



HAL
open science

Etude théorique des propriétés optiques de nanoparticules plasmoniques et influence sur la génération d'électrons chauds, vers un procédé de photocatalyse solaire

Maxime Maurice

► To cite this version:

Maxime Maurice. Etude théorique des propriétés optiques de nanoparticules plasmoniques et influence sur la génération d'électrons chauds, vers un procédé de photocatalyse solaire. Physique [physics]. Université de Perpignan, 2023. Français. NNT : 2023PERP0024 . tel-04234965

HAL Id: tel-04234965

<https://theses.hal.science/tel-04234965v1>

Submitted on 10 Oct 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

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par
UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale
ED 305 Energie et Environnement
Et de l'unité de recherche
Laboratoire PROMES CNRS

Spécialité :

Physique

Présentée par **Maxime MAURICE**

**Etude théorique des propriétés optiques de
nanoparticules plasmoniques
et influence sur la génération d'électrons chauds,
vers un procédé de photocatalyse solaire**

Soutenue le 29 juin 2023 devant le jury composé de

M. Aotmane EN NACIRI, Pr., Univ. de Lorraine

Rapporteur

M. Adnem MLAYAH, Pr., Univ. Paul Sabatier

Rapporteur

M. Laurent THOMAS, Pr., Univ. de Perpignan

Examineur

M. Julien LAVERDANT, HDR., Univ. Lyon 1

Examineur

M. Bruno PALPANT, Pr., CentraleSupélec, Univ. Saclay-Paris

Examineur

M. Hamid KACHKACHI, Pr., Univ. de Perpignan

Directeur de thèse

M. Noémi BARROS, MCF, Univ. de Perpignan

Co-encadrante de thèse



THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Discipline : **PHYSIQUE**

Sera présentée et soutenue par

Maxime MAURICE

le

29 juin 2023

**Etude théorique des propriétés optiques de nanoparticules plasmoniques
et influence sur la génération d'électrons chauds,
vers un procédé de photocatalyse solaire**

Directeur de thèse : Hamid KACHKACHI

Co-encadrante de thèse : Noémi BARROS

JURY :

| | | |
|----------------------|---|------------------------|
| M. Aotmane EN NACIRI | Pr. Univ. de Lorraine, Metz | Rapporteur |
| M. Adnem MLAYAH | Pr. Univ. Paul Sabatier, Toulouse | Rapporteur |
| M. Laurent THOMAS | Pr. Univ. de Perpignan Via Domitia, Perpignan | Examineur |
| M. Julien LAVERDANT | HDR Univ. Lyon 1, Lyon | Examineur |
| M. Bruno PALPANT | Pr. CentraleSupélec & Univ. Paris-Saclay | Examineur |
| M. Hamid KACHKACHI | Pr. Univ. de Perpignan Via Domitia, Perpignan | Directeur de thèse |
| Mme. Noémi BARROS | MCF Univ. de Perpignan Via Domitia, Perpignan | Co-encadrante de thèse |

Remerciements

Je dois beaucoup à Hamid Kachkachi, directeur de ma thèse. Dans un bureau devenu légendaire, les réunions mensuelles ont toujours su renouveler mon enthousiasme et ma passion pour les sciences. Je sais qu'il ne sera pas fréquent de retrouver autant d'émotions et de sacralisation pour une lorentzienne. Son sens du détail a permis d'enrichir ma connaissance et mon travail d'autant de fondamentaux que de détails incontournables. Le professeur Kachkachi, c'est le fond scientifique, mais également la forme ; après tout, la forme des choses, n'est-ce pas un peu du fond qui ressort sur le dessus ? Hamid restera aussi un exemple - humain, entier et droit, qui continuera d'éclairer ma route.

Noémi Barros, si, n'ayant que faire de la retenue académique d'usage, je tenais à exhiber ma reconnaissance, les deux cents pages à suivre ne seraient pas suffisantes. Peut-être que l'esprit de synthèse, que ma co-encadrante de thèse a participé à aiguïser (tant bien que mal), permettra de faire la lumière sur mes sentiments à ce sujet... Bien sûr ! Noémi m'a transmis son sens du détail, sa rigueur, son abnégation. Évidemment ! Je lui dois des centaines d'heures de réunion, de relecture, de correction. Bien entendu ! Je suis reconnaissant pour son soutien permanent, allant jusqu'à tolérer - presque toujours avec sourire - l'étalage dramaturgique de mes états d'âme. Mais s'il n'y avait qu'un apprentissage à conserver, je retiendrais qu'évoluer au quotidien avec sérieux et rigueur, tout en rayonnant de positivité et de bienveillance, est manifestement quelque chose de possible.

Lorsque j'ai choisi cette voie, l'un des éléments principaux de motivation était l'environnement humain dans lequel j'envisageais d'évoluer. De façon générale, je garderai le souvenir d'un encadrement de choix. Malgré les largesses calendaires dont j'ai fait preuve, je note que nos rapports ont su garder leurs énergies bien singulières. À l'évidence, les effets dynamiques « de retard », pouvaient être négligés, qualitativement.

Ma thèse n'aurait bien sûr pas abouti sans le soutien du laboratoire PROMES. À travers ses directeurs successifs, Allain Dollet et Françoise Bataille, qui m'ont toujours témoigné leurs soutiens et m'ont toujours ouvert leurs portes. Ma thèse aurait sans doute perdu en sérénité sans les mots réguliers, généreux et bienveillants de Romie Lopez et de Laurent Thomas.

Je garderai des souvenirs lumineux et chaleureux de mes camarades doctorants et doctorantes, « on s'aida mutuellement » comme disait l'autre. Je garde dans un coin, bien au chaud, les souvenirs heureux de leurs amitiés, de leurs rires, de leur exemple et, il faut bien le dire, de leur étrangeté. Mais avant tout, je garderai le souvenir étincelant de leur effervescence. Leur éclat restera, hé oui ! un doctorat c'est aussi s'émerveiller devant le génie des autres. . .

De façon plus personnelle, je tiens à écrire quelques mots pour mes proches. Ils m'ont soutenu ces dernières années et depuis toujours. Mes amis le savent, merci à Christian, merci à Audrey pour leurs présences et leurs soutiens permanents, merci pour la sincérité de leurs mots ; même à 900 km de distance, pendant si longtemps. Merci aussi à Clément pour avoir su attiser si souvent ma passion, par transitivité je présume. J'en termine par le plus important, ma famille. J'ai une pensée émue pour ma mère qui a construit mon cœur et m'a supporté quoiqu'il en coûte, pour mon père qui m'a taillé en couteau suisse « qu'à cela ne tienne ! », pour mon deuxième père Franck qui m'a appris à respecter et à aimer les choses simples, à admirer l'humilité, pour mon frère Alexis qui m'a transmis sa droiture et son sens de la vertu (ou a bien essayé), pour mon frère Baptiste qui m'a montré que le hasard se force et que les rêves sont possibles, pour ma grand mère Magie qui m'a répété et prouvé, à maintes reprises, que les vents se calment et que la lumière perce toujours après l'orage, pour celles et ceux qui ont perdu leurs aspects corpusculaires mais dont les échos vibreront, encore, à leurs façons. Ces sentiments s'étendent à toute ma famille ; la liste est longue, chacun et chacune sait, déjà, ma reconnaissance. Merci.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Nomenclature | xv |
| Introduction générale | 1 |
| A Réponse optique de nanostructures plasmoniques | 13 |
| I Permittivité d'un matériau massif | 15 |
| I.1 Généralités | 16 |
| I.1.1 De l'atome au massif | 16 |
| I.1.2 Données expérimentales | 18 |
| I.1.3 Description qualitative | 22 |
| I.1.4 Données physico-chimiques de l'or et l'argent | 25 |
| I.2 Modélisations de la permittivité | 26 |
| I.2.1 Modèle de Drude | 26 |
| I.2.2 Extensions du modèle de Drude | 33 |
| I.3 Conclusion partielle de chapitre | 38 |
| II Nanoparticule isolée et dimère | 41 |
| II.1 Approche analytique - particule sphérique isolée | 42 |
| II.1.1 Approche quasi-statique (relation de Clausius-Mossotti) | 42 |
| II.1.2 Approche dynamique (théorie de Mie) | 51 |
| II.1.3 Effets de taille finie (approche de Kreibig) | 56 |
| II.1.4 Cumul des effets de taille et analyse | 62 |
| II.1.5 Récapitulatif de section | 64 |
| II.2 Approche numérique - Nano-objets en interaction ou de formes complexes | 66 |
| II.2.1 Méthode | 66 |
| II.2.2 Comparaison au calcul analytique et optimisation | 71 |
| II.2.3 Comportement optique d'un dimère | 75 |
| II.2.4 Récapitulatif de section | 80 |

| | | |
|------------|--|------------|
| II.3 | Conclusion partielle de chapitre | 81 |
| III | Assemblées de nanoparticules | 83 |
| III.1 | Approches analytiques | 85 |
| III.1.1 | Relation de Maxwell Garnett | 85 |
| III.1.2 | Extension - Effets de la géométrie des particules | 90 |
| III.1.3 | Extension - description des interactions | 93 |
| III.1.4 | Position spectrale de la LSPR, effet de corrélation | 99 |
| III.1.5 | Récapitulatif de section | 102 |
| III.2 | Approche numérique | 103 |
| III.2.1 | Généralités : problématiques et objectifs | 103 |
| III.2.2 | Choix du système de référence et de la méthode | 105 |
| III.2.3 | Présentation de l'approche numérique | 106 |
| III.2.4 | Optimisation et validation de la méthode numérique | 110 |
| III.3 | Résultats et discussion | 115 |
| III.3.1 | Comparaison des approches | 116 |
| III.3.2 | Problème des interactions et validité du modèle de Maxwell Garnett | 123 |
| III.3.3 | Limites de notre approche numérique | 125 |
| III.3.4 | Récapitulatif de section | 126 |
| III.4 | Conclusion du volet A | 127 |
| B | Génération d'électrons chauds | 131 |
| IV | Génération d'électrons chauds par une nanoparticule isolée | 137 |
| IV.1 | Configuration électronique d'une nanoparticule au repos | 138 |
| IV.1.1 | Équation de Schrödinger et approximations | 138 |
| IV.1.2 | Cas d'une nanoparticule sphérique | 140 |
| IV.1.3 | Étude des états électroniques au repos | 144 |
| IV.1.4 | Récapitulatif de section | 154 |
| IV.2 | Modélisation de la génération d'électrons chauds | 154 |
| IV.2.1 | Théorie des perturbations dépendantes du temps | 155 |
| IV.2.2 | Transition induite par un rayonnement | 157 |
| IV.2.3 | Taux de génération et nombres de porteurs chauds | 160 |
| IV.3 | Comparaison à l'existant et approfondissement | 165 |
| IV.3.1 | Autres modèles semi-analytiques | 165 |
| IV.3.2 | Récapitulatif de section | 169 |
| IV.4 | Application et influence des paramètres physiques | 170 |

| | | |
|----------|---|------------|
| IV.4.1 | Illustration générale | 170 |
| IV.4.2 | Influence des paramètres physiques | 173 |
| IV.4.3 | Application du modèle proposé | 176 |
| IV.5 | Conclusion partielle de chapitre | 181 |
| V | Modélisation dans le cas du dimère | 183 |
| V.1 | Implémentation des simulations numériques | 184 |
| V.1.1 | Motivations et méthode | 185 |
| V.1.2 | Résultats de validation et d'optimisation | 187 |
| V.2 | Application au cas du dimère | 192 |
| V.2.1 | Influence de la seconde particule sur les états électroniques | 193 |
| V.2.2 | Propriétés optiques (rappels) | 194 |
| V.2.3 | Taux de génération d'électrons chauds | 194 |
| V.2.4 | Distribution spatiale des électrons chauds | 197 |
| V.3 | Conclusion du volet B | 199 |
| | Conclusion générale | 203 |
| A | Informations complémentaires | 209 |
| A.1 | Données utiles | 209 |
| A.2 | Conversion énergie - longueur d'onde | 210 |
| A.3 | Modélisation explicite des transitions interbandes | 210 |
| A.4 | Modèle de Drude : démonstration | 212 |
| A.5 | Modèle de Drude : étude variabilité des paramètres | 212 |
| A.6 | Modèle de Drude : critère d'erreur | 214 |
| A.7 | Remarque sur la dépendance spectrale de la pulsation plasma | 215 |
| A.8 | Fonctions de Bessel et associées | 216 |
| A.9 | Développement limité du coefficient de Mie | 217 |
| A.10 | Cumule des effets de taille | 219 |
| A.11 | DDA et FDTD | 219 |
| A.12 | Exemple simple de code via MNPBEM | 220 |
| A.13 | Simulation du potentiel induit à la surface de la particule | 221 |
| A.14 | Étude de convergence de la simulation numérique d'un dimère (MNPBEM) | 225 |
| A.15 | Influence de la polarisation sur la réponse optique d'un dimère | 227 |
| A.16 | Extension du modèle de Maxwell Garnett : effet de forme | 228 |
| A.17 | Extension du modèle de Maxwell Garnett : dispersion en taille | 229 |
| A.18 | Paramètre structural d'interaction ζ | 232 |
| A.19 | Simplification de l'équation de Schrödinger en stationnaire | 232 |

| | | |
|------------------------------------|--|------------|
| A.20 | Simplification de l'équation de Schrödinger pour un potentiel central . . . | 233 |
| A.21 | Equation de Bessel | 234 |
| A.22 | Harmoniques sphériques | 234 |
| A.23 | Coefficients de raccordement des parties radiales | 234 |
| A.24 | Formalisme de la matrice densité et décomposition des états perturbé . . | 235 |
| A.25 | Formalisme de la matrice densité et décomposition des états perturbé . . | 236 |
| A.26 | Influence de la déformation du potentiel sur l'augmentation des taux de générations d'électrons très chauds | 236 |
| Résumés français et anglais | | 257 |

Nomenclature

Romain minuscule

| | |
|------------------------------|--|
| $\mathbf{a}_n, \mathbf{b}_n$ | Coefficients de Mie TE et TM d'ordre n |
| b_k | Décomposition des fonctions d'ondes sur les ψ_k au repos |
| \check{b}_k | Décomposition des fonctions d'ondes sur les ψ_k après perturbation |
| c_k | Décomposition des fonctions d'ondes sur les φ_k au repos |
| \check{c}_k | Décomposition des fonctions d'ondes sur les φ_k après perturbation |
| c | Vitesse de la lumière |
| d | Distance interparticule (bord à bord) |
| e | Charge de l'électron |
| \mathbf{g} | Distribution en taille de particules d'une assemblée |
| \hbar | Constante de Planck réduite |
| $h_n^{(0)}$ | Fonctions de Hankel sphérique de première degrés d'ordre n |
| j | Nombre complexe de carré 1 |
| j_n, y_n | Fonctions de Bessel sphériques de première et deuxième espèce d'ordre n |
| \mathbf{k} | Nombre d'onde |
| k | Coefficient d'extinction |
| l | Nombre quantique azimutal |
| l_∞ | Libre parcours moyen des électrons dans le massif |
| l_{eff} | Libre parcours moyen effectif dans une particule |
| m | Nombre quantique magnétique |
| m_e | Masse de l'électron |
| m_e^* | Masse effective de l'électron (masse optique) |
| \tilde{n} | Indice optique complexe |
| \tilde{n}_m | Indice optique complexe de la matrice |
| n | Indice de réfraction |

| | |
|--------------|---|
| n_0 | Densité d'atomes |
| n_c | Densité d'électrons de conduction |
| n_e | Densité d'électrons |
| n_l | Index permettant d'indexer les solutions possibles à l donné (ponctuellement noté n) |
| \mathbf{p} | Moment dipolaire élémentaire |
| \mathbf{r} | Vecteur position en coordonnées sphériques |
| s_k | Débordement spatiale de l'état $ k\rangle$ (<i>spill-out</i>) |
| t | Temps |
| v_e | Vitesse des électrons |
| v_F | Vitesse de Fermi |
| \mathbf{x} | Vecteur position en coordonnées cartésiennes |
| x, y, z | Coordonnées cartésiennes |

