA + Ferriporphyrine) en noir

Le mécanisme réactionnel avec le PFP est schématisé sur la figure 4.13. Sur les mécanismes réactionnels ci-dessous nous avons mis en évidence en couleur la ferriporphyrine, le MUA et le produit final de synthèse, présentés sur la figure 4.12.

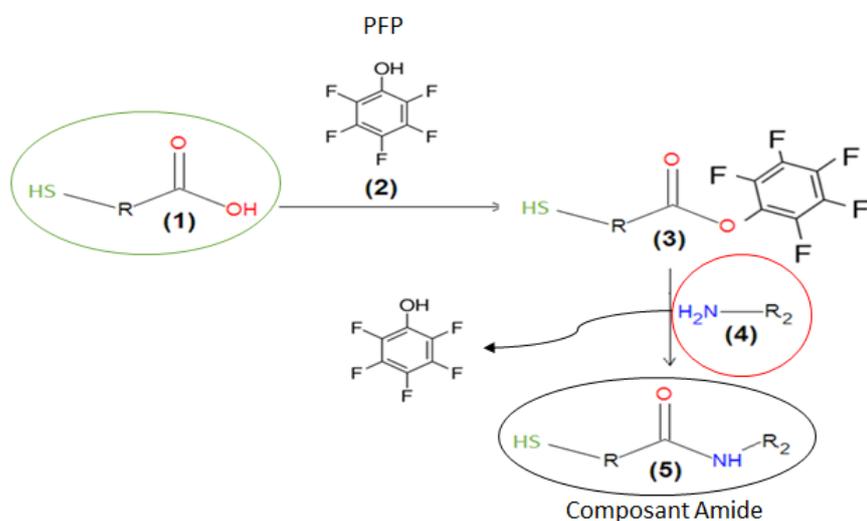


FIGURE 4.13 – Mécanisme réactionnel de la synthèse de la liaison amide avec le PFP. (1) le MUA, (2) le PFP, (3) un sous-produit de réaction, (4) la porphyrine et (5) le produit final, le MUA + Ferriporphyrine

En première étape l'oxygène du PFP va venir se lier au carbone de la fonction acide par substitution nucléophile. Ensuite la porphyrine va substituer le groupement partant (le pentafluorophényle) : l'azote de l'amine va se lier au carbone de l'acide créant ainsi la fonction amide de la liaison souhaitée.

Le mécanisme avec le DCC et le NHS est différent, il comporte une étape supplémentaire et il est schématisé sur la figure 4.14.

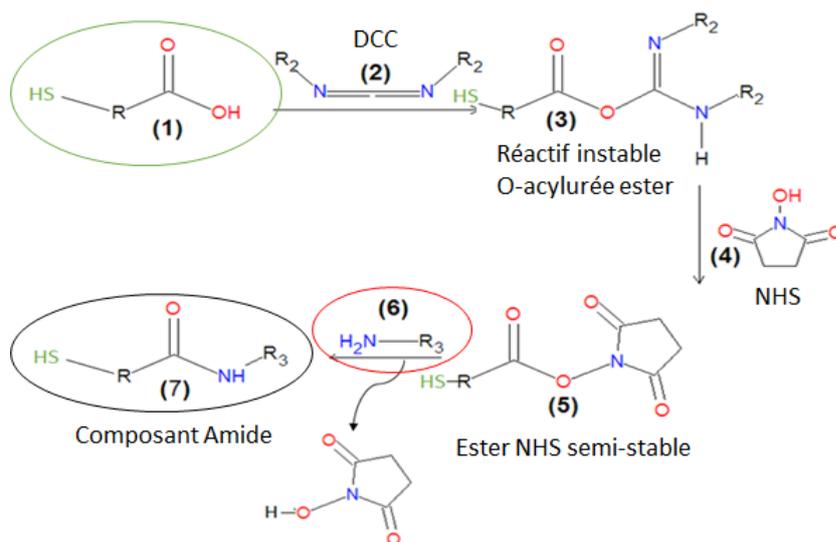


FIGURE 4.14 – Mécanisme réactionnel de la liaison amide avec le mélange de DCC et de NHS. (1) le MUA, (2) DCC, (3) un sous-produit de réaction instable, (4) le NHS, (5) un sous-produit de réaction semi-stable, (6) la porphyrine et (7) le produit final, le MUA + Ferriporphyrine.

Le carbone situé entre les azotes du DCC va venir se fixer par addition nucléophile à l'un des oxygènes de l'acide, récupérant son hydrogène au passage pour l'un des deux azotes. Le composé créé est très instable, ainsi par substitution un oxygène du NHS (celui lié à un hydrogène) va venir se fixer au carbone de l'acide. Comme précédemment avec le PFP, le groupement partant ainsi créé va céder sa place, toujours par substitution, à l'azote de la fonction amine du colorant, créant ainsi la liaison amide. Il est possible de faire la réaction DCC+NHS en substituant le NHS avec le PFP, le principe réactif reste identique.

Les concentrations sont autour de 10^{-2} M pour les réactifs (PFP, DCC et NHS) et de 1 mM pour le MUA et la porphyrine. Les réactions se passent dans l'obscurité, sous agitation et sous atmosphère d'argon, pour limiter la présence d'eau. Les réactifs (PFP ou DCC/NHS) sont mélangés au MUA une heure avant d'ajouter la porphyrine pendant un temps variable, de 30 min à 12 h.

4.3.3 Caractérisation de la liaison amide

Nous avons utilisé deux techniques de caractérisation pour la liaison amide : la spectroscopie d'absorption Infra-Rouge (IR) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Elles vont nous permettre d'identifier les produits souhaités, non souhaités et intermédiaires réactionnels. Les deux techniques vont également permettre de confirmer si le produit final souhaité a été bien synthétisé.

Spectroscopie Infra-rouge

La spectroscopie Infra-Rouge (IR) est basée sur les interactions d'une onde électromagnétique avec des liaisons du matériau analysé. Les phénomènes d'absorption observés sont liés à l'apparition d'une variation de moment dipolaire au niveau de la liaison chimique concernée (conversion de l'excitation lumineuse en mouvement : élongation, déformation, balancement...moléculaire). Nous voulons observer les vibrations de la liaison amide que nous cherchons à synthétiser. Figure 4.15 le spectre infra-rouge du produit de la synthèse est présenté.

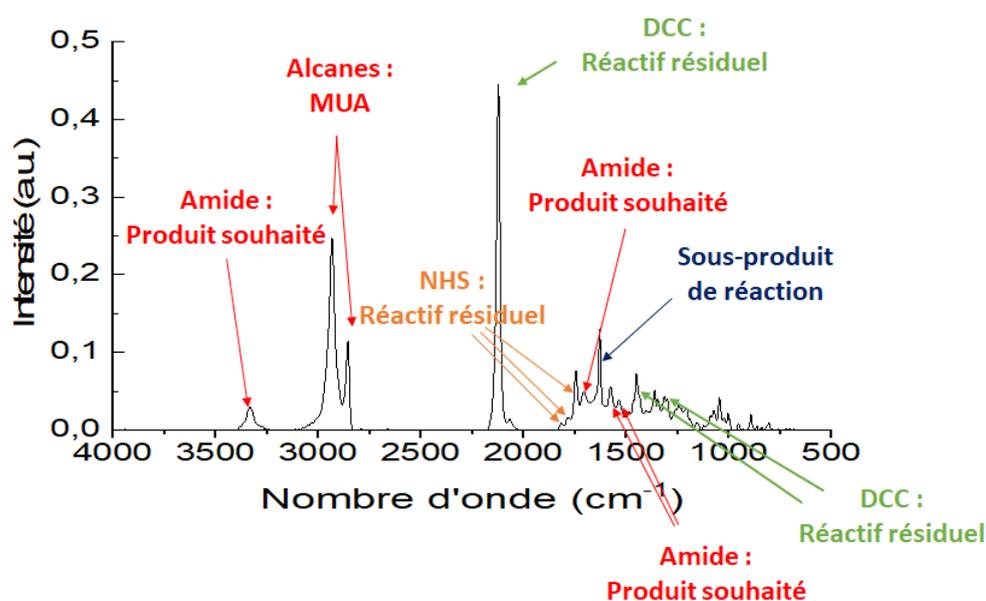


FIGURE 4.15 – Spectre Infra-Rouge (IR) du produit synthétisé.

Nous nous proposons d'énumérer les différentes vibrations identifiables [64]. Nous avons 4 signaux correspondant à la fonction amide du produit finale souhaité, marqués en rouge et représenté à la figure 4.16 :

- Pic à 3315 cm^{-1} : élongation de la liaison N-H libre
- Pic à 1690 cm^{-1} : élongation de la liaison C=O amide
- Pics à 1570 et à 1520 cm^{-1} : déformation dans le plan de la liaison N-H

Les molécules et les liaisons décrites dans ce paragraphe sont schématisées sur la figure 4.16.

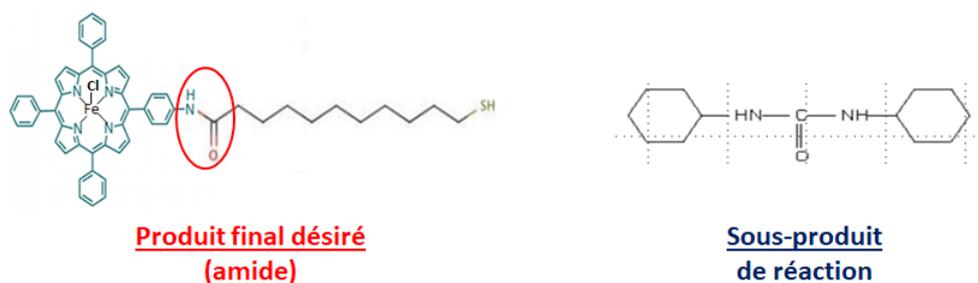


FIGURE 4.16 – Formules topologiques du produit final désiré et d'un sous-produit de réaction, une molécule de dicyclohexylurée.

Toujours en rouge les pics à 2930 et 2850 cm^{-1} correspondent à l'élongation des liaisons C-C du MUA, présent dans le produit final souhaité mais aussi dans les réactifs intermédiaires et produits non-souhaités.

Ensuite nous observons 6 vibrations qui correspondent à des réactifs en excès ou des produits non-souhaités :

- Le DCC (en vert) : élongation des liaison C=N correspondant au pic assez intense à 2120 cm^{-1} et au pics à 1440 et 1290 cm^{-1}
- Le NHS (en orange) : les trois pics autour de 1700 cm^{-1} correspondent à la liaison C=O cétone.
- Un sous-produit de réaction, une molécule de dicyclohexylurée (en bleu marine et représenté à la figure 4.16) : le pic à 1630 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C=O.

Nous observons la présence de la fonction amide mais aussi d'autres signaux correspondant à des réactifs intermédiaires ou non souhaités.

RMN

Pour être sur que nous avons bien lié le MUA et la porphyrine, nous avons fait des caractérisations par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) après élimination du THF de notre produit final. La RMN permet de connaître l'environnement chimique autour d'un type d'atome définit (H, C, F,...), c'est à dire avec une fréquence propre d'oscillation de spin nucléaire. Les spectres RMN faits à la résonance du spin de l'atome d'hydrogène sont appelés spectres RMN du proton. La figure 4.17 présente un schéma du dispositif RMN, constitué d'enclaves avec de l'hélium liquide et d'une chambre à vide, pour maintenir la bobine supra-conductrice à basse température.

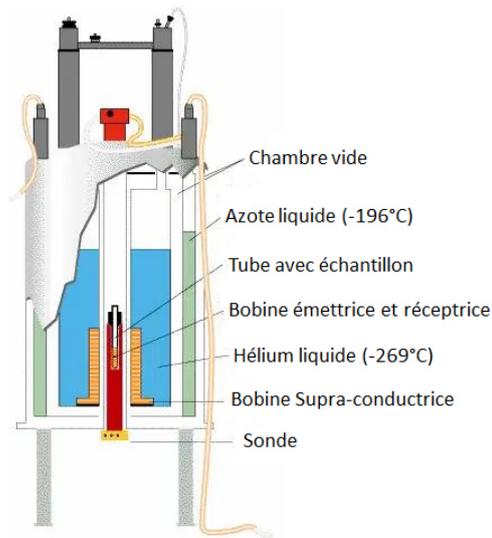


FIGURE 4.17 – Schéma d'un dispositif RMN [65].