Romain capital

| | |
|--------------------------------|--|
| $\mathbb{1}_3$ | Matrice identité |
| $\mathbb{1}_t^i$ | Fonction indicatrice de l'intervalle $[it; (i + 1) t[$ |
| \mathbf{A} | Potentiel vecteur |
| A | Paramètre de forme (Kreibig) |
| A_{CID} | Contribution du CID au paramètre A |
| A_s | Contribution de la diffusion à la surface au paramètre A |
| $\mathbf{A}, \mathbf{A}_{n_l}$ | Coefficient de raccordement des fonctions d'onde (intérieur) |
| $\mathbf{B}, \mathbf{B}_{n_l}$ | Coefficient de raccordement des fonctions d'onde (extérieur) |
| C_{abs} | Section efficace d'absorption |
| C_{abs}^r | Section efficace d'absorption à la résonance |
| C_{dif} | Section efficace de diffusion |
| C_{dif}^r | Section efficace de diffusion à la résonance |
| C_{ext} | Section efficace d'extinction |
| $\bar{\mathbf{D}}$ | Déplacement électrique moyen |
| \mathbf{D} | Déplacement électrique, induction électrique |
| D | Diamètre d'une particule |

| | |
|---------------------------------|---|
| \bar{D} | Diamètre moyen d'une distribution en taille |
| $\bar{\mathbf{E}}$ | Champ électrique incident moyen |
| $\bar{\mathbf{E}}_{\text{tot}}$ | Champ électrique total moyen |
| \mathbf{E} | Champ électrique incident |
| \mathbf{E}_{ind} | Champ électrique induit |
| \mathbf{E}_{tot} | Champ électrique total |
| E_0 | Amplitude du champ électrique incident |
| E_{IB} | Seuil interbande |
| E | Energie |
| E_k | Energie du niveau k |
| \bar{E} | Energie moyenne des électrons chauds |
| \mathcal{F}^0 | Distribution de Fermi à 0 K |
| G_i | Oscillateur de Lorentz d'ordre i |
| \mathcal{H}_0 | Opérateur hamiltonien mono-électronique stationnaire |
| $\check{\mathcal{H}}_0$ | Opérateur hamiltonien mono-électronique dépendant du temps (perturbé) |
| Im | Partie imaginaire |
| I_0 | Intensité du rayonnement incident |
| J_n, Y_n | Fonctions de Bessel de première et deuxième espèce d'ordre n |
| \mathbf{L} | Opérateur moment cinétique |
| \mathcal{L} | Tenseur de dépolarisation |
| $\mathcal{L}_{\alpha\beta}$ | Élément α, β du tenseur \mathcal{L} (base cartésienne) |
| M | Masse atomique molaire |
| M_{nk} | Coefficient de couplage entre les états $ n\rangle$ et $ k\rangle$ (<i>cf</i> W_{nk}) |
| N | Nombre de particules |
| N_e | Nombre d'électrons |
| N_c | Nombre d'électrons de conduction |
| N_v | Nombre de facettes pour le maillage de surface des particules |
| N_v^{max} | Valeur maximale de N_v |
| N_{rot} | Nombre d'orientations du maillage de surface des particules |
| N_{tot} | Nombre total d'électrons chauds en présence sous irradiation continue |
| N_{NP} | Nombre de particules dans un cluster de taille finie (ponctuellement noté N) |
| \mathbf{P} | Vecteur de polarisation macroscopique |
| $\bar{\mathbf{P}}$ | Vecteur de polarisation macroscopique moyen |
| \wp | Partie principale de l'intégrale de Cauchy |

| | |
|---|---|
| $\mathcal{P}_{ i\rangle\rightarrow f\rangle}$ | Probabilité de la transition électronique entre les états $ i\rangle$ et $ f\rangle$ |
| $\mathcal{P}_{ i\rangle\rightarrow f\rangle}$ | Probabilité de la transition électronique entre les états $ i\rangle$ et $ f\rangle$ normalisée |
| P_{abs} | Puissance absorbée |
| P_{dif} | Puissance diffusée |
| P_{diss} | Puissance dissipée en électrons chauds |
| P_l^m | Polynôme associé de Legendre d'indices l, m |
| Q_{abs} | Efficacité d'absorption |
| Q_{abs}^r | Efficacité d'absorption à la résonance |
| Q_{dif} | Efficacité de diffusion |
| Q_{dif}^r | Efficacité de diffusion à la résonance |
| Q_{ext} | Efficacité d'extinction |
| Re | Partie réelle |
| R | Partie radiale d'une fonction d'onde |
| R_k | Partie radiale de l'orbitale associée au niveau k |
| S | Débordement moyen réduit des électrons (<i>spill-out</i>) |
| \mathcal{S} | Surface d'une particule (ponctuellement utilisé pour l'air d'un disque) |
| \mathcal{V} | Volume élémentaire centré sur une particule |
| \mathcal{V} | Volume d'une particule |
| V_0 | Profondeur d'un puits de potentiel jellium |
| V | Potentiel électrique appliqué |
| V_{ind} | Potentiel électrique induit |
| V_{tot} | Potentiel électrique total |
| \tilde{V}_{tot} | Potentiel électrique total discontinu en temps |
| W | Perturbation appliquée à l'hamiltonien stationnaire |
| \check{W} | Perturbation normalisée à la profondeur du puits de potentiel |
| W_{nk} | Composante n, k de la matrice de perturbation, « amplitude de transition n, k » |
| \check{W}_{nk} | Composante n, k de la matrice de perturbation normalisée |
| X | Partie temporelle d'une fonction d'onde |
| X_0 | Coefficient de normalisation de X |
| Y_l^m | Harmonique sphérique d'indice l, m |

Grec minuscule

| | |
|---|---|
| α | Polarisabilité d'une particule |
| α_{Mie} | Polarisabilité d'une particule sphérique selon Mie |
| α_k, α_{n_l} | Nombre d'onde à l'intérieur de la particule (ponctuellement noté α) |
| κ_k, κ_{n_l} | Nombre d'onde à l'extérieur de la particule (ponctuellement noté κ) |
| β | Polarisabilité réduite (Claussius-Mossotti) |
| δ | Distribution de Dirac |
| δ_{ij} | Symbole delta de Kronecker |
| ε_0 | Permittivité diélectrique du vide |
| $\tilde{\varepsilon}$ | Permittivité diélectrique locale |
| ε | Permittivité diélectrique relative d'un matériau, du métal |
| ε_m | Permittivité diélectrique relative d'un milieu, de la matrice |
| $\varepsilon^{\text{Drude}}$ | Contribution du modèle de Drude à la permittivité |
| ε^{exp} | Données expérimentales pour la permittivité |
| ε^d | Contribution des électrons d à la permittivité |
| ε^s | Contribution des électrons s à la permittivité |
| $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ | Partie réelle et imaginaire de ε |
| ε_{eff} | Permittivité effective d'un matériau isotrope |
| $\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{eff}}$ | Tenseur de permittivité effective |
| ε_{MG} | Permittivité effective selon le modèle de Maxwell Garnett (MG) |
| $\varepsilon_{\text{MMGc}}$ | Permittivité effective selon le modèle de Mie - MG avec confinement |
| ε_{MMG} | Permittivité effective selon le modèle de Mie - MG |
| $\varepsilon_{\text{MMMg}}$ | Permittivité effective selon le modèle de Mie - MG modifié |
| $\varepsilon_{\text{MMMgC}}$ | Permittivité effective selon le modèle de Mie - MG modifié avec confinement |
| $\varepsilon_{\text{Torq.}}$ | Permittivité effective selon le modèle de Torquato |
| ζ | Paramètre microstructural d'interaction organisationnel (Torquato) |
| γ | Coefficient d'amortissement |
| γ_{CID} | Amortissement plasmon par CID |
| γ_{e-e} | Amortissement plasmon par interactions électron-électron |
| γ_{e-ph} | Amortissement plasmon par diffusion à la surface |
| γ_{e-ph} | Amortissement plasmon par interactions électron-phonon |
| $\gamma_{\text{non-rad}}$ | Amortissement plasmon non radiatif |
| γ_p | Amortissement plasmon |

| | |
|------------------------------------|---|
| γ_p^{bulk} | Amortissement plasmon dans le matériau massif |
| γ_p^{NP} | Amortissement plasmon dans une particule |
| γ_{rad} | Amortissement plasmon radiatif |
| $\tilde{\gamma}_p$ | Amortissement plasmon du modèle de "Drude étendu" |
| λ | Longueur d'onde |
| $\lambda_{(0)}^r$ | Longueur d'onde de la LSPR d'une particule isolée |
| $\lambda_{(\text{dimère})}^r$ | Longueur d'onde de la LSPR d'un dimère |
| μ | Paramètre de perturbation (intermédiaire de calcul) |
| ς | Paramètre de taille |
| ψ_n, ξ_n | Fonctions de Ricatti-Bessel d'ordre n |
| η | Rapport des indices optiques complexes (métal/matrice) |
| ρ | Densité locale d'électrons |
| ρ_θ | Densité directionnelle réduite d'électrons |
| ρ_r | Densité radiale d'électrons |
| $\rho_{\theta\phi}$ | Densité angulaire réduite d'électrons |
| σ | Paramètre de convolution gaussienne |
| τ | Durée |
| τ_e | Durée de vie d'un état électronique excité |
| τ_p | Durée de vie du plasmon |
| χ_e | Susceptibilité diélectrique |
| ϕ_v | Fraction volumique de métal dans un composite |
| $\phi_{v,\text{eff}}$ | Fraction volumique de métal effective d'une assemblée |
| ψ | Fonction d'onde d'un électron |
| φ | Partie spatiale d'une fonction d'onde |
| ω_p | Pulsation plasma |
| ω | Énergie des photons |
| $\omega_{(0)}^r$ | Énergie de la LSPR d'une particule isolée |
| $\omega_{(\text{dimère})}^r$ | Energie de la LSPR d'un dimère |
| ω_{MG} | Energie de la LSPR effective d'une assemblée diluée (Maxwell Garnett) |
| $\omega_{\text{Torq.}}$ | Energie de la LSPR effective d'une assemblée dense (Torquato) |
| $\omega_{\text{fit}}^{\text{max}}$ | Énergie maximale d'une gamme spectrale d'ajustement (domaine de fit) |

Grec capital

| | |
|--|--|
| Δ_λ | Incrément de longueur d'onde |
| Δ_ω | Incrément d'énergie |
| Δ_D | Écart-type d'une distribution en taille |
| $\Gamma_{ i\rangle\rightarrow f\rangle}$ | Taux de promotion d'électrons de l'état $ i\rangle$ à l'état $ f\rangle$ |
| $\Gamma_{ f\rangle}$ | Taux total de promotion d'électrons dans l'état $ f\rangle$ |
| Γ_{if} | Taux de promotion d'électrons du niveau i au niveau f |
| Γ_f | Taux total de promotion d'électrons dans le niveau f |
| Γ_{tot} | Taux total de transition d'électrons |
| Λ | Intermédiaire de calcul |
| $\Xi_{(0)}$ | Paramètre d'interaction d'une particule isolée |
| Ξ_{MG} | Paramètre d'interaction d'une assemblée diluée (Maxwell Garnett) |
| $\Xi_{\text{Torq.}}$ | Paramètre d'interaction d'une assemblée dense (Torquato) |
| Υ | Proportion d'électrons chauds générés dans une certaine gamme d'énergie |
| Θ_l | Intermédiaire de calcul |
| Ψ | Fonction d'onde d'un système |
| Δ | Opérateur laplacien |

Introduction Générale

Dans la conclusion de son discours sur l'avenir de la physique en 1959 – *There's plenty of room at the bottom*, Richard Feynman proposait un défi sous forme de « compétition de lycée » : parvenir à écrire l'intégralité de l'*Encyclopaedia Britannica* sur une tête d'épingle [1]. Quoique confiant quant à la réalisation prochaine de cette prouesse, le physicien railleur, fin connaisseur des ressorts de la science moderne, ajouta qu'il offrirait 1000 dollars à celui ou celle qui parviendrait à inscrire la première page. Il aura fallu attendre 1985 pour que le défi soit relevé par un étudiant, Tom Newman, qui grava la première page du livre de Charles Dickens *A Tale Of Two Cities*, en respectant la taille de police attendue.

L'histoire raconte qu'en fait, la plus grosse difficulté pour l'étudiant a été de retrouver le texte qu'il avait gravé afin de réclamer son prix [2]. La tête d'épingle était principalement vierge et la page de texte, qui ne représentait qu'une infime fraction de la surface totale, était cachée quelque part. Le développement de la physique quantique est effectivement étroitement lié aux avancées considérables des techniques d'analyse. C'est notamment le perfectionnement de la microscopie qui a permis de lever le voile sur un monde discret : **la matière à l'échelle nanométrique.**

Contexte général de l'étude

S'il y a en effet « beaucoup de place en bas », il y a également beaucoup de nouveautés. À cette échelle, on découvre des matériaux aux propriétés toujours plus variées et inexistantes à l'échelle macroscopique. Ces quarante dernières années, le développement de matériaux nanostructurés a été porté tant par l'effort de miniaturisation des systèmes que par l'originalité des propriétés obtenues et chaque jour de nouveaux matériaux nanostructurés sont imaginés ou découverts, synthétisés et employés.

Parmi eux, les **matériaux nanocomposites** à base de métaux nobles ont démontré l'étendue et la diversité de leurs propriétés : mécaniques, thermiques, magnétiques, optiques, catalytiques, *etc.* Ils sont envisagées aujourd'hui dans de nombreux domaines : de la conversion de l'énergie à la cosmétique en passant par le biomédical et l'optoélectronique [3]. De façon très concrète, ces matériaux sont d'ores et déjà au cœur de nombreuses applications [4–6].

Les nanoparticules de métal nobles ont permis le développement de la spectroscopie exaltée de surface appliquée à la détection chimique et notamment l'analyse non destructive des matériaux pour la recherche et l'industrie [7–9] ; elles servent d'absorbants de lumière pour les cellules photovoltaïques et permettent d'augmenter les rendements [10–12] ; elles constituent de formidables concentrateurs de lumière en chimie [13, 14] et notamment en photocatalyse [12, 15, 16] appliquées à la dépollution de l'eau [17, 18] ou à la production d'hydrogène [19, 20] ; elles sont appliquées aux traitements médicamenteux ciblés en pharmacologie [21, 22] ou en oncologie via la destruction ciblée de cellules tumorales par hyperthermie [23] ; à ce titre, elles permettent également des études *in situ* des mécanismes intracellulaires [24] et ont été le témoin d'importants développements théoriques en biologie [25, 26]. En somme, ces petits matériaux sont à la fois éminemment prometteurs et d'un intérêt remarquablement interdisciplinaire.

L'étendue du champ applicatif justifie la multiplication des efforts de modélisation théorique qui permettent de mieux comprendre d'abord pour mieux décrire ensuite et finalement concevoir et fabriquer de nouveaux matériaux. Aujourd'hui, la description du comportement optique de ce type de système constitue un pan entier de la physique [27–31], la **plasmonique**. Elle constitue le contexte général de notre étude.

Bref historique du développement théorique

L'utilisation de nanoparticules d'or via des procédés de synthèse plus ou moins accidentels remonte à l'empire romain et aux premières dynasties chinoises [32], mais les tentatives de synthèse contrôlée et de description théorique de leurs propriétés sont plus récentes. À notre connaissance, elles remontent à Faraday au milieu du XIXe siècle [33]. C'est un demi-siècle plus tard que nous aboutissons à une première description théorique opérationnelle. En 1908, grâce à une approche électrodynamique classique, Gustave Mie donne une première explication aux propriétés remarquables des nanoparticules de métal noble [34].

Ces matériaux se démarquent par la présence d'électrons libres, déjà connus pour être à l'origine de la conductivité électrique élevée de ces matériaux. G. Mie montre que lorsque la configuration du système est optimale, le confinement des électrons de conduction dans une nanoparticule induit un comportement collectif amplificateur. On décrit alors une oscillation résonnante de la densité de charge donnant lieu à une résonance des sections efficaces optiques. L'analogie avec le comportement résonant d'un condensateur soumis à un courant alternatif adéquat est souvent employée pour interpréter ce phénomène. À ce sujet, Craig Bohren donnera une interprétation intéressante, il explique que l'excitation d'une nanoparticule de métal noble par le rayonnement qui convient donne lieu à un *effet d'antenne* permettant à la particule de collecter la lumière incidente sur une surface plus grande que sa section géométrique physique [35].

Ces points de vue sont analogues et, quoi qu'il en soit, l'énergie lumineuse concentrée est alors considérable engendrant des champs électromagnétiques locaux très intenses. Ce phénomène est connu aujourd'hui sous le nom de **résonance du plasmon de surface localisé** (LSPR, pour *localized surface plasmon resonance* en anglais).

L'approche de Mie a connu un franc succès et nous l'utilisons encore à ce jour. Notons cependant que cette approche a été dépassée, nous savons que les propriétés originales des matériaux plasmoniques ont une origine quantique. Dans un article fondateur publié en quatre parties entre 1950 et 1953 [36–39], David Pines et David Bohm jettent les bases générales du formalisme quantique permettant d'expliquer l'origine des propriétés plasmoniques. Un ensemble d'électrons de conduction peut être vu comme un gaz de charges libres, un *plasma*. L'approche quantique considère que lorsque ce gaz d'électrons se trouve confiné dans une région de l'espace, la collection d'électrons forme un ensemble cohérent auquel la mécanique quantique peut associer une unique entité répondant à un

hamiltonien quasi indépendant des positions respectives des électrons. À ce plasma, on associe une quasi-particule et on l'appelle **plasmon**. Dans certaines conditions – relatives aux caractéristiques du système et de l'irradiation, il est possible d'exciter ce plasmon, on décrit ainsi une origine quantique (excitation bosonique) aux propriétés plasmoniques et notamment à la LSPR.

Cadre général de l'étude

Un plasmon peut se former dans deux configurations précises [29], p. 245 :

- À l'interface entre un diélectrique et un métal [40]. Dans des conditions d'irradiation spécifiques (*e.g.* irradiation selon l'angle d'incidence limite), l'effet de peau à la surface du métal engendre la création d'une onde plasmon/phonon qui se propage de façon évanescence à l'interface entre les deux matériaux. On parle de plasmon de surface polariton (SPP pour *surface plasmon polariton*).
- Dans une nanoparticule au sein de laquelle les électrons sont confinés [34]. On parle de plasmon de surface localisé (LSP pour *localized surface plasmon*).

Quoiqu'il n'existe pas de frontière nette entre les deux catégories [41] (p. 14), dans notre étude, nous nous intéresserons exclusivement à la seconde catégorie : les **plasmons de surface localisés**.

Les matériaux présentant des propriétés plasmoniques sont assez nombreux. On retrouve principalement les métaux nobles (Au, Ag, Cu et Pt) et l'aluminium, les alcalins (K, Na), les semiconducteurs dopés (ITO, TiO₂, Al:ZnO, Ga:ZnO), le graphène et des alliages de métaux de transitions [42, 43]. Dans certaines conditions, des céramiques, des matériaux intermétalliques et des composés organiques sont également étudiés [44]. Dans notre étude, nous nous concentrerons sur des nanostructures à base d'**or** et d'**argent**.

Ces derniers métaux sont largement utilisés et présentent plusieurs intérêts. Ils sont d'une part chimiquement stables dans des conditions usuelles (quoique cela soit discutable pour l'argent en présence d'oxygène). Par ailleurs, les propriétés intéressantes que ces métaux développent apparaissent sous l'effet d'un rayonnement visible et dans certains cas, leurs réponses optiques sont perceptibles à l'œil humain (*i.e.* en microscopie optique et parfois à l'œil nu). En outre, cela permet de tirer parti du rayonnement solaire puisqu'il est centré sur le visible.

Mécanismes concernés par l'étude

L'irradiation d'une nanostructure métallique engendre un panel de mécanismes élémentaires en cascade [16, 45] :

Un plasmon est excité lors de l'absorption d'un photon.¹ La présence d'un champ électrique engendre une oscillation de la densité de charge résultant en la création instantanée d'un champ électromagnétique localement intense. La résonance du plasmon subi alors un amortissement via deux contributions qui peuvent se cumuler [16]. Soit de façon radiative, par ré-émission d'un photon qui se produit instantanément [47] ou avant les quelques dizaines de premières femtosecondes [48]; soit de façon non radiative, via la création de paires électrons-trous [49, 50]. On parle d'**électrons chauds** et de trous chauds, ou plus globalement de **porteurs chauds**, car les écarts entre leurs énergies et celle du niveau de Fermi (au repos) sont supérieurs à ceux résultant d'excitations thermiques à température ambiante [45].² Le mécanisme de génération de porteurs chauds est également appelé *amortissement Landau* [47, 51], il conduit à la formation d'une distribution en énergie chaotique pour les porteurs chauds (distribution athermale [50, 52]).

Lors de la création de porteurs chauds, différents mécanismes peuvent avoir lieu. Il est possible de distinguer deux catégories en fonction de l'énergie acquise par les électrons :

Si l'énergie des photons est grande devant le potentiel d'extraction des électrons et que les électrons ont initialement une énergie voisine du niveau de Fermi, les électrons peuvent être éjectés du métal de façon similaire au phénomène d'ionisation d'un atome ou d'une molécule. Ils sont alors transférés au milieu environnant où ils peuvent participer à une réaction physicochimique ou libérer leurs énergies (relaxer) en chauffant le milieu. Il s'agit en fait d'un cas particulier d'effet photoélectrique.

Si l'énergie des photons est faible devant le potentiel d'extraction des électrons (c'est le cas des métaux nobles sous rayonnement visible [50]), l'énergie acquise n'est pas suffisante pour extraire les électrons qui restent *a priori* prisonniers du métal. Ils peuvent ainsi être transférés dans une orbitale électronique vacante issue du couplage entre le métal et un matériau adjacent ou une molécule adsorbée [53, 54]. Le cas échéant, ils sont à même de participer à des courants électriques [12] ou d'induire des réactions chimiques [55, 56]. Lorsqu'ils ne sont pas transférés, les porteurs chauds peuvent aussi être recapturés par le plasmon auquel ils redonnent alors de l'énergie [57].

1. Lorsque l'intensité du rayonnement incident est élevée, *e.g.* laser pulsé, un phénomène d'absorption multiphotonique peut également avoir lieu [46].

2. Les définitions formelles explicites sont données au Chap. IV.

Passées quelques dizaines de fs, si des électrons chauds sont encore en présence, ils vont rapidement relaxer et redistribuer l'énergie absorbée. Dans un premier temps, cette énergie est redistribuée à l'ensemble des électrons - par diffusion électron-électron, aboutissant à la thermalisation de la population. Leurs énergies rejoignent alors une distribution de type Fermi-Dirac à laquelle on peut associer une température électronique définie [52]. La température électronique est d'abord élevée et supérieure à celle des phonons [58] (la température électronique peut atteindre quelques milliers de kelvin [45]). Elle diminue ensuite via diffusion électron-électron jusqu'à ce que l'énergie cinétique des électrons soit suffisamment faible pour permettre - dans un second temps - l'interaction avec les phonons dont la température commence à augmenter. Quelques ps plus tard, les interactions électron-phonon finissent par équilibrer les deux températures [16].

Finalement, à partir de 100 ps à 10 ns, l'énergie thermique du métal est transférée au milieu environnant sous forme de chaleur jusqu'à la dissipation des traces de l'excitation d'un plasmon dans un laps de temps qui ne dépend plus que des caractéristiques thermodynamiques du système [16].

Pour résumer, l'excitation d'un plasmon dans une nanoparticule engendre différents effets. De façon plus ou moins chronologique :

1. la création de champs électromagnétiques locaux intenses,
2. la ré-émission de photons,
- 3.1 la création de paires électron-trou associées à l'éjection hors du métal ou la production interne d'électrons très énergétiques,
- 3.2 le transfert (direct) de ces derniers à des orbitales moléculaires inoccupées d'une molécule adsorbée ou à la bande de conduction d'un matériau avoisinant,
4. la relaxation de ces derniers conduisant à l'augmentation de la température électronique globale suivie de celle du réseau,
5. la diffusion de chaleur au milieu environnant.

Les mécanismes que nous venons de mentionner sont évidemment corrélés. Ils sont parfois concomitants et parfois en compétition, mais dans cette étude nous nous concentrerons sur les deux mécanismes élémentaires suivants :

- La **réponse optique** d'une nanostructure plasmonique sous l'incidence d'un rayonnement visible ou proche-visible. Les principales grandeurs d'intérêt seront la permittivité diélectrique, les sections efficaces optiques, les champs et potentiels électriques induits. C'est le sujet du Volet A, il est réparti en trois chapitres.
- La **génération d'électrons chauds** par une nanostructure plasmonique (régime athermal). Les principales grandeurs d'intérêt seront le taux de génération d'électrons chauds et leur répartition spatiale. C'est le sujet du Volet B, il est réparti en deux chapitres.

Nous allons maintenant introduire les deux volets de notre étude et résumer les chapitres associés. Nous souhaitons être brefs, mais les objectifs précis de chaque chapitre seront précisés en introduction spécifique de chaque chapitre.

Introduction de la première partie : Réponse optique

Un des intérêts pratiques des nanostructures plasmoniques est la très forte sensibilité de la réponse optique des systèmes à leurs caractéristiques géométriques et physicochimiques, à celles de leur environnement et à celles du rayonnement incident [59, 60]. On sait par exemple que la présence de quelques molécules à la surface d'une nanoparticule peut influencer significativement son comportement [61].

Sur le plan applicatif, cette forte sensibilité fait de ces systèmes des détecteurs à la fois miniatures, sensibles et sélectifs. Sur le plan théorique en revanche, elle constitue une difficulté majeure. À l'heure actuelle, si le comportement d'une nanoparticule ni trop grosse, ni trop petite, isolée, à température nulle, en régime linéaire... est globalement bien compris, l'étude de situations plus complexes relève du défi. Ces situations complexes présentent pourtant des propriétés intéressantes. Nous savons par exemple que les

interactions entre des nanoparticules voisines induisent un renforcement des excitations électroniques collectives et engendrent une augmentation encore plus intense des champs électromagnétiques au voisinage des particules [62]. Ce renforcement est d'ailleurs au cœur du principe de spectroscopie exaltée de surface.

En outre, si les systèmes « isolés » présentent l'intérêt théorique évident de la simplicité, les nanostructures régulièrement employées sont constituées de nombreuses nanoparticules. On utilise des agrégats, des chaînes, des films ou des composites 3D de complexités structurales et de densités variables.

Dans cette première partie, nous étudions le comportement optique de nanostructures d'or et d'argent. Nous utiliserons une approche de type électrodynamique classique. L'étude de la réponse d'un métal massif nous servira de base. Elle nous permettra une première étude de l'influence de la nature chimique du métal sur sa réponse optique. Sur la base de modèles analytiques, nous étudierons ensuite le cas d'une nanosphère isolée, ce sera l'occasion d'étudier l'influence du milieu environnant et de la taille des objets. Les modèles analytiques seront confrontés à des simulations numériques qui nous permettront d'abord d'étudier l'influence du paramètre forme et ensuite d'étudier le cas de systèmes en interaction. Nous achèverons notre étude du comportement optique par l'étude théorique du comportement d'assemblées au cours de laquelle les influences de la densité de métal mais aussi de la nature du milieu et de l'organisation spatiale seront discutées.

Les trois premiers chapitres associés sont résumés ci-contre. Les deux premiers chapitres ne présentent pas les résultats majeurs de notre étude, ils proposent un récapitulatif et une analyse des approches « de base » permettant de traiter notre sujet.

Chapitre I

Le premier chapitre concerne le comportement optique d'un métal noble massif. Nous nous intéresserons à la **permittivité diélectrique** de l'or et de l'argent. Nous discuterons d'abord des résultats expérimentaux disponibles. Du point de vue théorique ensuite, nous verrons que la principale difficulté consiste à décrire la dépendance spectrale de la permittivité diélectrique notamment au voisinage des transitions interbandes qui se trouvent apparaître dans la gamme spectrale qui nous intéresse (vers $\lambda = 500$ nm pour l'or et $\lambda = 350$ nm pour l'argent). Nous rappellerons le modèle de Drude et plusieurs extensions qui permettent de modéliser qualitativement la dépendance spectrale des métaux nobles. Nous introduirons également un modèle semi-analytique que nous avons proposé et qui permet de retrouver les résultats expérimentaux sur toute la gamme du visible.

Les chapitres suivants feront régulièrement appel à ce premier chapitre dans lequel les concepts et caractéristiques physiques fondamentaux seront introduits.

Chapitre II

Dans le deuxième chapitre, nous nous intéresserons aux **comportements optiques de nano-objets « simples »** : de la nanoparticule isolée au dimère. Nous nous attarderons sur le comportement d'une particule sphérique isolée pour laquelle nous présenterons et discuterons les modèles analytiques associés (électrodynamique classique). Nous discuterons en détail de la modélisation des effets de taille au travers de la prise en compte des effets dynamiques (théorie de Mie [34]) et des effets de confinement électronique (approche de Kreibig [27]). Une attention particulière sera portée sur la modélisation de l'amortissement plasmon (*i.e.* la durée de vie du plasmon). Pour simuler le comportement optique de nanostructures plus complexes, nous avons adopté une approche numérique grâce au programme MNPBEM (*Metal NanoParticle Boundary Elements Method* [63]). Cette méthode sera présentée et comparée aux modèles analytiques. Après validation, nous l'utiliserons pour illustrer l'influence de la géométrie d'une particule sur son comportement optique. Pour finir, nous utiliserons MNPBEM pour traiter le cas du dimère de nanoparticules, *i.e.* un cas simple de système « en interaction ». À cette occasion, nous étudierons le phénomène de *point chaud* résultant du couplage entre particules.

L'étude des interactions nous sera utile au chapitre III portant sur les assemblées. Les études de la durée de vie du plasmon et de la réponse optique d'une particule isolée et d'un dimère auront des implications aux chapitres IV et V portant sur les électrons chauds.

Chapitre III

Nous nous rapprocherons de systèmes expérimentaux plus courants et plus intéressants sur plan pratique : les nanocomposites. Nous nous intéresserons aux **comportements optiques d'assemblées de particules**, c'est-à-dire des cas plus complexes de systèmes en interaction. Dans une première section, des modèles analytiques basés sur la théorie des milieux effectifs (relation de Maxwell Garnett [64, 65] et plusieurs extensions) seront rappelés et discutés. Nous entamerons une discussion sur la prise en compte des interactions et nous proposerons un modèle analytique pour l'énergie du plasmon de surface d'une assemblée dense d'organisation donnée. Une seconde section concernera la méthode numérique que nous avons développée et qui permet d'approcher numériquement le cas d'une assemblée à la fois infinie *et* dense. Cette méthode sera présentée et nous discuterons de sa validité. Nous l'utiliserons ensuite pour mettre à l'épreuve les modèles analytiques

de type Maxwell Garnett. Cela nous permettra d'étoffer notre discussion sur la prise en compte des interactions, de souligner l'intérêt de l'approche de Torqato et coll. qui tient compte des corrélations à trois corps [66] et finalement d'estimer et caractériser le domaine de validité du modèle de Maxwell Garnett : en termes de fraction volumique de métal, de permittivité de matrice et d'organisation spatiale. La méthode de simulation numérique que nous avons développée s'inscrit de façon plus globale dans notre projet de recherche, elle pourra être utilisée à l'avenir pour étudier la génération d'électrons chauds par des films nanostructurés en vue de potentielles applications à des procédés de photocatalyse solaire.

Introduction de la seconde partie : Génération d'électrons chauds

L'effet photoélectrique a été découvert par H. Hertz en 1887 [67] et l'interprétation donnée par A. Einstein en 1905 est un élément fondateur de la mécanique quantique [68]. Dans le contexte de la plasmonique, les électrons chauds sont impliqués dans différents procédés. L'association des semi-conducteurs et de particules plasmoniques est déjà connue pour permettre la valorisation du spectre visible dans le domaine du photovoltaïque [12]. Par ailleurs, lorsque des électrons chauds sont générés dans un matériau, ils peuvent être transférés à la bande de conduction d'un semi-conducteur avoisinant [16, 69]. En concevant des systèmes capables de collecter les photocourants induits par l'excitation de plasmon, on envisage ainsi d'augmenter les rendements des cellules photovoltaïques.

D'une façon assez équivalente, Mubeen et coll. ont conçu des cellules photocatalytiques nanométriques « autonomes » permettant la réduction du monoxyde de carbone et la production de dihydrogène [70]. Le principe consiste à coupler des nanoparticules plasmoniques à des semi-conducteurs. Le matériau plasmonique sert d'absorbeur de photons. Cela permet notamment de valoriser la partie visible du spectre bien que les semi-conducteurs aient généralement un gap élevé (3 eV pour le TiO_2 et 3.9 eV pour le SnO_2 [18] p. 65). Le semi-conducteur quant à lui sert de passe-haut, accumulant les électrons chauds générés qui sont alors à même de catalyser des réactions chimiques à la surface du système. Des assemblages similaires sont étudiés et développés dans le cadre de la dissociation de l'eau [16, 71, 72] ou de la réduction du monoxyde de carbone [73].