La bobine émet un champ magnétique à la même fréquence du spin nucléaire de ce type d'atome. Nous allons expliquer le principe de la RMN avec l'atome d'hydrogène, qui a une fréquence d'oscillation de son spin nucléaire à 400 MHz. Sur la figure 4.18 le schéma du principe de la RMN est présenté. Le champ \vec{B}_0 (figure 4.18) est généré à la fréquence 400 MHz, permettant d'orienter tous les spins des atomes d'hydrogène de l'échantillon dans la même direction.

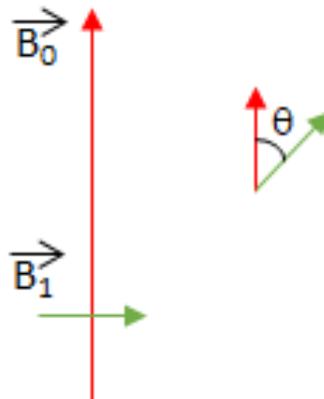


FIGURE 4.18 – Schéma de principe de la RMN.

L'échantillon est placé au centre du dispositif où se trouve une bobine émettrice/détectrice, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.17.(a). La bobine va émettre, par pulsions, le champ \vec{B}_1 . Ce dernier, pendant un laps de temps, oriente les spins de tous les atomes d'hydrogène (fréquence à 400 MHz) d'un angle θ par rapport à l'orientation initiale selon \vec{B}_0 (figure 4.18).

Après impulsion chaque spin revient par amortissement à l'équilibre en faisant des oscillations, ainsi nous obtenons la courbe amortie présentée à la figure 4.19(a) : le signal Free Inductance Delay (FID). Ce processus d'amortissement correspond à la précession circulaire de Larmor.

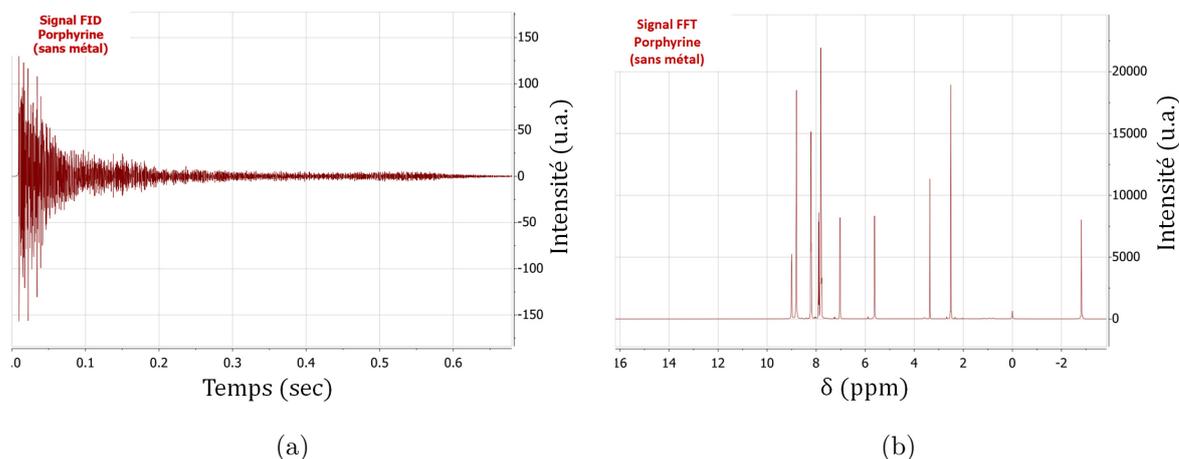


FIGURE 4.19 – (a) Signal FID de la Porphyrine (sans métal), correspondant aux oscillations amorties de précession circulaire de Larmor. (b) Signal RMN du proton (^1H) de la porphyrine (sans métal) après transformée de Fourier (FFT).

Or tous les atomes d'hydrogène n'ont pas le même environnement, ce qui a une influence sur l'amortissement. Ainsi en procédant à une Transformée de Fourier (FFT), nous discriminons chaque atome d'hydrogène de l'échantillon avec un signal d'amortissement identique (graphe 4.19.(b)). Chaque signal s'exprime en fonction de leur déplacement chimique δ , en partie par million (ppm). Un exemple de lecture d'un spectre RMN est développé en annexe, partie 4.8.1, avec la molécule d'éthanol.

Comme vu précédemment, à la figure 4.12, lors de la réaction de la liaison amide, l'amine de la porphyrine disparaît pour laisser place à une fonction amide. C'est ce changement qui va nous permettre de déterminer si le produit final désiré a été synthétisé ou non. Pour la RMN nous n'utilisons pas de porphyrines métallés et éliminons le THF, leur signal étant trop fort. Sur la figure 4.20 sont présentés les spectres RMN complets du proton du produit final de la synthèse, en bleu, et de la porphyrine non-métallée, en vert.

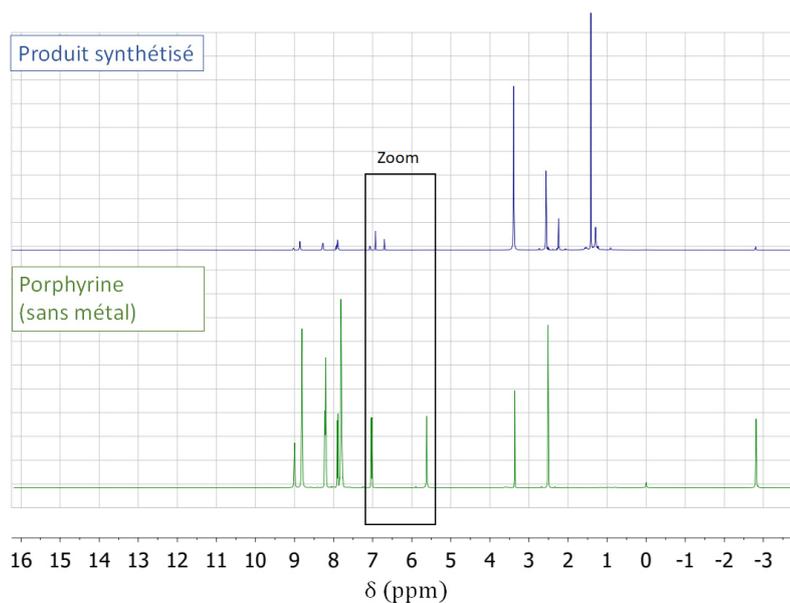


FIGURE 4.20 – Spectres RMN 1H du produit final synthétisé (en bleu) et de la porphyrine (en vert).

Intéressons nous à la zone entre 5.3 et 7.5 ppm (encadré noir sur la figure 4.20). Nous obtenons la figure 4.21.

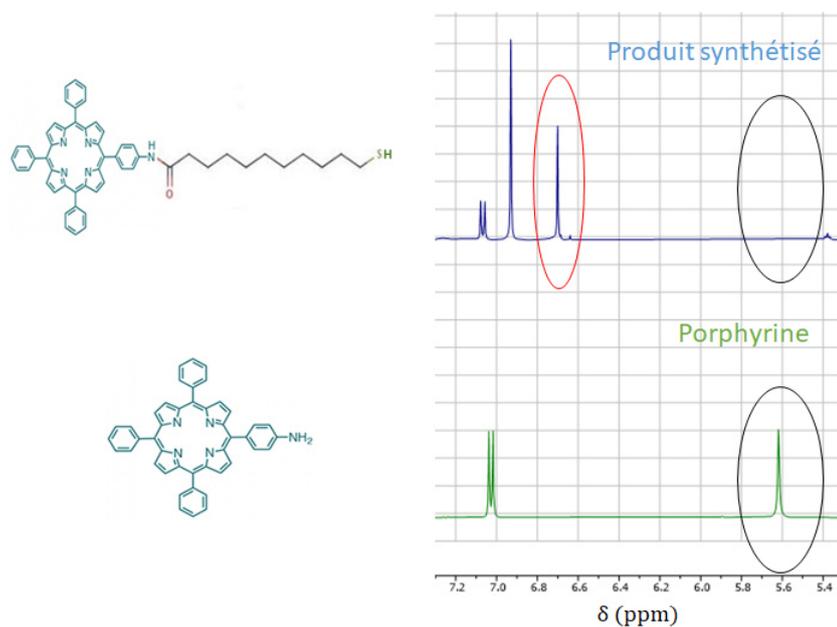


FIGURE 4.21 – Spectres RMN 1H pris entre 5.3 et 7.3 ppm (encadré noir sur la figure 4.20) du produit final synthétisé (en bleu) et de la porphyrine (en vert).

Nous avons deux différences remarquables entre le spectre RMN du proton du produit

final (en bleu) et celui de la porphyrine (en vert). Premièrement la disparition du signal à 5.4 ppm (entouré en noir) correspondant aux hydrogènes de l'amine de la porphyrine et deuxièmement l'apparition d'un signal à 6.7 ppm (entouré en rouge) correspondant à l'hydrogène de l'amide synthétisée. Cela confirme la présence de porphyrine liée à un MUA. Nous avons synthétisé une fonction amide à partir d'une fonction amine et d'une fonction acide carboxylique.

Malgré la présence de produits non souhaités nous avons la certitude que nous lions des MUA et porphyrines en quantité. Ainsi nous pouvons opérer un premier greffage sur les nanoparticules en solution.

4.4 Voie 1 : liaison amide avant greffage sur les nanoparticules

Cette section est consacrée à la première voie de greffage sur les nanoparticules : la voie 1. Ainsi après la création de la liaison amide entre le MUA et le colorant, il ne reste plus qu'à les greffer sur les nanoparticules métalliques avec la fonction thiol (SH). Sur la figure 4.22 est schématisé le principe de greffage de la voie 1.

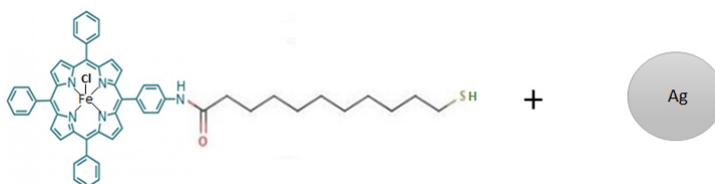


FIGURE 4.22 – Principe de la Voie 1 : la liaison entre le thiol et le colorant est faite avant le greffage sur les nanoparticules.

Le greffage d'une nanoparticule avec le MUA et la porphyrine est délicat à caractériser. Dans un premier temps nous avons testé l'efficacité de notre greffage sur une couche pleine d'argent pour caractériser le dépôt grâce au montage optique "leakage", qui a été décrit à la partie 2.2. L'interaction de la fonction thiol devrait nécessairement se produire avec une couche continue d'argent, pour pouvoir espérer se produire sur les nanoparticules d'argent.

4.4.1 Tests sur surface d'argent

Nous avons déposé par bain, sur une couche pleine d'argent de 50 nm, des ferriporphyrines liées à la molécule organothioloée. Après rinçage (THF, éthanol et eau déionisée) la plaque est montée sur le dispositif optique "leakage" pour observer la relation de dispersion du plasmon, comme décrit dans le deuxième chapitre partie 2.2. L'imagerie du plan de Fourier est obtenue grâce au spectromètre attendant au montage optique. Comme vu précédemment dans le deuxième chapitre à la partie 2.3.1, le mode plasmon à la surface

de l'argent est sensible à ce qui est déposé dessus. Figure 4.23 sont présentées les réflectivités pour une couche d'argent seule de 50 nm et avec un dépôt de ferriporphyrine sur la couche d'argent, obtenues grâce au dispositif optique "leakage".