Une stratégie alternative consisterait à remplacer entièrement les semi-conducteurs par des nanostructures plasmoniques, on parle de *photocatalyse plasmonique directe* [74,

75]. Le mécanisme sous-jacent est le transfert des électrons chauds à des orbitales moléculaires de composés adsorbés. Nous savons en effet que les électrons chauds sont impliqués dans des procédés photochimiques, [16, 69, 76, 77]. A notre connaissance, la première étude de référence à ce sujet est celle de Christopher et coll. en 2011. Depuis, le rôle des électrons chauds est étudié et des applications pour la dissociation de l'eau applicable à la production de dihydrogène sont envisagées [78]. Plusieurs études rapportent également l'applicabilité à la production d'éthylène [55] très intéressante sur le plan industriel [16].

La description des mécanismes de génération d'électrons chauds et l'optimisation de procédés spécifiques nécessitent de connaître la distribution d'énergie des électrons chauds générés. Malheureusement, le temps de relaxation des porteurs chauds étant très court (de l'ordre de la dizaine de fs [69]), les approches expérimentales sont actuellement limitées et ne nous permettent pas d'y avoir accès directement [79]. Plusieurs approches théoriques ont donc été développées.

Pour les métaux massifs ou de très petites particules, les mécanismes sous-jacents ont été étudiés grâce à des modèles *ab initio* basés sur la TD-DFT (*time dependent density functional theory*). En ce qui concerne les nanoparticules, ces approches sont toutefois limitées à de très petites tailles de particules [54, 57], le maximum atteint actuellement est une nanoparticule d'argent de 3.4 nm de diamètre [80]. Nous savons cependant que de si petites particules subissent une réduction drastique de leurs sections efficaces d'absorption ce qui limite la quantité d'énergie lumineuse dont il est possible de tirer parti. En pratique, cette gamme de tailles n'est donc pas la plus intéressante.³

Dans cette deuxième partie, nous nous intéresserons à une deuxième catégorie de modèles. Ils sont basés sur la théorie quantique des perturbations. Ils permettent de décrire le mécanisme de génération de porteurs chauds dans des nanoparticules dont la taille peut atteindre 40 nm [50]. Le cas de particules d'argent dans la gamme de tailles 2 à 20 nm de diamètre sera étudié. L'intérêt pratique étant, qu'à dimension fixée, parmi les métaux nobles, les nanoparticules d'argent présentent les efficacités d'absorption les plus importantes [81].

Nous présenterons notre modèle de génération d'électrons chauds, celui-ci sera discuté puis appliqué au cas simple d'une particule isolée. Dans un second temps, nous intégrerons les simulations numériques du comportement optique de particules en interaction (étudiées

3. A cause de l'augmentation relative de la diffusion des électrons de conduction à la surface de la particule, qui sera étudiée au Chap. II.

et développées dans la première partie de ce manuscrit) pour traiter le cas du dimère et étudier l'influence des interactions sur le mécanisme de génération d'électrons chauds.

Les deux derniers chapitres associés sont résumés ci-dessous.

Chapitre IV

Nous présenterons une méthode de calculs des états électroniques pour une nanoparticule d'argent sphérique, elle sera la base du modèle de génération d'électrons chauds. Nous discuterons de sa résolution et présenterons les propriétés électroniques que l'on peut en déduire. Dans un second temps, nous présenterons le modèle de génération d'électrons chauds auquel nous nous sommes intéressés. Il est inspiré de celui proposé par Manjavacas et coll. dans [50]. Nous porterons une attention particulière aux nombreuses hypothèses sous-jacentes. Nous conclurons cette étape de modélisation par une discussion sur les différents modèles semi-analytiques visant à décrire le comportement de particules relativement grosses (diamètre > 2 nm). Cette discussion nous permettra de valider notre approche. Nous l'appliquerons finalement au cas « simple » d'une nanoparticule d'argent isolée et à l'étude du paramètre taille sur la quantité, la distribution en énergie et la répartition spatiale des électrons chauds.

Dans ce chapitre, nous ferons intervenir les modélisations du comportement optique et de la durée de vie du plasmon étudiées dans le Chap. II. En outre, le modèle présenté sera la base formelle qui nous permettra d'étudier le cas plus complexe d'un dimère de particules au chapitre suivant.

Chapitre V

Dans ce dernier chapitre, nous appliquerons les simulations numériques du comportement optique de particules en interaction étudiées dans la première partie à l'étude d'un comportement électronique d'un dimère sous irradiation visible. Une première partie sera consacrée aux détails d'intégration et de validation de l'approche numérique. La deuxième partie sera consacrée aux résultats obtenus. Nous verrons notamment que la présence d'un point chaud, induit par le couplage entre particules, engendre une augmentation des taux de générations d'électrons chauds et une augmentation de la directionnalité du phénomène de génération d'électrons chauds.

Première partie

Réponse optique de nanostructures plasmoniques

CHAPITRE I

Permittivité d'un matériau massif

Nous entamons notre manuscrit par la description du comportement optique d'un matériau massif. Notre approche est basée sur l'électrodynamique classique des milieux. L'incidence d'un rayonnement sera modélisée par la présence d'un champ électrique \mathbf{E} appliqué au système (c'est-à-dire, un champ « incident » ou « extérieur »). Les contributions magnétiques seront systématiquement négligées. Dans ce contexte, l'observable d'intérêt est la permittivité diélectrique du matériau ε , elle caractérise la réponse du matériau au rayonnement incident.

Principaux objectifs du Chapitre I

1. Rappeler la notion de permittivité d'un matériau massif.
2. Présenter, comparer et choisir des jeux de données expérimentales pour l'argent et l'or dans le visible.
3. Rappeler le modèle de Drude et présenter des extensions permettant d'étendre son domaine de validité. Nous introduirons une extension que nous avons proposée et validée.
4. Discuter et modéliser la dépendance spectrale de l'amortissement plasmon.

I.1 Généralités

Commençons par rappeler l'idée générale qui permet d'interpréter et de décrire la réponse optique d'un matériau. Nous pouvons décrire le comportement macroscopique d'un matériau à partir des moments dipolaires de ses atomes.

I.1.1 De l'atome au massif

I.1.1.1 Approche microscopique

Considérons un matériau massif chimiquement pur. Nous pouvons considérer que la présence d'un champ électrique déforme les cortèges électroniques, ce phénomène est connu sous le nom de *polarisation électronique*. Il est schématisé sur la Fig. I.1. Les barycentres des charges positives et négatives qui composent chaque atome ne sont plus confondus. En supposant que les électrons de cœur sont suffisamment liés aux noyaux, nous pouvons considérer que les systèmes {électron périphérique ; ion} peuvent être modélisés par des dipôles électrostatiques élémentaires \mathbf{p} (représentés par les petites flèches jaunes). Les autres grandeurs indiquées seront définies ensuite.

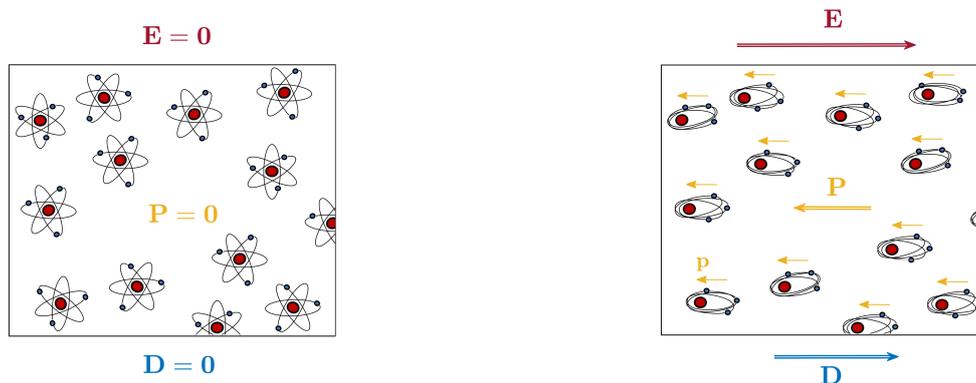


FIGURE I.1 – Représentation schématique du phénomène de polarisation électronique. Matériau au repos à gauche, matériau en réaction à un champ appliqué à droite.

Cette interprétation est très pratique, car elle nous permet d'expliquer simplement la réponse optique du matériau. Si le champ électrique appliqué est celui d'un rayonnement (un champ oscillant), l'électrodynamique classique prédit une oscillation de chacun des dipôles dont résultent les phénomènes d'absorption et de diffusion du rayonnement incident [82]. Quoique simpliste, cette interprétation permet de saisir qualitativement les mécanismes à l'œuvre et d'appréhender intuitivement la réponse optique d'un matériau.

Précisons toutefois qu'en pratique, pour décrire quantitativement la réponse optique d'un ensemble de dipôles, il est nécessaire de considérer les interactions entre chacun

les dipôles. Dans les années 1970, cette interprétation a notamment permis à Purcell et Pennypacker de développer le formalisme de la DDA (*discrete dipole approximation*) [83]. Initialement employée dans un contexte de recherche en astrophysique pour interpréter des résultats de spectroscopie [84], la DDA a acquis une notoriété certaine et tout particulièrement dans le domaine des nanosciences. Une revue de cette approche et de son évolution a été effectuée par Yurkin et coll. dans [85]. Cette dernière rassemble les principales avancées jusqu'en 2007, mais son développement se poursuit et trouve des applications dans de nouveaux domaines [86]. Nous y reviendrons brièvement lorsque nous aborderons les simulations numériques du comportement optique de nanostructures.

I.1.1.2 Approche macroscopique

Polarisation et déplacement électrique À l'échelle macroscopique, le comportement optique peut être déduit de l'interprétation microscopique présentée précédemment. Le champ appliqué induit une polarisation du matériau, représentée par le vecteur de polarisation macroscopique \mathbf{P} . Il s'agit de la densité volumique de moments dipolaires dans le matériau. Si le matériau et le champ appliqué sont homogènes, le vecteur \mathbf{P} peut s'écrire en fonction du moment dipolaire porté par un atome : $\mathbf{P} = n_0 \mathbf{p}$, où n_0 est la densité d'atomes dans le matériau. Nous pouvons alors définir le champ de déplacement électrique \mathbf{D} (ou « induction électrique ») dans le matériau :¹

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (\text{I.1})$$

où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide.² Ces grandeurs sont illustrées sur la Fig. I.1.

Permittivité Pour quantifier la capacité du matériau à se polariser, on définit la susceptibilité diélectrique d'un matériau χ_e . Si le matériau est isotrope, χ_e est scalaire. En régime linéaire, elle permet de relier le champ appliqué au vecteur polarisation comme suit :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E}. \quad (\text{I.2})$$

En ce qui nous concerne, nous nous intéresserons exclusivement à la permittivité diélectrique relative (ou *fonction diélectrique*) du matériau, usuellement notée ε_r . Par souci de concision, nous l'appellerons « permittivité » et la noterons « ε ». Avec ces conventions

1. On rappelle que la grandeur \mathbf{E} , définie en introduction, correspond au champ électrique *incident, extérieur* ou *appliqué*. Il sera noté ainsi dans l'ensemble de ce manuscrit.

2. Les équations locales de l'électromagnétisme proposent une définition équivalente en termes de charges libres.

($\varepsilon_r \rightarrow \varepsilon$), il est possible de définir la « permittivité » à partir de la susceptibilité :

$$\varepsilon = 1 + \chi_e. \quad (\text{I.3})$$

En combinant les Eqs. (I.1), (I.2) et (I.3), on obtient :

Déplacement électrique et champ total

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}. \quad (\text{I.4})$$

Cette relation montre que la permittivité est une grandeur macroscopique reliant le champ appliqué (l'action) au déplacement électrique (la réaction).

En général, la permittivité est une quantité tensorielle ($\boldsymbol{\varepsilon}$). Notre étude se limitera à des matériaux isotropes pour lesquels $\boldsymbol{\varepsilon}$ est une matrice diagonale dont les éléments diagonaux sont égaux, d'où $\boldsymbol{\varepsilon} \rightarrow \varepsilon$. ε est à valeur complexe et s'écrit comme suit :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + j\varepsilon_2. \quad (\text{I.5})$$

où ε_1 et ε_2 sont réels et j est le nombre complexe tel que $j^2 = -1$.

I.1.2 Données expérimentales

Indices optiques : observables accessibles expérimentalement L'observable physique pertinente en pratique est l'indice optique complexe \tilde{n} , relié directement à la permittivité par $\varepsilon = \tilde{n}^2$. L'indice optique complexe s'écrit $\tilde{n} = n + jk$, où n est l'indice de réfraction, il est relatif à la vitesse de propagation de la phase de l'onde. k est le coefficient d'extinction, il est relatif à l'absorption et à la profondeur de pénétration de l'onde dans le matériau.³ Pour un matériau massif, ε_2 est représentatif des phénomènes d'absorption [89].

Dépendance spectrale En pratique, les constantes optiques des métaux ne sont pas « constantes ». \tilde{n} et donc ε dépendent de la longueur d'onde du rayonnement incident. C'est précisément cette dépendance que nous avons besoin de décrire. Elle est couramment invoquée sous le terme générique de *dépendance spectrale*.

À ce sujet, les parties réelle et imaginaire de la permittivité d'un matériau vérifient notamment les relations de Kramers-Kronig :

$$\varepsilon_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathfrak{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} \quad \text{et} \quad \varepsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathfrak{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega' - \omega}, \quad (\text{I.6})$$

3. Le formalisme à ce sujet pourra être trouvé dans les manuscrits de thèse de B. Palpant [87] p. 20 et de Y. Guillet [88] p. 22 dans des contextes similaires.

où ω est l'énergie des photons incidents et \Re désigne la partie principale de l'intégrale. Ces relations découlent du principe de causalité et ont un développement théorique non trivial. Une démonstration est proposée dans l'ouvrage, très pédagogique, d'A. Trügler [90] pp. 77-81. Des ouvrages entiers sont dédiés à ce sujet [91]. De façon concrète, ces relations reflètent l'existence d'une contrainte de régularité de la fonction diélectrique reliant les parties réelle et imaginaire de ε . Ces relations sont couramment utilisées pour corriger des résultats expérimentaux bruts, pour effectuer une interpolation entre des points de mesure ou pour justifier l'extrapolation en dehors des limites d'une gamme spectrale d'étude. Bien que nous n'utiliserons pas ces relations par la suite, nous les avons tout de même introduites, car elles permettent d'illustrer un point qui nous paraît essentiel : un jeu de données fiable doit proposer un grand nombre de points de mesures (précision du calcul des intégrales) et dans une gamme spectrale étendue (intégration de $-\infty$ à $+\infty$).

Le Tab. I.1 présente les gammes spectrales pour les études que l'on peut trouver dans la littérature. La densité de points de mesure varie d'une étude à l'autre.

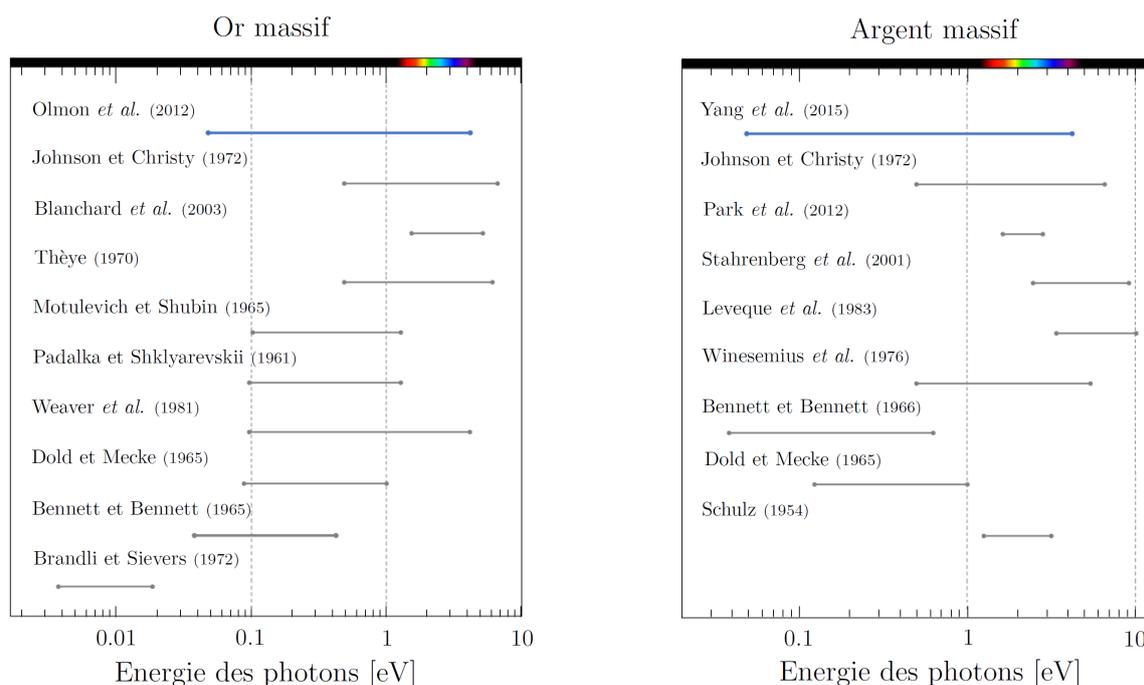


TABLEAU I.1 – Revue des gammes spectrales étudiées lors des mesures des permittivités de l'or (à gauche) et de l'argent (à droite). Les références mentionnées sont citées dans les Refs. [92, 93].

Remarque sur une notation abusive Dans ce manuscrit, lors de l'étude ou de la représentation de spectres, nous privilégierons le plus possible la variable « énergie des photons » à la variable « longueur d'onde ». L'énergie des photons sera notée abusivement ω , soit ici $\hbar\omega \rightarrow \omega$. Cette convention simplifie le formalisme et les interprétations du

second volet de notre étude (génération d'électrons chauds). Un diagramme de conversion énergie-longueur d'onde est donné en Annexe A.2 p. 210.

Protocoles expérimentaux Expérimentalement, les mesures des constantes optiques sont généralement effectuées sur des films minces. Deux méthodes de mesure sont fréquemment rapportées : l'analyse de la modification de la polarisation après réflexion d'un faisceau incident de polarisation elliptique (ellipsométrie spectroscopique) ou l'analyse de la réflexion et de la transmission d'un faisceau polarisé rectilignement, à un ou plusieurs angles d'incidence. Une revue critique détaillée des différentes méthodes employées est proposée par R.L. Olmon et ses collaborateurs dans [92]. Un guide théorique et pratique de l'ellipsométrie est proposé dans la Ref. [94].

Problématiques expérimentales Nous nous intéressons à la réponse optique de systèmes exposés à un rayonnement visible et proche-UV. Des mesures de dépendance spec-

Réponse spectrale de l'or

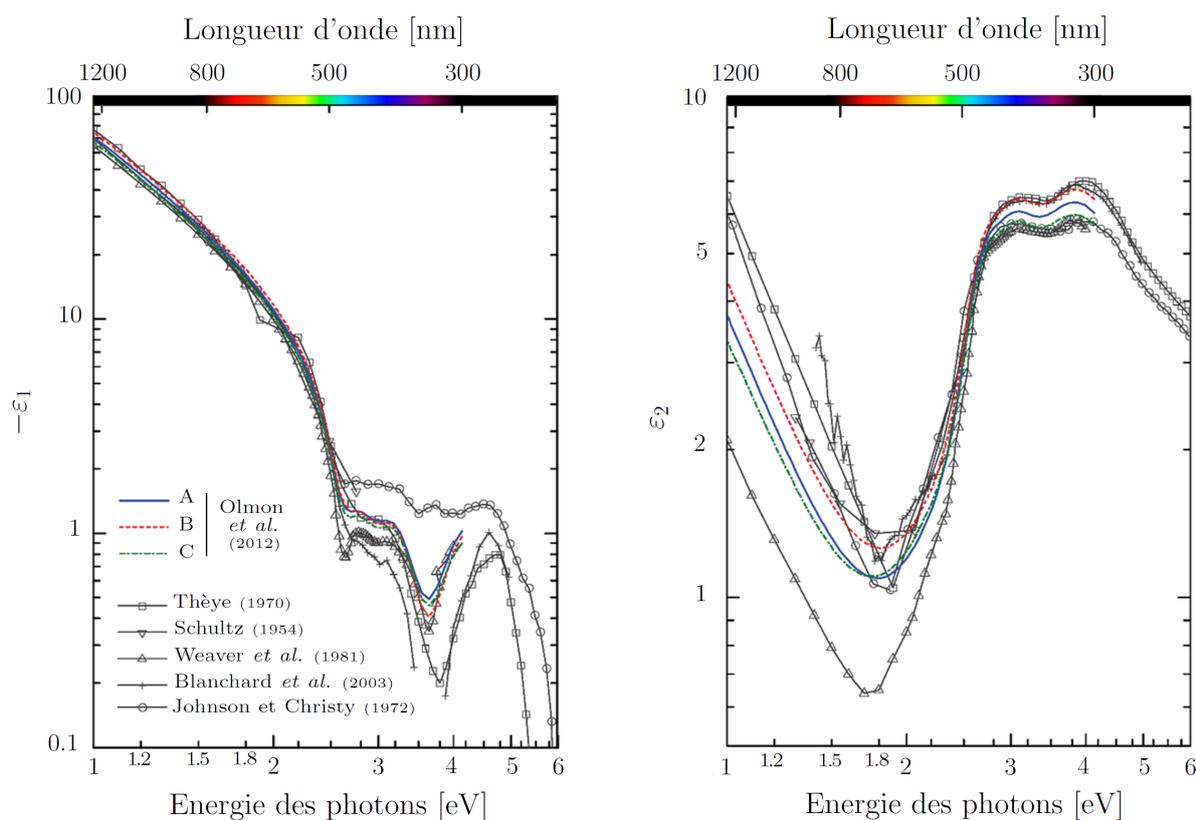


FIGURE I.2 – Évolution des parties réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) de la permittivité de l'or massif dans le visible et proche-visible. Les courbes bleues, rouges et vertes correspondent aux résultats obtenus par Olmon et coll. que nous utiliserons par la suite. Les courbes noires ont été obtenues par d'autres auteurs. Ces figures ont été reconstruites d'après celles de la Ref. [92] où des comparaisons similaires dans l'IR pourront être trouvées.

trale des permittivités de l'or massif et de l'argent massif dans cette région du spectre sont présentées sur les Figs. I.2 et I.3, respectivement.

Historiquement, les premiers résultats pour l'or et l'argent permettant de balayer l'intégralité de cette région du spectre ont été proposés par P.B. Johnson et R.W. Christy en 1972 [95]. Aujourd'hui encore, les résultats expérimentaux utilisés pour la modélisation des comportements optiques des métaux nobles sont majoritairement choisis parmi ceux de Johnson et Christy et ceux rassemblés dans son ouvrage par E.D. Palik en 1998 [96]. Nous savons pourtant que ces résultats sont très approximatifs, notamment à cause des irrégularités de surface des échantillons utilisés [92, 93, 97]. Johnson et Christy renseignaient d'ailleurs des incertitudes allant jusqu'à 200% dans certaines parties du spectre étudié.

Sur les Figs. I.2 et I.3, on présente différentes données expérimentales du IR-moyen à l'UV-proche. On constate qu'ils présentent des écarts importants, pouvant aller jusqu'à un ordre de grandeur suivant les études (*cf* échelle logarithmique). En effet, outre

Réponse spectrale de l'argent

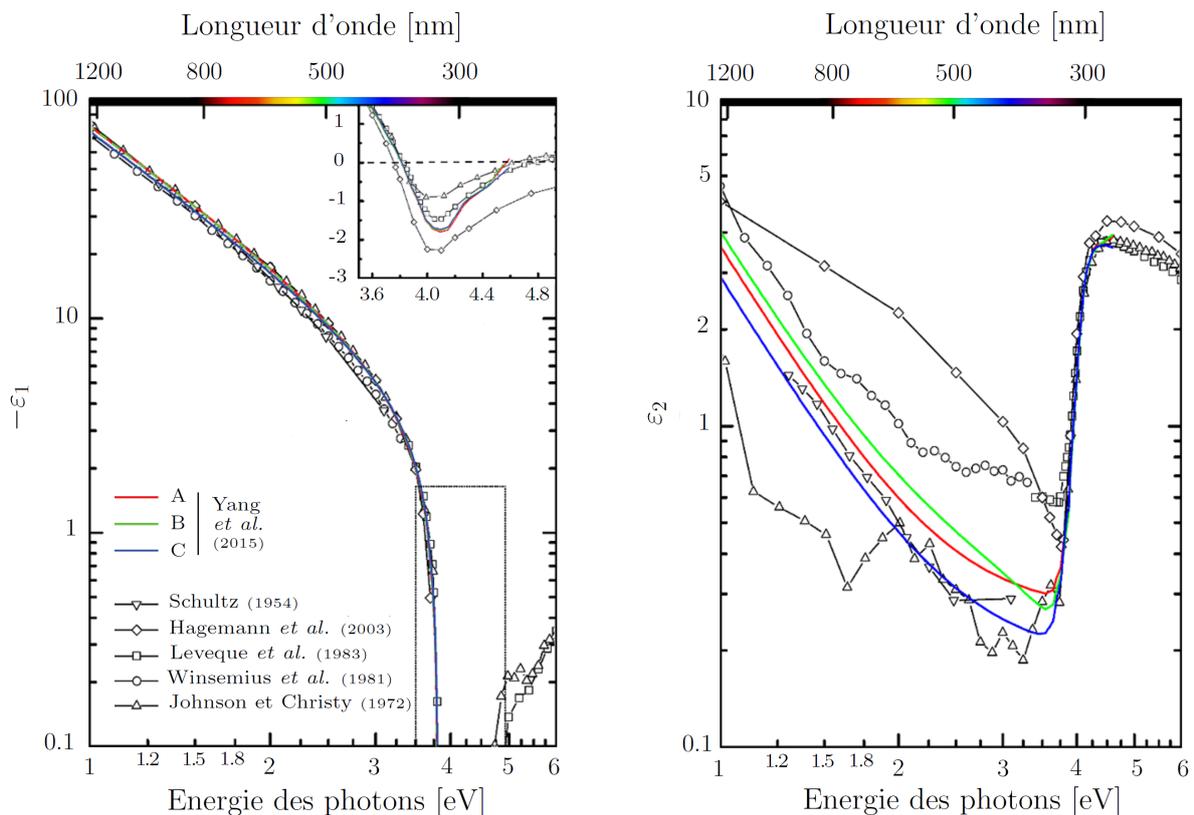


FIGURE I.3 – Évolutions des parties réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) de la permittivité de l'argent massif dans le visible et proche-visible. Les courbes bleues, rouges et vertes correspondent aux résultats obtenus par Yang *et al.* Les courbes noires ont été obtenues par d'autres auteurs. Ces figures ont été reconstruites d'après celles de la Ref. [93] où des comparaisons similaires dans l'IR pourront être trouvées.

la dépendance spectrale, d'autres paramètres influent de manière très significative sur les constantes optiques. Pour un matériau solide, la pureté du matériau, sa structure cristallographique, l'existence de contraintes structurelles résiduelles, la présence d'une structure granulaire, ou l'oxydation de surface sont autant de paramètres à considérer [97]. Les conditions expérimentales sont également cruciales : température, intensité du rayonnement incident et polarisation *versus* agencement cristallographique, [98, 99]. Il en résulte une forte dépendance des résultats de mesures aux méthodes de préparation des échantillons et aux protocoles de mesure. Malheureusement, d'une étude à l'autre, les protocoles ne sont jamais identiques et la chimie de surface (notamment l'oxydation) des échantillons réduit les possibilités de contrôle de la reproductibilité des mesures.

Choix des données Dans cette étude, nous avons choisi d'utiliser les résultats expérimentaux obtenus par Olmon et coll. pour l'or [92] (2012) et ceux proposés par Yang et coll. pour l'argent [93] (2015). Ces études présentent plusieurs avantages :

- large gamme spectrale (*cf* Tab. I.1),
- densité importante des échantillonnages en longueur d'onde (environ 550 points de mesures répartis entre 270 nm et 24 μm),
- contrôle et limitation de l'influence de la structure granulaire (notamment en maximisant la taille des grains),
- contrôle et limitation de l'oxydation des échantillons,
- résultats disponibles pour plusieurs échantillons, respectivement associés aux courbes A, B, et C, sur les Figs. I.2 et I.3, ce qui permet d'estimer un intervalle de confiance.

Pour l'or, suivant les recommandations des auteurs, nous utiliserons la moyenne des données brutes A, B et C (Fig. I.2). Pour l'argent, suivant également les recommandations des auteurs, nous utiliserons les données issues des mesures sur l'échantillon C et corrigées par les auteurs grâce aux relations de Kramers-Kronig (Fig. I.3).

I.1.3 Description qualitative

Étant donné les écarts relatifs parfois considérables entre les résultats expérimentaux, à l'heure actuelle, il serait présomptueux de statuer définitivement sur les valeurs quantitatives de la permittivité des métaux nobles purs et cristallins, même en régime linéaire. Cependant, les allures générales de la fonction diélectrique sont semblables. Ces résultats permettent au moins de comprendre le comportement général d'un métal noble massif.

Sur la Fig. I.4, nous illustrons ces tendances pour l'or et l'argent en prenant en exemple les données que nous avons choisi d'utiliser (pas d'échelle logarithmique ici). Nous les commenterons succinctement afin d'introduire la section sur la modélisation qui va suivre.

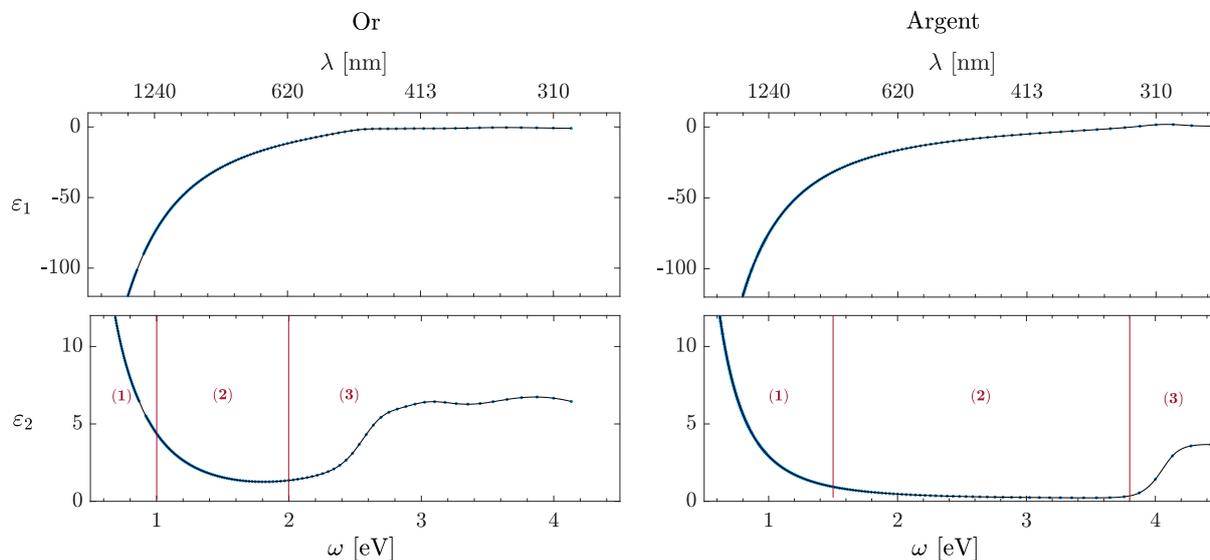


FIGURE I.4 – Étude qualitative de la dépendance spectrale des parties réelle (en haut) et imaginaire (en bas) de la permittivité diélectrique de l'or et de l'argent massif. Les différents régimes que l'on décrit ensuite sont numérotés sur les figures. Ces données expérimentales sont extraites des Refs. [92, 93].

Les variations globales des fonctions diélectriques de l'or et de l'argent sont assez similaires. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ est une fonction croissante et négative⁴, son comportement est globalement hyperbolique. Le fait que la partie réelle de la permittivité soit négative illustre l'importante réflectivité des métaux nobles. Lorsque la fréquence du rayonnement incident est faible, le champ incident force l'oscillation des électrons, le champ induit par cette oscillation s'oppose au champ incident et l'annule, c'est le phénomène d'*écranage*. Lorsque la fréquence augmente, la réaction des électrons n'est plus assez rapide et le champ incident pénètre alors dans le matériau.⁵

L'étude de la partie imaginaire est plus évocatrice des problématiques de modélisation. $\epsilon_2(\omega)$ est positive. De façon générale, on observe trois régimes distincts, particulièrement discernables pour l'argent :

- (1) une décroissance globalement hyperbolique : jusqu'à ~ 1 eV pour l'or et ~ 1.5 eV pour l'argent. Ce comportement est associé à la réponse des électrons de conduction au champ incident (nous y reviendrons).