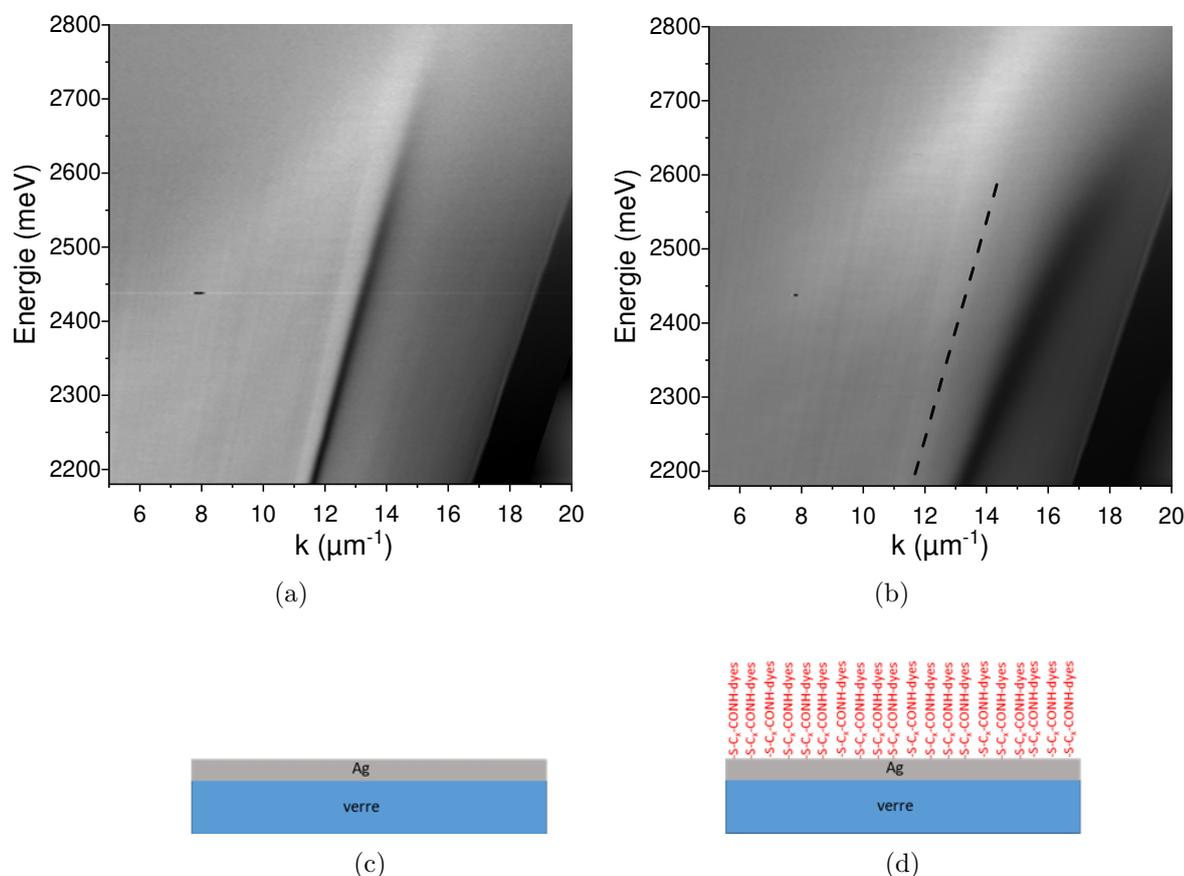


FIGURE 4.23 – Images de réflectivité expérimentale d'une couche d'argent de 50 nm (a) et après le dépôt de la ferriporphyrine (b). Le trait noir en pointillés correspond à la position du plasmon pour la couche d'argent seule, relevée sur la figure (a). Schémas d'une couche d'argent seule (c) et avec le greffage d'une couche de ferriporphyrine (d).

Sur la figure 4.23.(a), la dispersion du plasmon reste quasiment rectiligne, correspondant à la dispersion du mode plasmon sur une couche d'argent. Sur la figure 4.23.(b), avec la couche greffée de ferriporphyrine, la dispersion du plasmon se courbe et change de position par rapport à l'image 4.23.(a). Sur l'image 4.23.(b), le trait en pointillé représente la position du plasmon sur la figure 4.23.(a). L'anticroisement est attendu à 2950 meV et n'apparaît pas sur la figure 4.23, puisqu'autour de 2300 meV, la résonance de la ferriporphyrine est très éloignée. L'écart entre les dispersions montre qu'une couche d'une certaine épaisseur a été déposée. Son épaisseur est estimée à 30 nm, grâce au calcul de la propagation du plasmon $E_{SP}(k)$ fait par les matrices de transfert (méthode décrite à la partie 2.3.1).

Si nous comparons cette épaisseur avec celle du produit final MUA + ferriporphyrine, nous nous apercevons que l'épaisseur de la couche déposée correspond à un empilement ou à des amas. La longueur du produit final MUA + ferriporphyrine attendue est de l'ordre de 3 nm. En effet une liaison C-C mesure 1.39 angström et il y a un angle de 109° entre deux liaisons. La longueur du MUA + ferriporphyrine équivaut à 28 liaisons C-C, nous avons donc une longueur totale de 3.3 nm. De plus l'élargissement du mode plasmon (sur la figure 4.23.(b)), correspondant à des pertes pouvant être liées à une rugosité de la couche déposée, laisse supposer une hétérogénéité du dépôt. Ce premier résultat suggère que nous n'avons pas une couche uniforme de MUA + ferriporphyrine à la surface de la couche d'argent.

De plus nous avons fait des images en luminescence au microscope de la couche déposée pour identifier d'éventuelles sur-épaisseurs, correspondants aux 30 nm mesurés. Sur la figure 4.24 est présentée une image microscope en luminescence au grossissement x100.

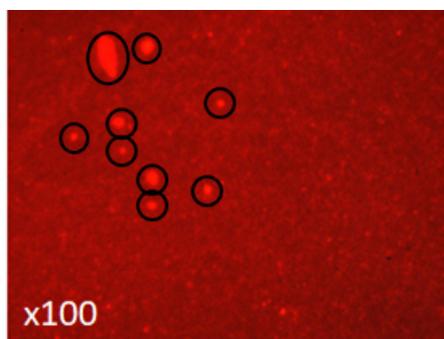


FIGURE 4.24 – Photographie microscope en luminescence de la couche pleine de porphyrine après dépôt (grossissement x100, ON=0.90, objectif plan).

Nous voyons ressortir des agrégats (cerclés en noir sur la figure 4.24), les paquets qui fluorescent le plus. Ces agrégats sont sur un fond de ferriporphyrine de faible épaisseur, correspondant à la faible luminescence de fond. Les agrégats peuvent venir du stacking des cycles aromatiques des ferriporphyrines [66] et, ou de ponts disulfures entre les thiols [67]. En conclusion la couche est très irrégulière localement et le mode plasmon traduit ces irrégularités par une variation de la dispersion d'un point à un autre de la couche.

Nous pouvons conclure que le dépôt par la voie 1 sur couche pleine ne permet pas de bénéficier d'une couche homogène de MUA + ferriporphyrine, le dépôt est difficilement contrôlable, ce qui annonce des difficultés pour l'application de cette voie de greffage avec les nanoparticules en solution.

4.4.2 Mélange avec nanoparticules

Dans un premier temps nous avons fait le mélange des nanoparticules en solution aqueuse avec le mélange organique de ferriporphyrine liées aux MUA. Pour l'ensemble des greffages nous avons la stratégie suivante : être en excès de MUA + ferriporphyrine pour le greffage, puis éliminer le surplus par des lavages puis centrifuger, comme présenté à la partie 4.2.1.

Figure 4.25 sont présentées les absorptions de la ferriporphyrine (en violet), des nanoparticules (en noir) et après le mélange du MUA + ferriporphyrine avec les nanoparticules (en bleu).

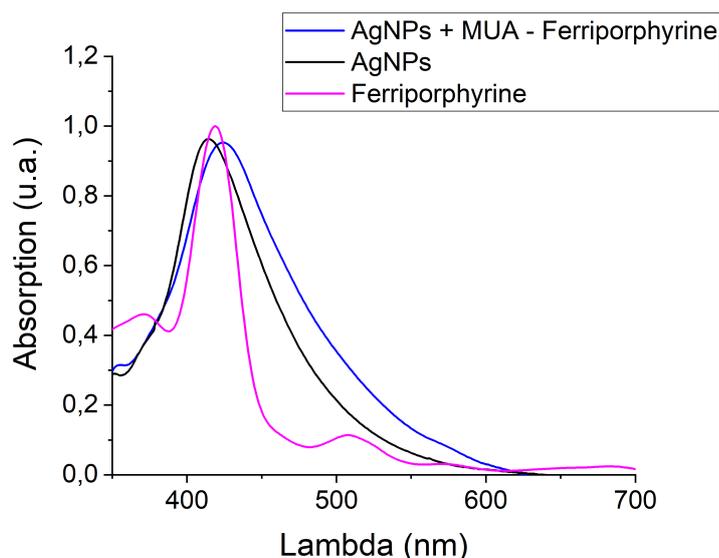


FIGURE 4.25 – Spectres d'absorption de la ferriporphyrine (en violet), des nanoparticules d'argent (en noir) et après mélange du MUA + ferriporphyrine avec les nanoparticules (en bleu).

Nous pouvons voir un déplacement vers le rouge de 8 nm de l'absorption après mélange des nanoparticules avec une solution de MUA + ferriporphyrine, par rapport à l'absorption des nanoparticules seules. De plus aucun élargissement de la largeur à mi hauteur de l'absorption est observé. Ceci rappelle le comportement observé lors de la fonctionnalisation des nanoparticules par le thiol (figure 4.11). Par contre, nous ne distinguons pas l'apparition de deux absorptions distinctes, caractérisant la création de deux nouveaux états polaritoniques correspondant au couplage fort.

A partir de là, nous pouvons émettre deux hypothèses :

- La densité de greffage est trop faible autour des nanoparticules et le régime de couplage fort ne peut être atteint.
- La présence d'un problème de solvant où les entités en présence s'agrègent dans leur milieu respectif, aqueux pour les nanoparticules et organique (THF) pour le MUA + ferriporphyrine, empêchant ainsi la fonctionnalisation des nanoparticules.

Sur la figure 4.26 sont présentées les photographies de dépôts métalliques (gris-brun, photographie 4.26.(a)) et organique (vert, photographie 4.26.(b)) dans les tubes à centrifugeuse juste après mélange.

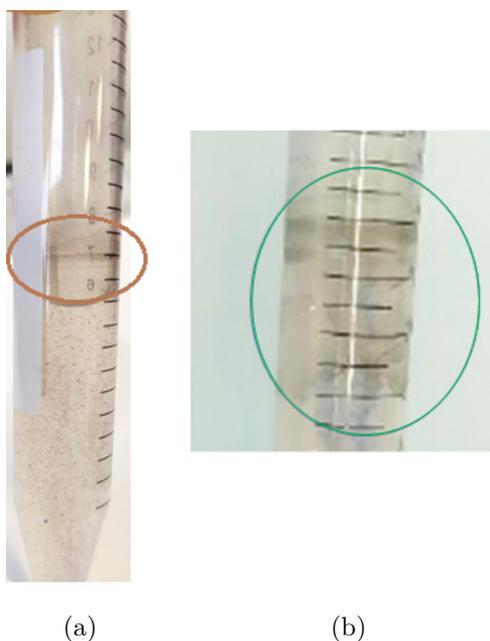


FIGURE 4.26 – Photographies de dépôt métallique (a) et organique (b) dans les tubes.