4. A l'exception de l'argent dans l'intervalle 3.8-4.8 eV, cf encadré de la Fig. I.3.

5. L'ordre de grandeur de la limite entre ces deux phénomènes est associable à la pulsation plasma du matériau qui sera introduite plus tard.

- (2) un régime transitoire : jusqu'à ~ 2 eV pour l'or et ~ 3.8 eV pour l'argent. Ce régime transitoire est parfois appelé « plateau » (nous y reviendrons aussi).
- (3) Un « palier » dont l'instauration a la forme globale d'une sigmoïde. Ce comportement est associé à la contribution des électrons de cœur à la réponse optique. Il s'agit de l'apparition des transitions interbandes, d'origine purement quantique. Cela constitue une rupture de régularité de la dépendance spectrale décrite en (1) et (2). Ce régime constitue la limite de haute énergie de notre étude. Nous détaillons l'origine des transitions interbandes dans le paragraphe suivant et nous y reviendrons en fin de section et en annexe (succinctement).

Ces trois régimes découlent en fait de phénomènes physiques distincts en compétition à l'échelle atomique dont résulte une certaine difficulté à établir un modèle analytique unique et simple qui permettrait de couvrir l'intégralité du spectre.

Si la distinction entre les régimes (1) et (2) n'est pas évidente ici, elle apparaîtra plus clairement lors de la modélisation.

Origine et seuils d'apparition des transitions interbandes Le modèle de Drude (qui sera introduit Sec. I.2.1) suppose que seuls les électrons de conduction interagissent avec l'onde incidente, c'est-à-dire les électrons des couches électroniques s . Cette hypothèse est vérifiée dans tout le spectre visible pour les alcalins. Pour ces éléments, l'écart d'énergie entre les couches électroniques les plus externes ($1s$ et $2s$ pour le lithium, $(n-1)p$ et ns pour le sodium et le potassium) sont bien supérieurs aux énergies du visible. Pour ces matériaux, le modèle de Drude est réputé correct [87].

Pour les métaux nobles en revanche, les couches électroniques $(n-1)d$ et ns sont proches, autorisant une interaction entre l'onde incidente et les électrons de valence des atomes. Cette interaction résulte en l'absorption de photons et la promotion d'électrons des couches d vers la couche s , on parle de transitions *interbandes*. Cette appellation peut se comprendre par opposition aux transitions *intra*bandes associées aux variations d'énergie des électrons de conduction au sein même de la bande de conduction.

Les seuils d'apparition des transitions interbandes sont caractéristiques du matériau, ils correspondent aux énergies minimales qu'il faut apporter pour promouvoir un électron de la couche d vers la couche s . Ces seuils sont notamment à l'origine de l'aspect cuivré, doré ou argenté des métaux nobles. Quantitativement, les limites de ces seuils sont régulièrement données de façon approximative. On rapporte 1.9 eV pour l'or et 2.1 eV pour l'argent dans [88] contre 1.8 pour l'or et 3.85 pour l'argent dans [87].⁶ La Fig. I.5 présente

6. La valeur de 2.1 eV pour l'argent renseignée par Y. Guillet nous semble largement sous-estimée (cf Fig. I.4).

les diagrammes de bande de quatre métaux plasmoniques typiques. Dans le cas de l'argent, on constate par exemple que des transitions verticales entre les bandes de valences et conductions sont possibles pour des énergies de l'ordre de 3 à 4 eV. En outre, pour une température non nulle, nous savons que le couplage aux phonons permet des transitions horizontales dans la zone de Brillouin et engendre une augmentation des contributions interbandes.

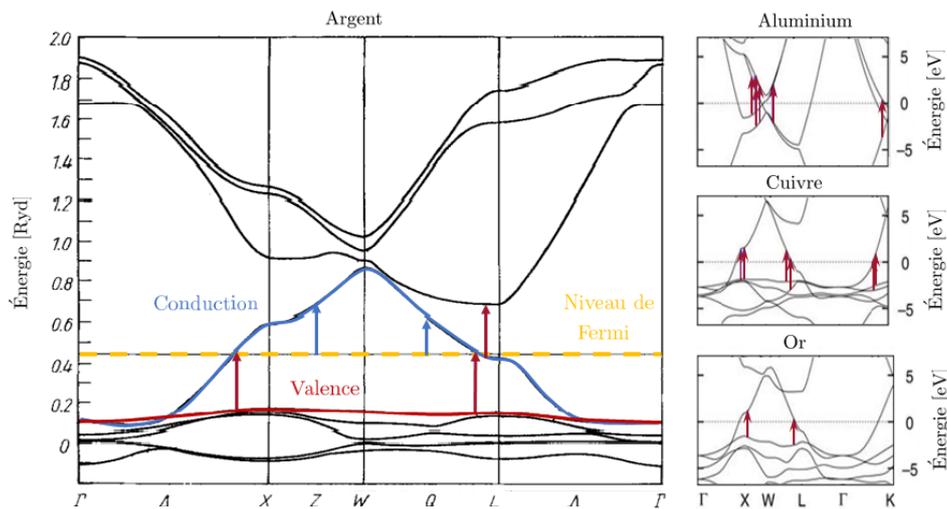


FIGURE I.5 – A gauche : diagramme de bande de l'argent d'après la Ref. [100]. A droite : diagrammes de bande d'autres métaux plasmoniques usuels, d'après la Ref. [101]. Les flèches bleues indiquent les transitions intrabandes et les flèches rouges indiquent les transitions interbandes.

Remarque : il s'agit d'une illustration, en pratique, les transitions intrabandes ne sont pas verticales.

Sur la Fig. I.4, on constate effectivement qu'au-delà de 1.8 et 3.8 eV respectivement pour l'or et l'argent, la partie imaginaire de la permittivité augmente assez brusquement (absorption). Nous verrons que le modèle de Drude est en défaut au-delà de ces seuils.

Le phénomène de transition interbande ne sera pas étudié de manière approfondie dans cette étude. Nous nous limiterons à une modélisation phénoménologique du phénomène au-delà de $E_{IB} + 0.5$ eV. Néanmoins, dans l'Annexe A.3 p. 210, nous donnons de plus amples précisions sur ce phénomène et proposons des pistes de modélisation basées sur la littérature [41, 102–104] qui pourront servir à de futurs développements. Par souci de linéarité, il est probablement plus commode de parcourir cette annexe en fin de chapitre.

I.1.4 Données physico-chimiques de l'or et l'argent

Sur le Tab. I.2, nous avons rassemblé les données récoltées au cours de notre étude. Les grandeurs renseignées seront définies plus tard. Les paramètres intervenant dans le modèle de Drude sont ceux que nous avons obtenus lors des ajustements que nous allons

| Grandeur | Or | | Argent | |
|--|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|
| Numéro atomique Z | 79 | ♣ | 47 | ♣ |
| Structure électronique $[X]$ | $[\text{Xe}] 5d^{10}6s^1$ | ♣ | $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$ | ♣ |
| Masse atomique M | 197.0 uma | [105] | 108.0 uma | [105] |
| Masse volumique ρ_X | 19.3 cm^{-3} | [105] | 10.50 cm^{-3} | [105] |
| Densité atomique n_0 | $5.90 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ | ♣ | $5.86 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ | ♣ |
| Pulsation plasma ω_p | 8.9 eV | ♦ | 8.8 eV | ♦ |
| Fonction de travail W_F | 5.1 eV | [106] | 4.5 eV | [99] |
| Seuil IB (approximatif) E_{IB} | 1.8 eV | ♦ | 3.6 eV | ♦ |
| Amortissement plasmon γ_p | 48.4 meV | ♦ | 36.7 meV | ♦ |
| Temps caract. de relaxation τ_p | 13.5 fs | ♦ | 17.9 fs | ♦ |
| Vitesse de Fermi v_F | $1.40 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ | [107] | $1.39 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ | [107] |
| Libre parcours moyen l_∞ | 19 nm | ♠ | 25 nm | ♠ |
| Épaisseur de peau à 2 et 3 eV δ | 29 – 33 nm | ♠ | 24 – 30 nm | ♠ |
| Masse effective des électrons m_e^* | 1.03 | [108] | 0.96 | [95] |

TABLEAU I.2 – Paramètres physiques de l'or et de l'argent massifs. Les (♣) indiquent que le paramètre est bien connu, les (♦) que le paramètre a été évalué dans cette étude et sera discuté et les (♠) que le paramètre peut être déterminé trivialement. ρ_X et n_0 sont données à 20°C. l_∞ est estimé via la relation $l_\infty \simeq v_F \tau_p$, les valeurs que nous obtenons sont relativement faibles (*cf* [87] p. 22). δ est calculée via la relation $\delta = \lambda / (2\pi k)$ où la partie imaginaire k de l'indice optique est tirée des Refs [92, 93], ces valeurs peuvent servir de références d'échelle complémentaires. Nous verrons que les paramètres γ_p , et m_e^* et ceux qui en découlent présentent une forte dépendance spectrale, ils sont donnés en tant que constante à titre indicatif.

présenter. Par souci de cohérence, ce sont ces paramètres que nous utiliserons dans la suite de ce manuscrit. Ce tableau est dupliqué Tab. A.1 en Annexe p. 209.

I.2 Modélisations de la permittivité

Nous venons de décrire qualitativement la réponse spectrale des métaux nobles. Dans cette section, nous présentons des outils analytiques qui permettent une description plus quantitative.

I.2.1 Modèle de Drude

Le modèle de Drude est le formalisme le plus couramment employé pour décrire la permittivité des métaux nobles dans les domaines (1) et (2). L'article originel de Drude de 1900 est donné en Ref. [109], son formalisme est bien connu, [110] p. 20, mais nous rappelons brièvement les bases du calcul puisque ce modèle sera une composante essentielle des développements qui suivront.

Modèle « idéal » des électrons libres La première hypothèse du modèle de Drude est déjà considérable. On suppose que les électrons de conduction sont indépendants entre eux, qu'ils forment un gaz d'électrons libres n'interagissant pas avec l'ensemble des noyaux et des électrons de cœur et qu'ils sont les seuls à interagir avec l'onde incidente. Un bilan des forces qui s'exercent sur l'électron est alors effectué, il se résume à deux contributions :

- l'action du champ extérieur oscillant : $-e\mathbf{E}(\omega)$ où e est la charge élémentaire. En notation complexe, $\mathbf{E}(\omega) = \mathbf{E}_0 \exp(-j\omega t/\hbar)$ avec j le complexe de carré 1 et ω l'énergie des photons et \hbar la constante de Planck réduite,
- un amortissement qui traduit l'ensemble des interactions entre l'électron et son milieu : $-\gamma m_e^* v_e$, où m_e^* et v_e sont respectivement la masse effective et la vitesse de l'électron.

Du point de vue balistique, γ traduit les collisions électron-électron, électron-phonon et électron-défaut. Lorsque l'électron est soumis à une perturbation infiniment brève (par exemple, sous forme d'une fonction de Dirac), $\tau = \hbar/\gamma$ peut être interprété comme le temps caractéristique de retour à sa position d'équilibre, ou encore comme le temps de libre parcours moyen d'un électron au sein du matériau. Nous y reviendrons plus en détail plus tard.⁷ Ajoutons simplement ici qu'il y a au moins deux concepts pour lesquels ce paramètre est fondamental. Il est parfois présenté comme étant une grandeur caractéristique d'un gaz d'électron libre, un *plasma*, ou parfois comme une caractéristique d'un ensemble cohérent d'électrons en oscillation, un *plasmon*. Ces deux points de vues ne sont pas tout à fait identiques mais, quoi qu'il en soit, le temps caractéristique du phénomène est consensuellement noté $\tau \equiv \tau_p$, de même $\gamma \equiv \gamma_p$. Dans le premier cas, τ_p caractérise le temps de relaxation du plasma, dans le second, il caractérise la durée de vie du plasmon, sur laquelle nous reviendrons largement.

7. Notamment au chapitre II, Sec. II.1.3 p. 57 et suivantes traitant des effets de confinement électronique et au chapitre IV, dans l'ensemble des Secs. IV.2.3 et ?? lors de la discussion de l'un des temps caractéristiques du mécanisme de génération d'électrons chauds

Quoi qu'il en soit, nous pouvons utiliser ce bilan des forces et appliquer le principe fondamental de la dynamique (PFD), cf Annexe A.4 p. 212. Après identification à l'Eq. (I.4), le PFD conduit au modèle de Drude idéal de la dépendance spectrale de la permittivité :

Modèle de Drude idéal

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\gamma_p\omega}. \quad (\text{I.7})$$

Dans ce modèle, ω_p est la pulsation plasma du gaz d'électrons, elle s'écrit :⁸

$$\omega_p^2 = \frac{n_c e^2}{m_e \varepsilon_0}, \quad (\text{I.8})$$

où n_c est la densité d'électrons de conduction. Nous évoquons ω_p lors de la description qualitative des résultats expérimentaux, il s'agit de la pulsation de vibration intrinsèque du gaz d'électrons libres. C'est une caractéristique du matériau, elle est de l'ordre de 9 eV pour l'or et l'argent, cf Tab. A.1 p. 209.

Cas des métaux nobles Le modèle de Drude idéal, permet de décrire correctement la réponse optique des métaux alcalins (lithium, sodium et potassium), [87] pp. 18-22. Mais nous savons que pour les métaux nobles, il est nécessaire de corriger le premier terme de l'Eq. (I.7) :

Modèle de Drude simple

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\gamma_p\omega}, \quad (\text{I.9})$$

où $\varepsilon_\infty > 1$ est une constante qui traduit une plus forte interaction entre les électrons de conduction et les électrons de cœur pour les métaux nobles que pour les alcalins [108]. Nous appellerons ce modèle le « modèle de Drude simple ». En outre, ε_∞ peut être comprise comme étant la contribution des électrons des couches électroniques d à la permittivité du matériau en lien avec les transitions interbandes, (cela sera discuté dans l'Annexe A.3 p. 210 que nous rappellerons en fin de chapitre). On peut notamment récrire les parties réelles et imaginaires de la permittivité comme suit :

8. La masse m_e est couramment corrigée pour tenir compte des interactions (« électrons *quasi-libres* »). On utilise alors la masse effective, ou masse optique, de l'électron : $m_e \rightarrow m_e^*$. Le rapport m_e^*/m_e est de l'ordre de 1.08 pour l'or, 1.04 pour l'argent et 1.5 pour le cuivre [98]. Sa valeur dépend également de la température et de la longueur d'onde du rayonnement [98]. D'autres valeurs du même ordre de grandeur sont rapportées dans les Refs. [92, 95, 95].

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_p^2}, \quad (\text{I.10a})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_p^2} \times \frac{\gamma_p}{\omega}. \quad (\text{I.10b})$$

En supposant que l'amortissement est faible devant l'énergie des photons incidents, $\gamma_p \ll \omega$, on obtient :

$$\varepsilon_1(\omega) \simeq \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (\text{I.11a})$$

$$\varepsilon_2(\omega) \simeq \gamma_p \frac{\omega_p^2}{\omega^3}. \quad (\text{I.11b})$$

On retrouve ici le régime hyperbolique de la fonction diélectrique que nous évoquions lors de la présentation des tendances, Fig. I.4. Remarquons que la condition $\gamma_p \ll \omega$ est vraie pour les métaux nobles à partir de ~ 0.1 eV et notamment dans la partie visible du spectre (*cf* Tab. A.1). Cette formulation plus simple permet également de constater que le coefficient d'amortissement γ_p influe principalement sur la partie imaginaire de la permittivité, en relation avec le phénomène d'absorption.

Dans ce qui suit, nous laisserons de côté les Eqs. (I.11) et utiliserons exclusivement les Eqs. (I.10).

Imprécision des paramètres de Drude La difficulté lorsqu'il s'agit d'appliquer le modèle de Drude réside dans la détermination des valeurs des paramètres sur lesquels il s'appuie. On trouve dans la littérature des propositions très différentes. Pour l'argent on donne par exemple, $\omega_p = 5.4 - 9.2$ eV, $\tau_p = 3 - 40$ fs et $\varepsilon_\infty = 1 - 10$ eV [93, 95, 97, 98, 108]. Pour l'or, les différences sont sensiblement identiques. Ces données sont obtenues soit par ajustement (*fit*) direct du modèle de Drude (ou une de ses extensions) à un jeu de données, soit par un protocole expérimental auxiliaire tel que la mesure de la largeur à mi-hauteur des pics d'absorption pour l'estimation de τ_p [111].

Lors d'un ajustement, les paramètres obtenus dépendent du jeu de données utilisé, mais aussi de la gamme spectrale considérée. En utilisant les données expérimentales choisies en Sec. I.1.2, nous avons mené une étude sur l'importance de la gamme spectrale considérée. La Fig. I.6 résume les résultats de cette étude pour l'or et l'argent en fonction de la gamme spectrale considérée. Les ajustements ont été effectués grâce à la fonction *lscurvfit* de Matlab. Il s'agit d'ajustements multivariables sur les grandeurs $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ basés sur la méthode des moindres carrés.

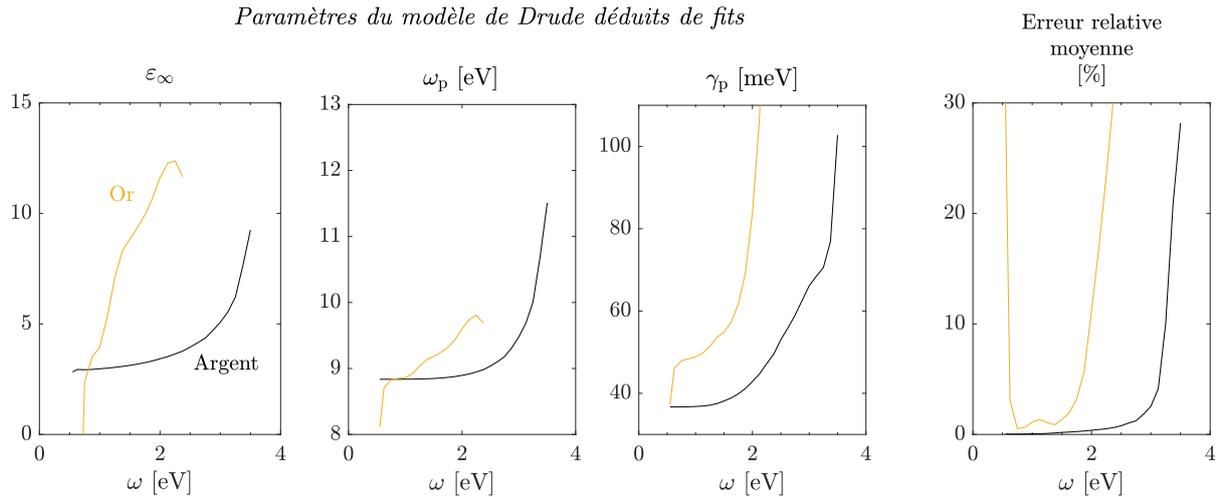


FIGURE I.6 – Évolution des paramètres du modèle de Drude simple pour l'or et l'argent, Eq. (I.9), issus d'ajustements dans une gamme spectrale de largeur 1 eV. L'axe des abscisses donne la valeur centrale des intervalles pour les ajustements concernés.

La méthode d'ajustement précise et une discussion plus détaillée sont données en Annexe A.5 p.212. Concrètement, nous avons déterminé les valeurs locales (spectralement) des paramètres de Drude en faisant varier l'intervalle d'ajustement. Nous donnons seulement les conclusions ci-contre :

Variation des paramètres de Drude

- les variations des paramètres de Drude sont très significatives, sauf pour l'argent entre 0.1 et 2.1 eV,
- les ordres de grandeur pour ϵ_∞ , ω_p et γ_p sont ceux que l'on trouve dans la littérature. Leurs variations expliquent la diversité des paramètres utilisés,
- à très basse fréquence, le modèle ne s'applique pas (*cf* SI de [93]). Les limites basses sont respectivement 0.2 et 0.1 eV pour l'or et l'argent,
- pour l'or, les erreurs relatives commises (sur la permittivité par rapport à l'expérimentale) sont toujours importantes sauf entre 0.6 et 1.5 eV,
- pour l'argent, les erreurs relatives commises sont faibles jusqu'à 3.1 eV.

Les variations plus ou moins régulières de ϵ_∞ , ω_p et γ_p avec l'énergie des photons que nous venons d'illustrer ont motivé la recherche de modèles pour la dépendance spectrale de ces paramètres. Ce sujet sera abordé dans la section suivante relative aux extensions du modèle de Drude.

Choix des paramètres de Drude Pour cette thèse, nous avons cherché à optimiser les valeurs des paramètres de Drude sur un intervalle assez large afin de permettre une description fiable de la dépendance spectrale. Les domaines d'ajustement ont été choisis de manière à maximiser la largeur de l'intervalle d'ajustement tout en limitant l'erreur relative locale maximale à 70% pour l'or et à 40% pour l'argent, les résultats sont donnés au Tab. I.3.

| | Région d'ajustement | ε_∞ | ω_p [eV] | γ_p [meV] | τ_p [fs] | Err. rel. moy. | Err. rel. max. |
|--------|---------------------|----------------------|-----------------|------------------|---------------|----------------|----------------|
| Or | 0.6 – 1.8 [eV] | 5.4 | 8.9 | 48.4 | 13.5 | 5% | 40% |
| Argent | 0.1 – 2.5 [eV] | 3 | 8.8 | 36.7 | 17.9 | 2% | 70% |

TABLEAU I.3 – Paramètres du modèle de Drude simple obtenus par ajustement numérique. Cas de l'or et de l'argent.

Pour clarifier notre approche, comparons à la Fig. I.6. Celle-ci est construite pour une gamme spectrale étroite (largeur 1 eV). Par contre, dans ce tableau, la gamme spectrale est plus large (1.2 à 1.8 eV).

Ici, les erreurs relatives moyennes que l'on obtient sont inférieures à 5%. Cependant, l'échantillonnage expérimental n'étant pas régulier (densité plus importante de points de mesure en basse fréquence), l'interprétation directe d'une « si faible » erreur relative moyenne est biaisée. Nous soulignons que les erreurs maximales, obtenues uniquement à certaines longueurs d'onde, sont élevées et apparaissent dans les gammes visible et proche-UV.

Lorsqu'il s'agira d'utiliser le modèle de Drude simple, nous utiliserons systématiquement les paramètres du Tab. I.3. La Fig. I.7 présente les deux modèles précédents ; c'est-à-dire Drude « simple » et « idéal » en utilisant ces paramètres. Sur la deuxième ligne, les courbes en tirets et continues sont confondues ; ce qui est attendu puisque la correction du modèle simple ne concerne que la partie réelle.

Pour tenter d'interpréter correctement les écarts entre les différents modèles, nous insistons sur le fait que ce type de représentation (Fig. I.7) est généralement donné en échelle logarithmique. C'est le comportement hyperbolique de la fonction diélectrique qui nous impose d'utiliser ces échelles qui masquent la réalité concernant la validité du modèle de Drude : relativement mauvaise. En outre, l'étude quantitative de cette validité n'est pas tout à fait évidente. La principale difficulté consiste à déterminer un critère d'erreur pertinent. Dans l'Annexe A.6, p. 214, nous expliquons en quoi il est difficile de définir un critère d'erreur objectif. Les conclusions de cette discussion technique sont résumées ci-dessous.

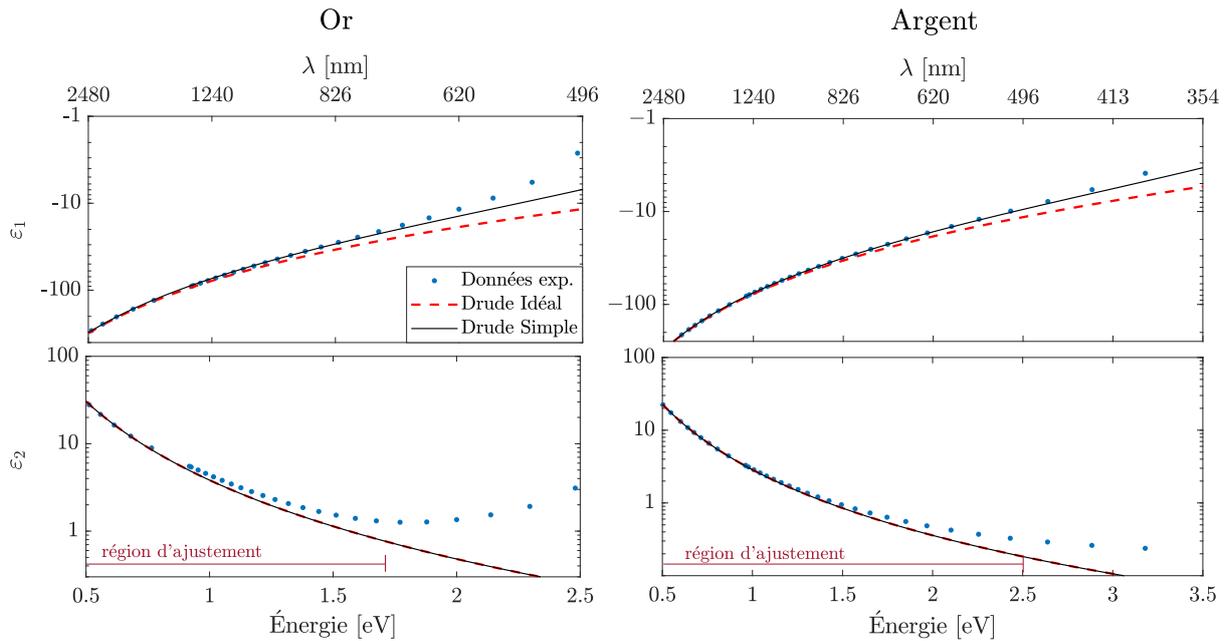


FIGURE I.7 – Comparaison des modèles de Drude idéal (Eq. (I.7)) et de Drude simple (Eq. (I.9)) aux résultats expérimentaux pour l'or et l'argent. Les paramètres utilisés sont donnés au Tab. I.3. Sur cette représentation, pour faciliter la lisibilité, nous avons réduit la densité d'échantillonnages expérimentaux, un point expérimental sur trois est représenté (points bleus), ceci n'affecte en rien les observations que nous en tirons.

Conclusion sur le modèle de Drude

Inconvénients :

- le modèle de Drude simple appliqué aux métaux nobles est assez limité,
- le modèle est qualitativement valable dans l'IR, mais, quantitativement, les erreurs sont importantes (localement $>40\%$ voire plus), *même dans l'IR* pour l'or,
- les paramètres dépendent fortement de la région du spectre considéré, *même dans l'IR* pour l'or,
- l'utilisation de ce modèle requiert un ajustement systématique des paramètres et, dans le cas de l'or, les erreurs sont toujours conséquentes,

Avantages :

- le modèle de Drude s'applique bien à l'argent (jusqu'à l'IR lointain avec une erreur relative maximale $< 10\%$ dans la gamme $0.3 - 1.6$ eV),
- ce modèle est qualitativement cohérent et se révèle être une base théorique intéressante pour effectuer des estimations ou des interprétations.

En outre, le modèle de Drude suggère également un certain nombre d'approfondissements et d'améliorations. Les limites que nous venons d'évoquer ont notamment motivé le développement d'extensions plus ou moins analytiques concernant la dépendance spectrale des « paramètres de Drude ». Nous en présenterons deux qui nous intéressent particulièrement dans cette étude.

Nous rappelons que l'Annexe A.3 p. 210 donne de plus amples précisions sur la problématique de modélisation dans la région interbande et nous proposons des pistes de modélisation basées sur la littérature [41, 102–104]. Quoique très intéressants, ces modèles sont plus perfectionnés que le modèle de Drude, ils n'ont pas été au cœur de notre étude.

I.2.2 Extensions du modèle de Drude

Dépendance spectrale de l'amortissement Les résultats des ajustements précédents permettent d'estimer la dépendance spectrale des paramètres de Drude (*cf* Fig. I.6). L'énergie des photons incidents influe sur les interactions électron-électrons qui sont à l'origine de cette dépendance [93, 108].

Il est possible de construire un modèle simple permettant de modéliser cette dépendance en manipulant directement le modèle de Drude [108]. La seule différence avec le modèle précédent est l'implication d'une dépendance spectrale pour l'amortissement plasmon. $\gamma_p(\omega)$ est obtenue de façon phénoménologique, on l'extrait directement des résultats expérimentaux. En notant, $\varepsilon^{\text{exp}} = \varepsilon_1^{\text{exp}} + j\varepsilon_2^{\text{exp}}$, un jeu de données expérimentales, ce modèle s'écrit :

Modèle de Drude-Sommerfeld

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\omega\gamma_p(\omega)}, \quad (\text{I.12a})$$

avec

$$\gamma_p(\omega) = \frac{\omega\varepsilon_2^{\text{exp}}(\omega)}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_1^{\text{exp}}(\omega)}. \quad (\text{I.12b})$$

L'expression de $\gamma_p(\omega)$ est obtenue en égalisant le terme commun dans les Eqs. (I.10).⁹ Nous utilisons la valeur de ε_∞ du Tab. I.3. Nous appelons ce modèle le « modèle de Drude-Sommerfeld » (appellation non consensuelle).

Dépendance spectrale de la contribution des électrons de cœur Nous avons proposé d'aller plus loin dans cette voie en déduisant la dépendance spectrale du terme ε_∞ à partir des Eqs. (I.10). En éliminant le terme γ_p du système, on aboutit à une équation du second degré en ε_∞ . On montre qu'elle possède deux solutions, dont une seulement a un sens physique. La dépendance spectrale de ε_∞ ainsi obtenue conduit à une nouvelle correction du coefficient d'amortissement. *In fine*, la permittivité du matériau peut être décrite par les relations :

Modèle de Drude étendu

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\omega\tilde{\gamma}_p(\omega)}, \quad (\text{I.13a})$$

avec

$$\varepsilon_\infty(\omega) = \varepsilon_1^{\text{exp}}(\omega) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 - \sqrt{\left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^4 - \left(2\varepsilon_2^{\text{exp}}(\omega) \right)^2} \right] \quad (\text{I.13b})$$

et

$$\tilde{\gamma}_p(\omega) = \frac{\omega\varepsilon_2^{\text{exp}}(\omega)}{\varepsilon_\infty(\omega) - \varepsilon_1^{\text{exp}}(\omega)}. \quad (\text{I.13c})$$

Ce modèle est plus phénoménologique, par la suite nous l'appellerons modèle de « Drude étendu ».

Comparaison des modèles La Fig. I.8 confronte les modèles de permittivité aux résultats expérimentaux. On confirme que le Modèle de Drude simple est inadapté dans le visible pour l'or et au-delà des transitions interbandes pour les deux métaux.

Que ce soit pour l'or ou l'argent, le modèle de Drude-Sommerfeld apporte principalement une correction aux parties imaginaires de la permittivité (*cf* le rôle de γ_p dans

9. Une estimation de l'amortissant $\gamma_p(\omega_i)$ est déterminée en chaque point de mesure à $(\omega_i, \varepsilon_i^{\text{exp}})$ disponible. On l'utilise ensuite directement ou après interpolation pour obtenir $\gamma_p(\omega)$ à ω quelconque.