Ces images de dépôt et d'agrégation tendent à confirmer notre deuxième hypothèse. Nous avons un problème d'affinité entre les solvants, les MUA + ferriporphyrine (phase organique) ne peuvent se mélanger avec les nanoparticules (la phase aqueuse). Ainsi l'un ou l'autre s'agrège et se dépose sur les bords du tube. Pour palier ce problème nous avons choisi d'éliminer l'un des solvants. Nous avons développé plusieurs voies d'amélioration : la première a consisté à lyophiliser les nanoparticules et la deuxième à enlever à la centrifugeuse le plus d'eau possible des nanoparticules. Ces deux méthodes n'ont pas fonctionnées et sont présentées en annexe de ce chapitre à partir de la partie 4.8.2.

Nous n'avons pas pu observer de couplage fort, ni même pu confirmer si nous arrivons à correctement greffer la ferriporphyrine à la surface des nanoparticules, c'est-à-dire obtenir un greffage homogène en épaisseur et en recouvrement. Nous allons donc voir une autre méthode de greffage : la voie 2.

4.5 Voie 2 : liaison amide après greffage sur les nanoparticules

Cette section est consacrée à la deuxième voie de greffage utilisée : la voie 2. La voie 2 consiste à venir greffer les thiols sur les nanoparticules avant de faire la liaison amide entre le MUA et le colorant. Sur la figure 4.27 est schématisé le principe du greffage par la voie 2.



FIGURE 4.27 – Principe de la voie 2 de greffage : venir greffer les thiols sur les nanoparticules avant de faire la liaison amide entre le MUA et le colorant.

Comme précédemment nous allons d'abord tester cette voie sur couche mince d'argent et estimer l'épaisseur déposée.

4.5.1 Tests sur surface d'argent

Nous avons réalisé deux différentes épaisseurs d'argent pour vérifier le bon greffage du colorant : 10 nm pour mesurer l'absorption de la couche au spectromètre et 50 nm pour estimer l'épaisseur déposée grâce au dispositif optique "leakage". Pour les deux épaisseurs d'argent déposées sur substrat, voici les étapes de dépôt par la voie 2 :

- bain de MUA pendant 1 nuit au réfrigérateur dans le noir
- rinçage (isopropanol)
- bain de réactifs PFP ou mélange DCC/NHS pendant 1h, dans le noir
- rinçage (THF)
- bain de ferriporphyrine pendant une période variable, dans le noir
- rinçage (THF, éthanol et eau déionisée) et séchage

Pour mesurer l'absorption des ferriporphyrines greffées, un greffage a été réalisé sur une couche de 10 nm d'argent. Une couche d'épaisseur de 10 nm d'argent est trop faible pour un quelconque couplage plasmonique avec la ferriporphyrine, elle n'est là que pour permettre de greffer le colorant. L'absorption de la couche d'argent sans colorant est mesurée et soustraite à l'absorption de la couche d'argent greffée en ferriporphyrine et présentée à la figure 4.28.(a).

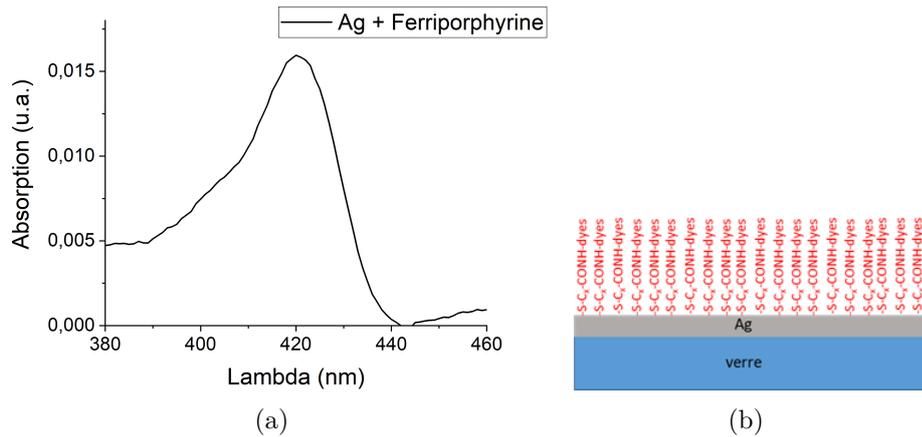


FIGURE 4.28 – (a) Spectre d’absorption d’une couche de porphyrine déposée sur une surface d’argent de 10 nm. (b) Schéma d’une couche de ferriporphyrine greffée sur une couche d’argent, le tout sur un substrat en verre.

Nous pouvons observer une absorption à 420 nm correspondant à la ferriporphyrine qui a déjà été mesurée précédemment en solution (figure 4.8). Il est alors possible d’estimer l’épaisseur de la couche de porphyrine en la déposant sur une couche mince d’argent de 50 nm et en la caractérisant grâce au montage optique en "leakage". Sur la figure 4.29 est présentée la relation de dispersion du plasmon se propageant à la surface de l’argent après dépôt de la porphyrine.

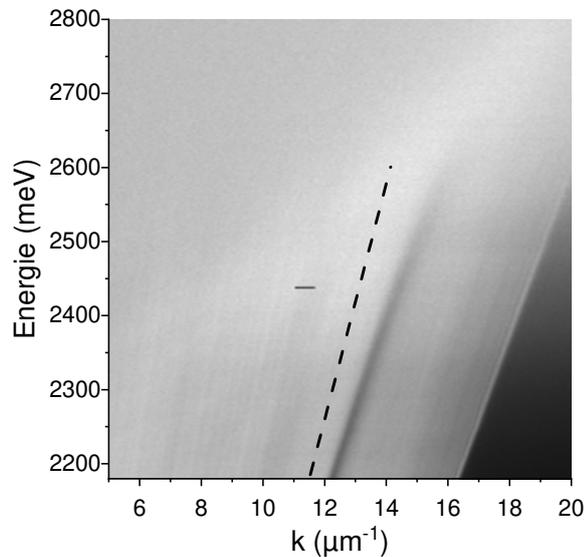


FIGURE 4.29 – Image de réflectivité d’une couche de ferriporphyrine déposée sur une surface d’argent de 50 nm d’épaisseur. Le trait noir en pointillés correspond à la position de la dispersion du plasmon pour une couche d’argent de 50 nm.

Sur la figure 4.29 le trait noir en pointillés correspond à la position de la dispersion

du plasmon pour la couche d'argent seul de 50 nm. Comme précédemment dans la partie 4.4.1 avec la voie 1, l'anticroisement n'apparaît pas car il est à 2950 meV. La relation de dispersion se décale aux grands vecteurs d'onde et reste étroite. Nous avons pu estimer l'épaisseur du dépôt à 15 nm, grâce au calcul des matrices de transfert. L'épaisseur est plus réduite que pour la voie 1, partie 4.4.1, mais reste supérieure à la longueur "théorique" de la chaîne moléculaire MUA + ferriporphyrine comme discuté précédemment dans la partie 4.4.1.

Nous avons observé au microscope l'aspect des dépôts en surface, pour vérifier s'il n'y avait pas trop de rugosité. Sur la figure 4.30 les photographies de la couche sont présentées : en éclairage à la lampe blanche au grossissement x4 et en luminescence au grossissement x50. Nous pouvons observer que la couche est homogène et qu'elle a une luminescence satisfaisante, avec une qualité proche des dépôts de J-agrégats comme présenté à la partie 2.1.3 du chapitre 2.

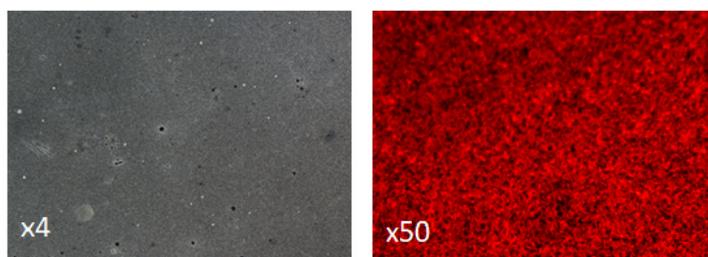


FIGURE 4.30 – Photographies par microscope d'une couche de ferriporphyrine déposée sur une surface d'argent, respectivement de gauche à droite, en éclairage à la lampe blanche (x4, ON=0.13, Pla Fluor) et en luminescence (x50, 0.80, LU Plan Fluor).

Ainsi nous arrivons à déposer une couche homogène de quelques nanomètres sur une surface d'argent. Nous pouvons passer au dépôt sur les nanoparticules en solution.

4.5.2 Greffage en solution

Les nanoparticules doivent être dans un minimum d'eau, sinon elles s'agrègent et ne peuvent plus se re-disperser. Ainsi pour cette voie les nanoparticules sont sélectionnées par centrifugation, le surnageant est retiré et directement mélangé aux réactifs DCC/NHS ou PFP puis à la ferriporphyrine, selon le protocole précédent et présenté à la partie 4.5.1. Le graphe 4.31.(a) présente les absorptions de la ferriporphyrine seule en solution (en rouge) et après mélange avec les nanoparticules (en noir).

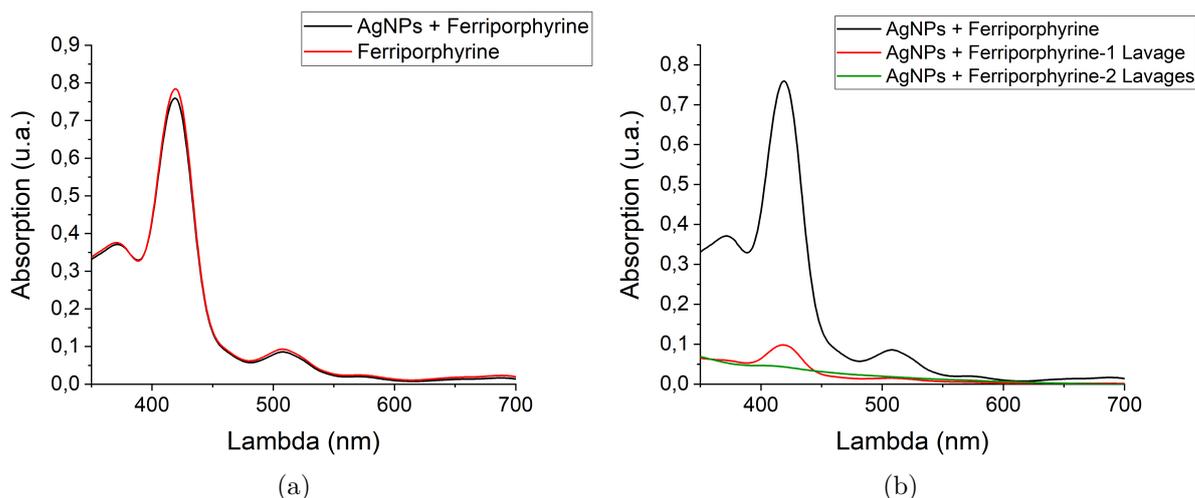


FIGURE 4.31 – (a) Spectres d’absorption de la ferriporphyrine avant (tracé en rouge) et après greffage sur les nanoparticules (tracé en noir). (b) Les spectres d’absorption juste après mélange (tracé en noir), après un premier lavage (tracé en rouge) et après un deuxième lavage (tracé en vert).

Comme nous pouvons le voir les spectres sont similaires sur la figure 4.31.(a), la ferriporphyrine non greffée est en excès. Nous supposons que l’absorption de la ferriporphyrine masque complètement l’absorption des nanoparticules greffées et qu’il va falloir éliminer l’excès de ferriporphyrine par des lavages. Sur le graphe 4.31.(b) sont présentées les absorptions au fur et à mesure des lavages du mélange de greffage. A partir du deuxième lavage, le pic correspondant à la ferriporphyrine est absent et celui des nanoparticules ne réapparaît pas. Nous rappelons qu’il s’agit ici de lavages et non de dilutions, aucun risque que le signal des nanoparticules s’amenuise considérablement dû à une plus faible concentration (figure 4.7). Comme précédemment pour la voie 1 (figure 4.25), après les lavages les nanoparticules ne se redispersent pas, suggérant qu’elles s’agrègent. Nous rencontrons à nouveau les mêmes problèmes d’affinités entre les solvants, les nanoparticules ne sont pas stables dans le THF, elles s’agrègent.

4.5.3 Conclusion sur le greffage en solution

Avant de faire des essais de greffage sur les nanoparticules en solution, nous avons testé les deux voies de greffage sur couche mince d’argent. Ces tests préliminaires ont été satisfaisants pour la voie 2 et nous avons pu estimer une épaisseur homogène de 15 nm environ. Malheureusement pour les deux voies les essais de greffage des nanoparticules en solution n’ont pas abouti à l’observation du résultat attendu : le couplage fort. Des problèmes d’affinité des nanoparticules avec le THF conduisaient à la perte des nanoparticules et à leur non redispersion. Notre but étant de développer une méthode simple, nous avons renoncé au greffage en phase liquide.

4.6 Nanoparticules en surface

Cette section est consacrée au greffage de la ferriporphyrine sur des nanoparticules stabilisées, hors de leur solvant, sur un substrat en verre. Cela permet de s'affranchir des problèmes de non affinité entre les solvants, puisque les nanoparticules stabilisées en surface peuvent être facilement passées d'un solvant à un autre. De plus les qualités de résonance plasmon pour le couplage fort des nanoparticules sont gardées (figure 4.8.(d)).

Pour stabiliser les nanoparticules sur une surface, nous utilisons des substrats en verre silanisés. Après nettoyage des substrats en verre, ces derniers sont plongés dans une solution de 3 aminopropyltriéthoxysilane (APTES) à 1% dans du méthanol pendant 45 min. Pendant cette étape les silanols vont venir se greffer sur le verre puis les fonctions amines se lieront aux nanoparticules d'argent. Après la silanisation la couche est polymérisée à l'étuve puis rincée et séchée pour éliminer le surplus [68]. Les substrats fonctionnalisés sont ensuite plongés dans une solution de nanoparticules d'argent, rincés puis séchés [69]. Sur le graphe 4.32.(a) sont présentés les absorptions des couches déposées après 30 min (en noir) et 3h (en bleu) de bain.

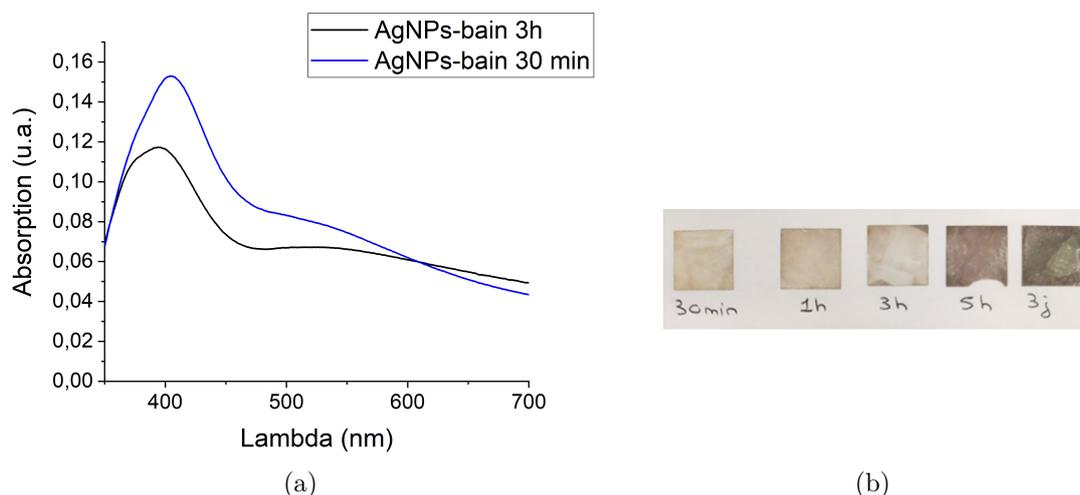


FIGURE 4.32 – (a) Les spectres d'absorption des nanoparticules déposées en surface après un bain de 30 min (en noir) et de 3 h (en bleu). (b) Photographie montrant l'évolution de la couleur des substrats en fonction du temps de dépôt.

Les absorptions des nanoparticules ainsi déposées sont satisfaisantes, assez intenses, elles sont positionnées dans le bon domaine de longueurs d'onde (autour de 400 nm) et leur largeur à mi hauteur reste raisonnable. Elles sont toutes les deux mesurées autour de 60, 65 nm. Sur la figure 4.32.(b) une photographie illustre l'évolution de la coloration des dépôts en fonction du temps. Nous voyons bien la coloration passer du jaune-brun (30 min, 1 h) au gris argenté (3 jours), confirmant le dépôt des nanoparticules et l'évolution de l'épaisseur dans le temps.

Pour le greffage de la ferriporphyrine sur les nanoparticules stabilisées en surface nous optons pour la voie 2, elle s'est révélée plus efficace. Nous utilisons le précédent protocole 4.5.1. Sur les figures 4.33.(a) et .(b) sont présentés les spectres d'absorption des nanoparticules (en noir), de la ferriporphyrine (en rouge) et après dépôt/rinçage (en bleu). Ici nous présentons les résultats pour deux temps de dépôt de la ferriporphyrine : 30 min (figure 4.33.(a)) et 2h30 (figure 4.33.(b)).

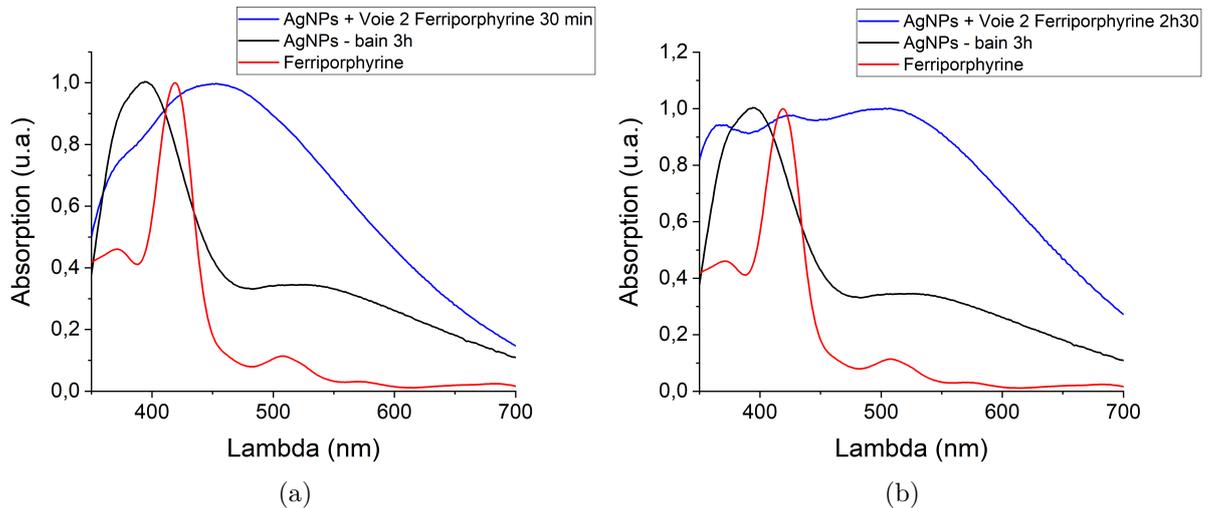


FIGURE 4.33 – Spectres d'absorption des nanoparticules sur substrat en verre (en noir), de la ferriporphyrine (en rouge) et après greffage (en bleu). Temps de greffage de la ferriporphyrine à 30 min (a) et à 2h30 (b).

Le dépôt de 30 min (figure 4.33.(a)) induit un spectre élargi, mais ce temps ne semble pas être suffisant pour faire apparaître les nouveaux pics que nous pourrions attribuer au couplage fort. Par contre le spectre correspondant au dépôt de 2h30 (figure 4.33.(b)) a une structure complexe avec plusieurs maxima. Sur le spectre tracé en bleu sur la figure 4.33.(b) nous observons l'apparition de nouveaux pics à 368 nm et 425 nm par rapport à la résonance plasmon de la nanoparticule et à l'absorption de la ferriporphyrine. Ces nouveaux pics pourraient correspondre au couplage fort entre la résonance de la nanoparticule et la ferriporphyrine.

Nous avons comparé les résultats expérimentaux de couplages fort aux simulations exposées au début de ce chapitre à la partie 4.1. Sur la figure 4.34 le spectre d'absorption expérimental des nanoparticules greffées de ferriporphyrine après 2h30 de dépôt (tracé en trait bleu) est présenté, avec les spectres simulés d'absorption de la ferriporphyrine (tracé en trait pointillés noir) et de la section efficace d'extinction d'une nanoparticule enrobée d'une couche de ferriporphyrine de 15 nm d'épaisseur (tracé en trait pointillés bleu).

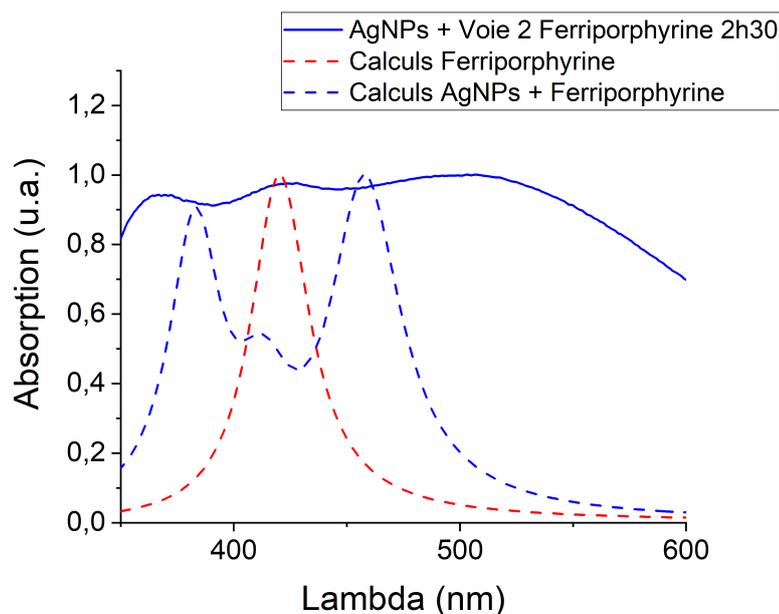


FIGURE 4.34 – Spectres d’absorption des nanoparticules après greffage (en bleu), spectre de l’absorption simulée de la ferriporphyrine (en trait pointillés rouge) et spectre de la section efficace d’extinction des nanoparticules après greffage (en trait pointillés bleu).

Le pic du milieu sur l’absorption des nanoparticules après greffage, tracée en trait bleu sur la figure 4.34, correspond bien à l’absorption de la ferriporphyrine. Par contre les pics correspondant aux polaritons P^+ et P^- ne correspondent pas en position, entre le spectre calculé (en trait pointillés bleu) et le spectre expérimental (en trait plein bleu). L’observation d’élargissements par rapport aux résultats attendus a été systématiquement observé sur le couplage fort de nanoparticules en solution [5]. Cet élargissement est attribué à la dispersion en taille des nanoparticules ainsi qu’à l’hétérogénéité probable du dépôt de ferriporphyrine sur les nanoparticules. Par contre l’agrégation est peu probable du fait de l’ancrage des nanoparticules sur la surface. Ces premiers résultats sont très encourageants sur la méthode mais sont arrivés à la fin de ma thèse, ce qui a empêché une analyse plus approfondie, en particulier grâce à des images de microscopie.

4.7 Conclusions sur le couplage fort avec les nanoparticules

Nous avons développé un protocole permettant, avec différents réactifs, de relier une nanoparticule à une molécule de ferriporphyrine. Pour cela une liaison amide entre la ferriporphyrine et un acide carboxylique a été réalisée. L'acide carboxylique est à une extrémité d'une chaîne carbonée, l'autre se terminant par un thiol qui se liera à la nanoparticule métallique. Nous avons exploré deux voies de greffage permettant de réaliser le greffage. Ceci nous a confronté à des problèmes d'affinité des nanoparticules avec l'un des solvants et la perte des agrégats métalliques. Nous avons résolu le problème en fixant les nanoparticules sur un substrat en verre ce qui a permis un greffage plus efficace de la ferriporphyrine et des premières mesures de couplage fort.

Ainsi la première perspective est une application chimique de catalyse d'oxydation sous rayonnement UV qui fait intervenir la ferriporphyrine. Il s'agit de l'oxydation du toluène, présentée sur la figure 4.35 [54].

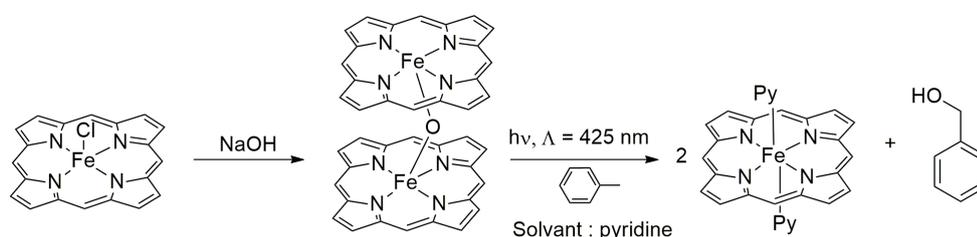


FIGURE 4.35 – Réaction de l'oxydation du toluène sous excitation lumineuse.

Une perspective à moyen terme se base sur le couplage entre deux colorant répartis autour de la même nanoparticule. Dans ce cas les deux colorants sont couplés à la même résonance plasmon ce qui peut induire du transfert d'énergie entre les deux molécules. Un photosensibilisateur, un bodipy, et un catalyseur, la ferriporphyrine pourraient ainsi être couplés. Ces deux colorants greffés à une nanoparticule pourraient être exploités pour la synthèse de dihydrogène à partir de l'eau. On nomme cela le water-splitting [70].

4.8 Annexe

4.8.1 Exemple d'un spectre RMN : l'éthanol

Prenons exemple avec l'éthanol dont son spectre RMN du proton est présenté sur la figure 4.36.

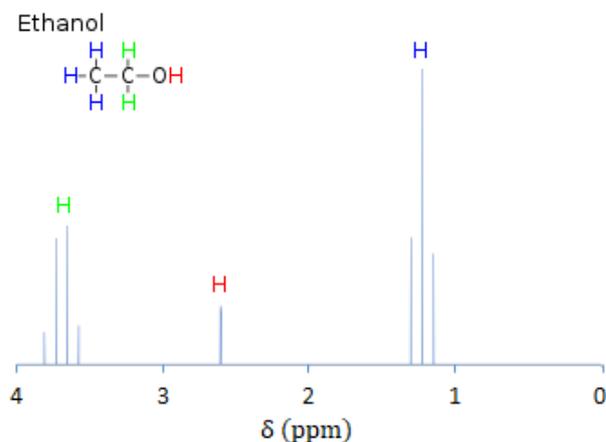


FIGURE 4.36 – Spectre RMN de l'éthanol (molécule en représentation développée) [71].

Cette molécule contient six atomes d'hydrogène H répartis en trois environnements. On parle de groupes d'atomes quand ils sont situés sur le même carbone. Ils ont donc le même voisinage. Faisons l'analyse de gauche à droite. Le **premier**, constitué de trois atomes, a comme voisinage proche **deux hydrogènes H**. Ainsi leurs réponses similaires vont apparaître comme un seul multiplet de 3 assez blindé. Nous reviendrons juste après sur les notions de multiplicité et de blindage. Le **second** constitué de deux atomes a comme voisinage proche **trois hydrogènes H**, sachant que l'oxygène très électro-négatif fait barrière et ne permet pas de voir **l'hydrogène H** qu'il porte. Le groupement se traduit par un multiplet de quatre déblindé. Enfin pour le **troisième**, il se retrouve seul dû à l'effet barrière de l'oxygène et son signal se traduit par un singulet. Ainsi nous obtenons la Transformée de Fourier (FFT) en fonction du déplacement chimique δ exprimé en ppm présentée à la figure 4.36.

Concernant la multiplicité, c'est elle qui indique le nombre de voisins d'un groupement. Ainsi le **premier groupement** comportant $n = 2$ voisins aura un signal d'une multiplicité $m = n + 1 = 3$. Un groupe blindé présente un déplacement chimique δ faible. A l'inverse un groupe déblindé a un déplacement chimique δ fort. Enfin il est possible de revenir au nombre d'atomes par groupement en intégrant les pics et avec une référence.

4.8.2 Lyophilisation

La lyophilisation des nanoparticules permet d'enlever l'eau pour ensuite les re-disperser dans le second solvant, le THF, avec le MUA + ferriporphyrine ; pour procéder au greffage avec un seul solvant. La lyophilisation se passe en trois étapes [72] :

- étape de congélation
- étape de sublimation où le surplus d'eau en surface est éliminé
- étape de désorption où le solvant lié au produit est éliminé

Les deux dernières étapes se passent sous vide pour abaisser les températures de transitions par rapport à la température ambiante.

Le graphe 4.37.(a) contient les absorptions des nanoparticules seules avant (en noir) et après (en rouge) lyophilisation/re-dispersion dans le THF.

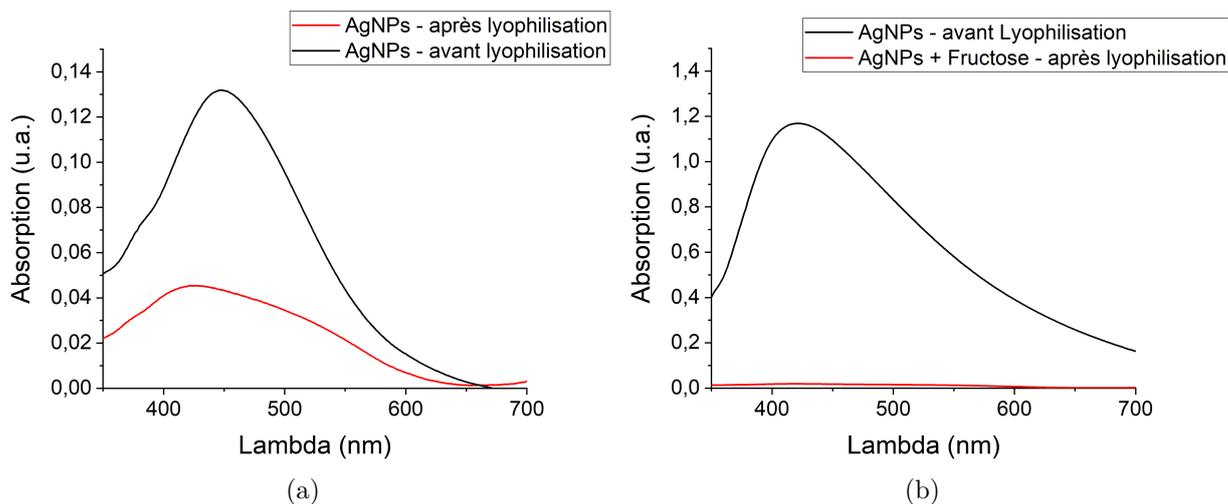


FIGURE 4.37 – (a) Les spectres d'absorption des nanoparticules seules avant (en noir) et après (en rouge) lyophilisation/re-dispersion dans le THF. (b) Les spectres d'absorption des nanoparticules seules avant (en noir) et après (en rouge) lyophilisation et avec ajout de fructose.

Après la lyophilisation l'absorption diminue en intensité et augmente en largeur à mi-hauteur, témoignant d'une mauvaise re-dispersion. La largeur à mi hauteur passe de 125 à 180 nm. Les qualités recherchées pour les nanoparticules sont perdues : une absorption peu large et intense (figure 4.8). Il serait présomptueux de continuer sur le greffage du colorant car les nanoparticules présentant un spectre d'absorption trop large en absorption coupleraient difficilement. Comme nous l'avons vu précédemment, dans la partie 4.8, l'absorption des nanoparticules doit être équivalente à l'absorption de la ferriporphyrine en largeur comme en intensité.

Pour protéger les nanoparticules pendant la lyophilisation et ainsi améliorer leur re-dispersion ultérieurement, des cryo-protecteurs peuvent être utilisés. Nous avons utilisé des sucres, comme le fructose, que nous avons additionnés aux nanoparticules en solution avant la lyophilisation. Sur la figure 4.37.(b) sont présentés les absorptions des nanoparticules avant lyophilisation (en noir) et après lyophilisation et re-dispersion dans le THF avec ajout de fructose (en rouge). Après lyophilisation avec le fructose nous n'avons plus aucune absorption. Les nanoparticules ne se re-dispersent pas, elles s'agrègent, c'est-à-dire qu'il est impossible de les récupérer pour le greffage.

Nous pouvons conclure que la lyophilisation n'est pas un moyen de séchage adapté, car il provoque l'agrégation des nanoparticules. Il faut un moyen plus doux pour réduire la quantité d'eau au minimum. Nous avons opté pour un deuxième moyen d'extraction de l'eau : un retrait maximum de l'eau à la centrifugeuse, consistant à faire des culots de nanoparticules avant de les mélanger à la solution de MUA + ferriporphyrine.

4.8.3 Mélange avec culot

Le culot correspond à la partie basse composée majoritairement de nanoparticules après une centrifugation forte. Après une centrifugation de 6000 tours/min pendant 10 min, le surnageant est évacué au maximum et le culot est directement mélangé à la solution de MUA + ferriporphyrine. Figure 4.38 sont présentés les spectres d'absorption après mélange des culots avec un volume grand (graphe 4.38.(a), 1.6 mL) et petit (graphe 4.38.(b), 0.2 mL) de MUA + ferriporphyrine.

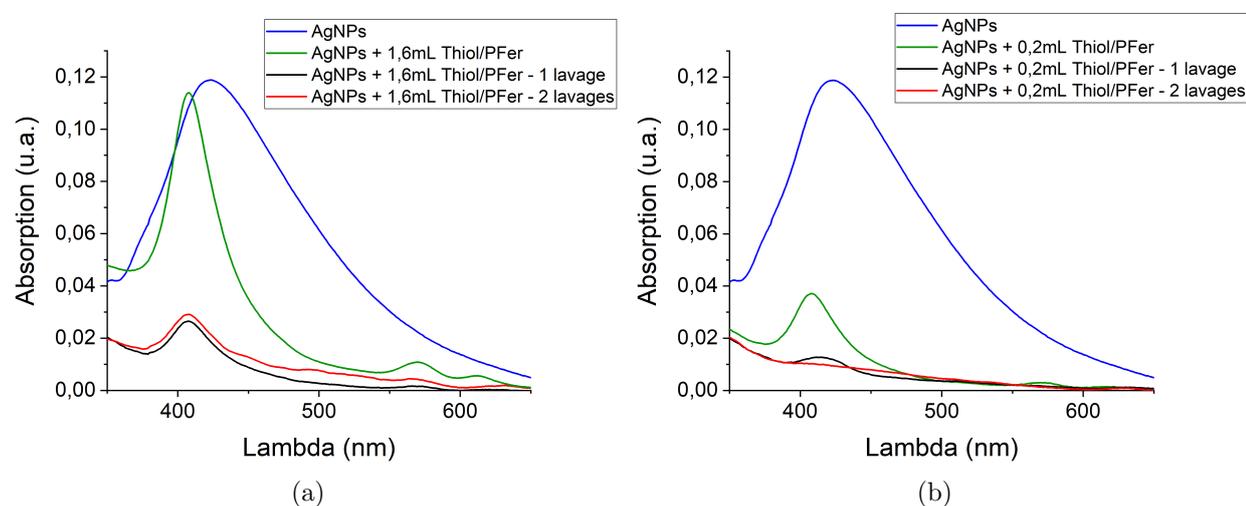


FIGURE 4.38 – Spectres d'absorption après mélange des nanoparticules en culot avec les MUA + ferriporphyrine à différents volumes (a) 1.6 mL et (b) 0.2 mL. Le spectre d'absorption des nanoparticules en culot est tracé en bleu, celui après mélange en vert, après un premier lavage en noir et après un second en rouge.

Sur les deux graphes de la figure 4.38 les nanoparticules seules en culot correspondent aux graphes tracés en bleu et après mélange les graphes tracés en vert. Comme nous pouvons le constater nous n'observons pas de couplage fort ni de raies équivalentes aux nanoparticules se décalant à droite, mais un pic équivalent à la ferriporphyrine. Nous faisons l'hypothèse qu'il y a plus de ferriporphyrine en solution que de ferriporphyrine greffées et qu'il suffit de faire des lavages pour réduire cet excès, suivant notre stratégie énoncée à la partie 4.4.2. Sur les deux graphes de la figure 4.38, l'absorption de la solution de greffage après un lavage est tracée en noir et après deux lavages, en rouge.

A fort volume (1.6 mL, figure 4.38.(a)) au fur et à mesure des lavages l'absorption de la ferriporphyrine reste, prouvant que nous n'arrivons pas à éliminer totalement l'excès. De plus nous n'arrivons pas à récupérer de signal correspondant aux nanoparticules. C'est une preuve que les nanoparticules ne se re-dispersent pas. Nous rappelons qu'il s'agit ici de lavages et non de dilutions, aucun risque que le signal des nanoparticules s'amenuise considérablement dû à une plus faible concentration (figure 4.7). A petit volume de MUA + ferriporphyrine, 0.2 mL (figure 4.38.(b)) et au bout du deuxième lavage, toute la ferriporphyrine en excès a été éliminée mais aucun signal des nanoparticules n'est observé. Nous n'arrivons pas à récupérer les nanoparticules, encore une fois elles se sont agrégées.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur le transfert d'énergie dans les hybrides métal/molécules. Ces derniers découlent d'un régime spécial de l'interaction lumière/matière : le couplage fort. Dans le cadre de cette thèse, le couplage fort étudié se produit entre les états excités de molécules organiques, les excitons, et un mode optique, le plasmon. Les caractéristiques de cohérence étendue des nouveaux états créés, les polaritons, ont été utilisées. De plus les avancées récentes portant sur le couplage fort dans des métasurfaces et avec deux matériaux ont été exploitées. Enfin les mécanismes du transfert d'énergie, via les polaritons, ont été décrits. Le transfert a lieu quand deux molécules sont hybridées avec le mode plasmon, formant un état polaritonique servant d'intermédiaire dans le transfert.

Au cours de cette thèse nous avons étudié le transfert d'énergie en couplage fort sur des métasurfaces où les colorants étaient séparés spatialement de quelques microns. Parallèlement nous avons travaillé sur le développement d'un système permettant d'être en couplage fort sur des nanoparticules coeur-coquilles fonctionnalisées.

Le premier axe porte sur le transfert d'énergie en couplage fort entre deux molécules organiques déposées sur couches minces. Les molécules choisies sont des J-agrégats, matériaux utilisés pour leur facilité à entrer en régime de couplage fort. Avant de faire des mesures sur des J-agrégats séparés spatialement, une étude préliminaire a été réalisée sur des échantillons plus simples, des couches minces superposées de J-agrégats. Un double anti-croisement a été observé et caractérisé grâce à un montage optique par mode de fuite ("leakage"), décrit précisément dans cette thèse. Le couplage fort a été quantifié grâce au calcul numérique des trois oscillateurs couplés et a fait apparaître un état polaritonique où les contributions des deux colorants sont présentes. Le système étant en régime de couplage fort, un transfert d'énergie via les polaritons a pu être mesuré avec un ratio de huit environ entre les émissions des états cohérents et incohérents.

A la suite de cette étude préliminaire nous avons travaillé sur des échantillons où les deux J-agrégats étaient spatialement séparés, de quelques microns, sur couches minces

structurées. Pour ces échantillons un nouveau moyen d'élaboration a été développé : le double micro-tamponnage. Grâce au montage optique "leakage", un régime de couplage fort, existant sur l'ensemble de ces nouveaux échantillons, a pu être observé et caractérisé. Le couplage fort a été quantifié à l'aide de deux calculs numériques : la FDTD et le calcul des oscillateurs couplés. Le couplage fort obtenu est étendu et cohérent sur cette double structuration : le système se comporte comme une métasurface. Grâce à des excitations locales, un transfert d'énergie a été observé et quantifié entre les deux J-agrégats séparés de quelques microns.

Le deuxième axe de travail était la mise en application du couplage fort avec des nanoparticules métalliques. Le but était d'être en régime de couplage fort entre les états d'excitation de molécules organiques et la résonance optique des nanoparticules. Cela permet de décaler la longueur d'onde de résonance et d'augmenter l'intensité d'absorption de la molécule. Expérimentalement nous avons testé différentes méthodes de greffage pour pouvoir fonctionnaliser des nanoparticules métalliques avec des ferriporphyrines, la molécule organique utilisée dans cette étude. Or des difficultés ont été rencontrées pour aboutir à un greffage efficace en solution : des problèmes d'affinité entre solvants et d'agrégation des nanoparticules étaient présents. Il a fallu développer une autre méthode, consistant à stabiliser les nanoparticules sur un substrat en verre, pour arriver à greffer les molécules de ferriporphyrines en quantité suffisante et ainsi observer des premiers résultats de couplage fort. C'est un premier pas qui a été franchi pour pouvoir greffer deux molécules organiques et obtenir un transfert d'énergie en couplage fort.

Plusieurs perspectives sont ouvertes par ce travail de thèse. A la fin de ma thèse, nos partenaires de l'ISA ont fortement amélioré la reproductibilité des structures organiques sur film métallique. Pour cela un dispositif mécanique, avec un contrôle des distances à la centaine de nanomètres, a été utilisé pour réaliser l'élaboration des échantillons par double micro-tamponnage. Avec ce dispositif il sera possible de faire des échantillons homogènes sur de grandes distances. Cela ouvre la voie pour faire des mesures en temps, faiblement résolues spatialement, sur la caractérisation du transfert d'énergie via les polaritons. Une autre perspective serait de modifier la période et les formes de structuration des couches pour étudier de nouvelles géométries de couplage fort et du transfert d'énergie.

Pour les nanoparticules métalliques, avec une seule molécule organique greffée, le couplage fort permet de décaler l'énergie de la molécule vers des longueurs d'onde où le spectre du soleil est le plus intense. La voie poursuivie dans cette thèse a donné de premiers résultats en couplage fort qui doivent être affinés. A partir de là, des réactions de photocatalyse pour des oxydations peuvent être envisagées, avec des molécules de ferriporphyrines notamment. Le greffage et le couplage fort avec deux molécules peuvent engendrer un transfert d'énergie. Dans cette configuration des réactions plus complexes peuvent être envisagées, comme le water-splitting, en utilisant des ferriporphyrines et des bodipy hybridés avec le mode plasmon.

Bibliographie

- [1] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa. Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity. *Physical Review Letters*, 69(23) :3314–3317, 1992.
- [2] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, T. Virgili, S. Walker, and D. M. Whittaker. Strong exciton–photon coupling in an organic semiconductor microcavity. *Nature*, 395(6697) :53–55, 1998.
- [3] J. Bellessa, C. Bonnand, J. C. Plenet, and J. Mugnier. Strong coupling between surface plasmons and excitons in an organic semiconductor. *Physical Review Letters*, 93(3) :036404, 2004.
- [4] K. Nagarajan, A. Thomas, and T. W. Ebbesen. Chemistry under vibrational strong coupling. *Journal of the American Chemical Society*, 143(41) :16877–16889, 2021.
- [5] D. Djoumessi Lekeufack, A. Brioude, A. W. Coleman, P. Miele, J. Bellessa, L. De Zeng, and P. Stadelmann. Core-shell gold J-aggregate nanoparticles for highly efficient strong coupling applications. *Applied Physics Letters*, 96(25) :253107, 2010.
- [6] S. Aberra Guebrou, C. Symonds, E. Homeyer, J. C. Plenet, Yu. N. Gartstein, V. M. Agranovich, and J. Bellessa. Coherent emission from a disordered organic semiconductor induced by strong coupling with surface plasmons. *Physical Review Letters*, 108(6) :066401, 2012.
- [7] A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, and W. Akemann. Surface-enhanced raman scattering. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 4(5) :1143, feb 1992.
- [8] S. Yan, Y. Wang, T. Wen, and J. Zhu. A study on the optical absorption properties of dielectric-mediated gold nanoshells. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 33(1) :139–143, 2006.

-
- [9] X. Zhong, T. Chervy, S. Wang, J. George, A. Thomas, J. A. Hutchison, E. Devaux, C. Genet, and T. W. Ebbesen. Non-radiative energy transfer mediated by hybrid light-matter states. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(21) :6202–6206, 2016.
- [10] T. Förster. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen der Physik*, 437(1) :55–75, 1948.
- [11] J. M. Benoit, K. Chevrier, C. Symonds, and J. Bellessa. Strong coupling for bifunctionality in organic systems. *Applied Physics Letters*, 121(18) :181101, 2022.
- [12] D. M. Coles, N. Somaschi, P. Michetti, C. Clark, P. G. Lagoudakis, P. G. Savvidis, and D. G. Lidzey. Polariton-mediated energy transfer between organic dyes in a strongly coupled optical microcavity. *Nature Materials*, 13(7) :712–719, 2014.
- [13] U. Aslam, V. G. Rao, S. Chavez, and S. Linic. Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures. *Nature Catalysis*, 1(9) :656–665, 2018.
- [14] P. De Bonfils, L. Péault, P. Nun, and V. Coeffard. State of the art of bodipy-based photocatalysts in organic synthesis. *European Journal of Organic Chemistry*, 2021(12) :1809–1824, 2021.
- [15] A. Bard, S; Minot, C; Symonds, J-M. Benoit, A. Gassenq, F. Bessueille, B. Andrioletti, C. Perez, K. Chevrier, Y. De Wilde, V. Krachmalnicoff, and J. Bellessa. Extended hybridization and energy transfer in periodic multi-material organic structures in strong coupling with surface plasmon. *Advanced Optical Materials*, 10(18) :2200349, 2022.
- [16] S. A. Maier. *Plasmonics : fundamentals and applications*, page 11. Springer, 2007.
- [17] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6(12) :4370–4379, 1972.
- [18] D. Gérard and S. K. Gray. Aluminium plasmonics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48(18) :184001, 2014.
- [19] K. Chevrier. *Cohérence dans les systèmes métal/organique en couplage fort : états étendus et métasurfaces*. PhD thesis, Université Lyon 1, 2019.
- [20] E. Devaux, T. W. Ebbesen, J-C Weeber, and A. Dereux. Launching and decoupling surface plasmons via micro-gratings. *Applied Physics Letters*, 83(24) :4936–4938, 2003.
- [21] M. Specht, J. D. Pedarnig, W. M. Heckl, and T. W. Hänsch. Scanning plasmon near-field microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 68(4) :476–479, 1992.

-
- [22] A. Drezet, A. Hohenau, J.R. Krenn, M. Brun, and S. Huant. Surface plasmon mediated near-field imaging and optical addressing in nanoscience. *Micron*, 38(4) :427–437, 2007.
- [23] S. A. Maier. *Plasmonics : fundamentals and applications*, page 66. Springer, 2007.
- [24] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*, page 67. John Wiley and Sons, 3 edition, 1999.
- [25] O. Lecarme. *Propriétés optiques de colloïdes assemblés : plasmonique et confinement diélectrique*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes.
- [26] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and Scattering by an Arbitrary Particle*, chapter 3, pages 57–81. John Wiley Sons, Ltd, 1998.
- [27] C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos, and F. Vallée. Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(12) :2264–2280, 2001.
- [28] Y. Zhu, D. J. Gauthier, S. E. Morin, Q. Wu, H. J. Carmichael, and T. W. Mossberg. Vacuum rabi splitting as a feature of linear-dispersion theory : Analysis and experimental observations. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :2499–2502, 1990.
- [29] C. Bonnard, J. Bellessa, and J. C. Plenet. Properties of surface plasmons strongly coupled to excitons in an organic semiconductor near a metallic surface. *Physical Review B*, 73(24) :245330, 2006.
- [30] H. Fidder, J. Terpstra, and D. A. Wiersma. Dynamics of frenkel excitons in disordered molecular aggregates. *The Journal of Chemical Physics*, 94(10) :6895–6907, 1991.
- [31] V. M. Agranovich, M. Litinskaia, and D. G. Lidzey. Cavity polaritons in microcavities containing disordered organic semiconductors. *Physical Review B*, 67(8) :085311, 2003.
- [32] V. M. Agranovich and Y. N. Gartstein. Nature and dynamics of low-energy exciton polaritons in semiconductor microcavities. *Physical Review B*, 75(7) :075302, 2007.
- [33] S. Guebrou Aberra. *Influence des plasmons de surface propagatifs sur la cohérence de systèmes optiques*. PhD thesis, Université Lyon 1, 2012.
- [34] K. Chevrier, J.M. Benoit, C. Symonds, S.K. Saikin, J. Yuen-Zhou, and J. Bellessa. Anisotropy and controllable band structure in suprawavelength polaritonic metasurfaces. *Physical Review Letters*, 122(17) :173902, 2019.
- [35] X. Zhong, T. Chervy, L. Zhang, A. Thomas, J. George, C. Genet, J. A. Hutchison, and T. W. Ebbesen. Energy transfer between spatially separated entangled molecules. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(31) :9034–9038, 2017.

-
- [36] K. Georgiou, P. Michetti, L. Gai, M. Cavazzini, Z. Shen, and D. G. Lidzey. Control over energy transfer between fluorescent BODIPY dyes in a strongly coupled microcavity. *ACS Photonics*, 5(1) :258–266, 2018.
- [37] K. Georgiou, R. Jayaprakash, A. Othonos, and D. G. Lidzey. Ultralong-range polariton-assisted energy transfer in organic microcavities. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(30) :16661–16667, 2021.
- [38] S. Nikitine. Excitons. In S. Nudelman and S. S. Mitra, editors, *Optical properties of solids*, page 203. Springer, 1966.
- [39] M. van Burgel, D. A. Wiersma, and K. Duppen. The dynamics of one-dimensional excitons in liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 102(1) :20–33, 1995.
- [40] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*, pages 71–108. Elsevier, 1980.
- [41] D. Li, C. Symonds, F. Bessueille, J. C. Plenet, A. Errachid, G. Wu, J. Shen, and J. Bellessa. Transfer of optically active polyelectrolyte multilayers by micro-contact printing. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 11(6) :065601, 2009.
- [42] Few Chemicals. Colorants cyanine J-agrégats, 2022. Consulté le 25/10/2022 sur <https://www.few.de/en/spezialchemikalien/funktionelle-farbstoffe/wasserloesliche-cyanine/500-699-nm/>.
- [43] E. E. Jelley. Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state. *Nature*, 138(3502) :1009–1010, 1936.
- [44] K. A. A. Pham. *Caractérisation de la chiralité optique dans des systèmes plasmoniques*. These de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2018.
- [45] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, A. Armitage, S. Walker, and M. S. Skolnick. Photon-mediated hybridization of frenkel excitons in organic semiconductor microcavities. *Science*, 288(5471) :1620–1623, 2000.
- [46] G. G. Paschos, N. Somaschi, S. I. Tsintzos, D. Coles, J. L. Bricks, Z. Hatzopoulos, D. G. Lidzey, P. G. Lagoudakis, and P. G. Savvidis. Hybrid organic-inorganic polariton laser. *Scientific Reports*, 7(1) :11377, 2017.
- [47] R. Jayaprakash, K. Georgiou, H. Coulthard, A. Askitopoulos, S. K Rajendran, D. M. Coles, A. J. Musser, J. Clark, I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, P. G. Lagoudakis, and D. G. Lidzey. A hybrid organic-inorganic polariton LED. *Light, science and applications*, 8(81), 2019.
- [48] J. Flick, N. Rivera, and P. Narang. Strong light-matter coupling in quantum chemistry and quantum photonics. *Nanophotonics*, 7(9) :1479–1501, 2018.

-
- [49] S. Minot, C. Gablin, A. Gassenq, A. Bard, C. Symonds, J-M. Benoit, J. Bellessa, D. Leonard, and F. Bessueille. Exploring the benefits of surface analysis techniques to develop double multilayer transfer printing of J-aggregates cyanine dyes by integrating L-b-L and muCp processes. *Talanta*, 250 :123731, 2022.
- [50] J. Coulm. *Optimisation des traitements de surface de substrats polymères par plasma et développement de techniques de lithographie douce innovantes pour leur métallisation electroless localisée à basse et très haute résolution*. These de doctorat, Université Lyon 1, 2015.
- [51] G. Decher, Y. Lvov, and J. Schmitt. Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films. *Thin Solid Films*, 244(1) :772–777, 1994.
- [52] G. Decher. Fuzzy nanoassemblies : Toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 277(5330) :1232–1237, 1997.
- [53] E. Guzmán, R. G. Rubio, and F. Ortega. A closer physico-chemical look to the layer-by-layer electrostatic self-assembly of polyelectrolyte multilayers. *Advances in Colloid and Interface Science*, 282 :102197, 2020.
- [54] J. Rosenthal, T. D. Lockett, J. M. Hodgkiss, and D. G. Nocera. Photocatalytic oxidation of hydrocarbons by a bis-iron(III)-mu-oxo pacman porphyrin using O₂ and visible light. *Journal of the American Chemical Society*, 128(20) :6546–6547, 2006.
- [55] E. Akamy. *Développement d'une méthode d'analyse de bactéries par Spectroscopie Raman Exaltée de Surface : application à la caractérisation de probiotiques microencapsulés pour le ciblage colique*. These de doctorat, Université Lyon1 UCBL, 2019.
- [56] H Tamaru, H Kuwata, H. T. Miyazaki, and K. Miyano. Resonant light scattering from individual ag nanoparticles and particle pairs. *Applied Physics Letters*, 80(10) :1826–1828, 2002.
- [57] J.L. Soret. Sur le spectre d'absorption du sang dans la partie violette et ultra-violette. *Comptes-rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences*, page 1269, 1883. Consulté le 06/10/2022 sur <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3053w/f1269.table>.
- [58] A. K. D. Dime. *Réactivité électrochimique de la porphine de magnésium : fonctionnalisation, oligo-polymérisation et application à la synthèse de porphyrines et multi-porphyrines*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 2013.
- [59] A. L. Rodarte and A. R. Tao. Plasmon–exciton coupling between metallic nanoparticles and dye monomers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(6) :3496–3502, 2017.

-
- [60] C. A. G. N. Montalbetti and V. Falque. Amide bond formation and peptide coupling. *Tetrahedron*, 61(46) :10827–10852, 2005.
- [61] D. E. Djoumessi Lekeufack. *Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique : perspective en photocatalyse*. PhD thesis, Université Lyon 1, 2010.
- [62] T. Kavetsky, N. Stasyuk, O. Smutok, O. Demkiv, Y. Kukhazh, N. Hoivanovych, V. Boev, V. Ilcheva, T. Petkova, and M. Gonchar. Improvement of amperometric laccase biosensor using enzyme-immobilized gold nanoparticles coupling with ureasil polymer as a host matrix. *Gold Bulletin*, 52(2) :79–85, 2019.
- [63] N. Stasyuk, R. Serkiz, S. Mudry, G. Gayda, A. Zakalskiy, Y. Koval'chuk, M. Gonchar, and M. Nisnevitch. Recombinant human arginase I immobilized on gold and silver nanoparticles : preparation and properties. *Nanotechnology Development*, 1(1) :3, 2011.
- [64] G. Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies : Tables and Charts*, pages 143–145. John Wiley & Sons, 2004.
- [65] K. Aliane. *Analyse numérique des résonateurs BCR, STR et SER inhomogènes. Application à la conception de sondes IRM*. PhD thesis, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcem, 2012.
- [66] C. A. Hunter and J. K. M. Sanders. The nature of pi-pi interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 112(14) :5525–5534, 1990.
- [67] F. G. Hiram. Thiol/disulfide exchange equilibria and disulfidebond stability. volume 251 of *Methods in Enzymology*, pages 8–28. Academic Press, 1995.
- [68] S. Cotte. *Développement de technologies de fabrication de microélectrodes sur support microfluidique par des méthodes de lithographie douce*. These de doctorat, Université Lyon 1, 2010.
- [69] G. Barzan, L. Rocchetti, C. Portesi, F. Pellegrino, A. Taglietti, A. M. Rossi, and A. M. Giovannozzi. Surface minimal bactericidal concentration : A comparative study of active glasses functionalized with different-sized silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 204 :111800, 2021.
- [70] S. Chen, T. Takata, and K. Domen. Particulate photocatalysts for overall water splitting. *Nature Reviews Materials*, 2(10) :17050, 2017.
- [71] AIST. Spectre rmn de l'éthanol (90 mhz dans du cdcl3), 2022. Consulté le 25/10/2022 sur https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdfsno=1300spectrum_type=CNMR&fname=CDS00245.
- [72] M. Toulemonde and S-F. Désage. *La lyophilisation ou cryodessiccation*, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2009.

Résumé

Transfert d'énergie dans les hybrides métal/molécules.

Cette thèse porte sur l'étude du couplage fort lumière/matière et du transfert d'énergie entre molécules organiques et plasmons de surface. Ce régime d'interaction lumière/matière a lieu quand cette interaction prévaut sur les pertes du système. Dans cette thèse nous nous sommes penchés sur deux applications du couplage fort : le transfert d'énergie à longue distance sur des couches supportant des plasmons propagatifs, et le couplage fort avec des résonances plasmon localisées dans des nanoparticules métalliques, pour la réactivité chimique.

L'hybridation entre deux matériaux organiques au travers du plasmon a été mise en évidence sur des distances de plusieurs microns. Pour cela des métasurfaces constituées de deux matériaux spatialement séparés de quelques micromètres ont été fabriquées. Ces échantillons sont les produits d'une nouvelle méthode d'élaboration : le double micro-tamponnage sur métal. Le transfert d'énergie a été démontré par une émission étendue dans ces systèmes structurés. Pour les nanoparticules, nous avons obtenu des premiers résultats de couplage fort avec des molécules de ferriporphyrines greffées autour de nanoparticules métalliques. Pour cela des méthodes de greffages appropriées à nos conditions ont été développées. C'est une première étape importante qui a été franchie pour pouvoir greffer une deuxième molécule et observer un transfert d'énergie sur les nanoparticules.

Mots-clefs : couplage fort, transfert d'énergie, métasurfaces, plasmons de surface, plasmons localisés, nanoparticules, porphyrines, J-agrégats.

Abstract

Energy transfer in metal/molecule hybrids.

This thesis deals with the study of the strong light/matter coupling and the energy transfer between organic molecules and surface plasmons. This regime of light/matter interaction occurs when this interaction prevails over the losses of the system. In this thesis we have focused on two applications of strong coupling : long range energy transfer on layers supporting propagative plasmons, and strong coupling with localized plasmon resonances in metal nanoparticles, for chemical reactivity.

Hybridization between two organic materials through plasmon has been demonstrated over distances of several microns. For this purpose, metasurfaces consisting of two materials spatially separated by a few micrometers have been fabricated. These samples are the products of a new elaboration method : double microstamping on metal. Energy transfer has been demonstrated by extended emission in these structured systems. For nanoparticles, we have obtained first results of strong coupling with ferriporphyrin molecules grafted around metal nanoparticles. For this, grafting methods appropriate to our conditions have been developed. This is a first important step to be able to graft a second molecule and observe an energy transfer on the nanoparticles.

Key-words : strong coupling, energy transfer, surface plasmons, metasurfaces, localized plasmons, nanoparticles, porphyrins, J-aggregates.