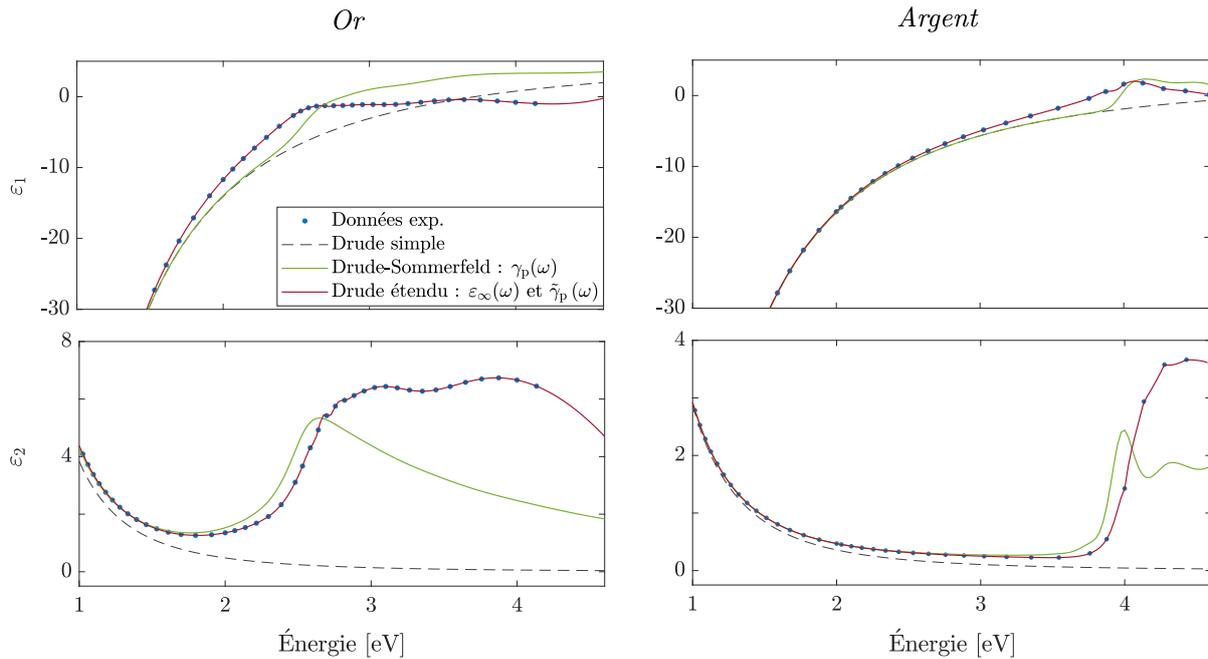


FIGURE I.8 – Comparaison des modèles de Drude simple (Eq. (I.9), Tab. I.3), Drude-Sommerfeld (Eq. (I.12)) et Drude étendu (Eqs. (I.13)) aux résultats expérimentaux pour l'or et l'argent. Sur cette représentation, pour faciliter la lisibilité, nous avons réduit la densité d'échantillonnage expérimentaux, un point expérimental sur trois est représenté (points bleus). Ceci explique les irrégularités apparentes du modèle de Drude étendu (courbe rouge) entre certains points expérimentaux successifs dans les régions IB, mais n'affecte en rien les interprétations que nous en tirons.

les Eqs. (I.11)). Il permet de décrire correctement ce que nous avons appelé le régime transitoire ou « plateau », (Fig. I.4). Il perd cependant son sens physique à partir de 2.6 eV pour l'or et 3.9 eV pour l'argent. En particulier, il n'est pas possible d'interpréter les variations décrites après ces limites puisque le modèle n'a plus de sens physique. Nous savons, en effet, qu'à ce stade, les transitions interbandes contribuent à l'absorption du rayonnement incident et à l'amortissement du plasmon, or ces ouvertures de canaux de dissipation de l'énergie ne sont pas prises en compte par le modèle (l'augmentation de γ_p impliquée ne suffit pas).

Enfin, le modèle de Drude étendu. Il perd une grande partie du caractère analytique des modèles précédents, mais permet de retrouver les résultats expérimentaux sur toute la gamme de fréquences. Cette bonne adéquation doit être interprétée avec précaution puisque nous avons deux degrés de liberté (ε_1 et ε_2) et que nous utilisons deux paramètres ajustables (ε_∞ et $\tilde{\gamma}_p$). L'existence mathématique de solution est donc attendue, indépendamment de la réalité physique du sujet d'étude.

L'intérêt de ces deux derniers modèles est la possibilité d'étudier et éventuellement de corriger *a posteriori* la dépendance spectrale de l'amortissement γ_p . Nous allons la discuter une première fois ici, mais nous y reviendrons lors de l'étude du comportement

optique de nanoparticules (Sec. II.1.3, portant sur les effets de taille finie) ainsi que lors de la présentation du modèle de génération d'électrons chauds (Sec. IV.2.3, au paragraphe portant sur les temps caractéristiques du mécanisme de génération d'électrons chauds p. 161).

Les dépendances spectrales de γ_p que l'on obtient en appliquant les modèles des Eqs. (I.12) et (I.13) sont représentées sur la Fig. I.9. Ce sont ces paramètres qui ont permis de construire la Fig. I.8. Les temps caractéristiques associés, $\tau_p = \hbar/\gamma_p$, sont représentés à droite. Les courbes continues concernent l'argent, celles en tirets, l'or. Les lignes horizontales correspondent aux constantes du modèle de Drude simple du Tab. I.3.

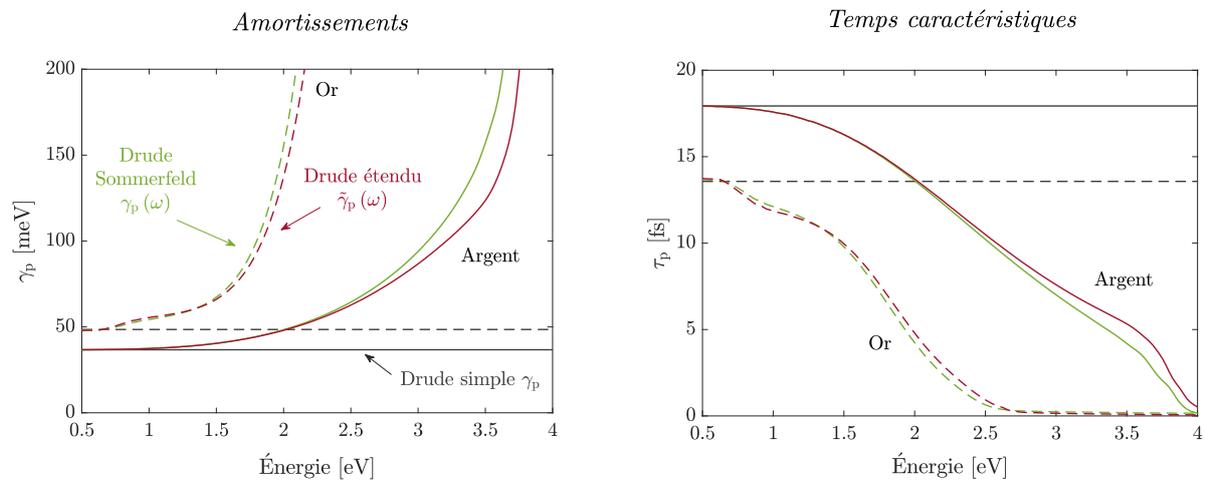


FIGURE I.9 – Évolution de l'amortissement et du temps caractéristique de relaxation de plasmon tels que déduites des modèles de Drude-Sommerfeld (Eqs. (I.13b) et (I.12b)) et Drude étendu (Eq. (I.13c)).

Que ce soit pour les approches précédentes avec ajustement ou les deux modèles présentés ici, les tendances que l'on obtient pour $\gamma_p(\omega)$ sont similaires. Quantitativement, on constate qu'en basse fréquence, l'amortissement plasmon tend vers les constantes que l'on retrouve dans la littérature. En utilisant la théorie des liquides de Fermi, Yang et ses collaborateurs ont montré que l'on retrouve ce comportement asymptotique basse fréquence de $\gamma_p(\omega)$ [93]. On montre en effet que lorsque $\omega \rightarrow 0$, γ_p est une fonction linéaire du carré de l'énergie, ω^2 .¹⁰

De l'autre côté du spectre, lorsque l'énergie des photons est élevée, l'amortissement plasmon augmente considérablement. Cette description nous semble cohérente puisqu'elle est corrélée à l'apparition des transitions interbandes, qui contribuent à l'absorption du rayonnement incident et à la perturbation de la cohérence du plasmon. Notons simplement

10. Pour d'éventuelles futures comparaisons : notons qu'après vérifications, les comparaisons effectuées dans l'article [93] - Fig. 9, sont issues du modèle que nous avons appelé « de Drude idéal », c'est-à-dire avec $\varepsilon_\infty = 1$ et non pour $\varepsilon_\infty > 1$, contrairement à ce qui est expliqué par les auteurs. Nonobstant cela, on retrouve tout de même l'évolution linéaire de la fonction $\gamma_p(\omega^2)$ en basse fréquence.

que $\tilde{\gamma}_p(\omega)$ augmente moins rapidement que $\gamma_p(\omega)$. Ceci s'explique par la prise en compte de la contribution $\varepsilon_\infty(\omega)$ traduisant l'effet croissant des électrons d , contrebalançant celle des interactions entre électrons de conduction décrite par $\gamma_p(\omega)$.

La dépendance spectrale de la pulsation plasma pourrait donner lieu à de futurs développements. Elle n'a pas été étudiée dans cette étude, une très brève discussion basée sur la littérature [108, 112, 113] est donnée en Annexe A.7 p. 215.

Récapitulatif sur les modèles Pour résumer, le Tab. I.4 récapitule les paramètres impliqués dans les quatre modèles qui découlent du modèle de Drude et les domaines d'applicabilité respectifs. Les régions de validité (*) ont été déterminées en cherchant à maximiser la largeur de la gamme spectrale à paramètres fixés (on utilise ceux du Tab. I.3 lorsque ceux-ci sont supposés constants). Pour les deux derniers modèles, la borne inférieure de la gamme spectrale a été fixée à 0.2 eV pour l'or et 0.1 eV pour l'argent ; la borne supérieure est choisie de telle sorte que l'erreur relative moyenne sur le module de la permittivité soit inférieure à 5%. Le nombre de points de données disponibles pour des énergies faibles (< 1 eV) étant beaucoup plus important que pour de hautes énergies, ce critère de « 5% en moyenne » sous-évalue les divergences pour de hautes énergies. À titre indicatif, le maximum de l'erreur relative commise point par point est indiqué entre parenthèses, il s'agit évidemment d'erreurs commises pour les énergies les plus hautes.

| Modèles | Paramètres | | | Région de validité * | |
|---------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------|-----------------------|-----------------------|
| | ε_∞ | γ_p | ω_p | Or | Argent |
| Drude idéal Eq. (I.7) | 1 | cste. | cste. | - | - |
| Drude simple Eq. (I.9) | cste. | cste. | cste. | 0.6 – 1.7 eV (40%) | 0.1 – 2.5 eV (70%) |
| Drude-Sommerfeld Eqs. (I.12) | cste. | $\gamma_p(\omega)$ | cste. | 0.5 – 1.8 eV (9%) | 0.1 – 3.6 eV (30%) |
| Drude étendu Eqs. (I.13) | $\varepsilon_\infty(\omega)$ | $\tilde{\gamma}_p(\omega)$ | cste. | 0.2 – 4.8 eV (0%) | 0.1 – 4.8 eV (0%) |

TABLEAU I.4 – Tableau résumant les différents modèles étudiés et leurs principales caractéristiques.

Remarque n°1 : transitions interbandes Nous rappelons que de plus amples détails concernant le phénomène de transition interbande et des pistes de modélisation sont données dans l'Annexe A.3 p. 210.

Remarque n°2 : cas de l'aluminium Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur l'argent et l'or, deux matériaux plasmoniques courants. Toutefois, il est à noter que l'aluminium est un matériau plasmonique prometteur [114] étudié depuis le début des années 2010 [115, 116]. En effet, nous verrons par la suite que le faible seuil en énergie des transitions interbandes dans l'or et dans l'argent (2 à 3 eV) combiné à une fréquence plasma ω_p relativement faible (8 à 9 eV) favorise un important amortissement du plasmon (notamment de la LSPR qui sera introduite au chapitre suivant). Dans le cas de l'aluminium, trivalent, la fréquence plasmon est beaucoup plus élevée (de l'ordre de 15 eV) et l'amortissement relatif du plasmon découlant des transition interbandes est beaucoup moins important. Notons que la principale problématique théorique et pratique au sujet de l'aluminium est la présence d'une couche de passivation externe qui, d'une part, « éloigne » le métal de son environnement et d'autre part influe fortement sur son comportement optique [114]¹¹.

Au sujet de la validité du modèle de Drude, à ce stade, la dépendance spectrale de la permittivité de l'aluminium n'a pas été étudiée. Cependant, le diagramme de bande donné en Fig. I.5 (en bas) indique que le seuil interbande de l'aluminium est du même ordre de grandeur que ceux de l'or et de l'argent. Il faudra donc s'attendre à recourir, là encore, à une extension du modèle de Drude pour modéliser fidèlement la permittivité de l'aluminium dans les domaines du spectre visible et UV-proche qui nous intéressent.¹²

I.3 Conclusion partielle de chapitre

Nous concluons ici le premier volet de notre étude. Les concepts et les modèles que nous avons introduits permettent de comprendre et de décrire le comportement optique général d'un métal noble massif soumis à un rayonnement visible ou proche-visible, l'or et l'argent ayant été pris en exemple.

11. Cette étude rapporte un fort décalage vers le rouge de la LSPR (notion introduite formellement au Chap. II) qui dépend de l'épaisseur de la couche d'alumine et de la concentration interne d'oxyde métallique

12. Pour d'éventuelles futures comparaisons, dans le cas de l'aluminium massif, on rapporte $\varepsilon_\infty = 3-4$, $\omega_p = 0.9 - 1.3$ eV (ce qui est très élevé en comparaison à l'or et l'argent) et $\omega_p = 15.4$ eV dans [114].

La permittivité diélectrique relative (ε) - facteur de proportionnalité entre l'action soumise au matériau (\mathbf{E}) et sa réaction (\mathbf{D}), a été la grandeur au centre de notre discussion. Nous avons étudié la dépendance spectrale de ε en détail.

Différents résultats expérimentaux ont été étudiés et discutés. Nous avons choisi d'utiliser les données d'Olmon et coll. pour l'or [92] et ceux de Yang et coll. pour l'argent [93]. Nous avons souligné qu'il s'agit de résultats récents et qu'ils semblent être les plus fiables parmi une large collection dans la littérature.

Nous avons discuté deux interprétations du comportement optique des métaux nobles dans ce domaine du spectre : la modification des interactions entre électrons de conduction illustrée par la variation du coefficient d'amortissement γ_p , d'une part, et l'augmentation de la contribution des électrons de cœur à l'approche des transitions interbandes illustrée par la variation du paramètre ε_∞ , d'autre part.

Plusieurs modèles ont été présentés et comparés. Une extension fonctionnelle basée sur une modélisation de la dépendance spectrale du terme ε_∞ (contribution des électrons d) a été proposée et validée. Le Tab. I.4 résume les principales caractéristiques de ces modèles. Tous ces modèles découlent du modèle de Drude, le Tab. I.4 récapitule le formalisme et le domaine d'applicabilité de chacun des modèles. Concrètement, ils sont d'autant plus phénoménologiques qu'ils permettent de modéliser la permittivité au voisinage des transitions interbandes.

CHAPITRE II

Nanoparticule isolée et dimère

En introduction générale, nous avons présenté les généralités conceptuelles et pratiques concernant les nanoparticules plasmoniques. La résonance du plasmon de surface localisé (LSPR) fait des nanostructures plasmoniques à base de métaux nobles des systèmes très intéressants du point de vue applicatif (photocatalyse, biocapteurs, photothermie, SERS, *etc*) ouvrant la voie à un domaine de recherche large et tentaculaire. Il y a trois principaux avantages à ce type de systèmes :

- La possibilité de miniaturisation découlant évidemment de l'échelle « nano » et permettant d'agir *in situ*, par exemple en biologie ou en médecine, ou plus généralement de réduire la quantité de matière utile en ingénierie en général.
- Les comportements optiques intéressants (LSPR) apparaissent en réaction à un rayonnement visible ou proche-visible. Ces systèmes permettent donc de tirer parti du rayonnement solaire (par exemple en photocatalyse). En outre, ils peuvent servir de capteurs lumineux visibles à l'œil humain (biocapteur par exemple).
- Le comportement optique du système est très sensible à ses caractéristiques microscopiques : ses caractéristiques géométriques et physicochimiques (caractère pilotable intéressant en ingénierie) et son environnement (biocapteur très sensible par exemple).

Si la forte sensibilité du système à ses caractéristiques microscopiques est intéressante du point de vue des applications, du point de vue théorique, en revanche, la compréhension et la description de sa réponse optique demeurent un sujet de recherche actif (*e.g.* [3]).

Dans ce chapitre, nous rappellerons les principaux modèles qui permettent de décrire le comportement optique d'un nano-objet dans la gamme de tailles 2 à 100 nm. Ici, nous nous intéresserons à des systèmes relativement simples :

- la nanosphère isolée sera étudiée en détail,
- les nano-objets isolés de formes diverses (pyramide, disque et cube) seront évoqués,
- le dimère de nanoparticules sphériques symétriques (« homodimère ») sera également étudié en détail.

Principaux objectifs du Chapitre II

1. Rappeler la modélisation du phénomène de LSPR pour une nanosphère isolée.
2. Rappeler et discuter les influences mutuelles des effets de confinement électronique (effets de taille finie) et des effets dynamiques (effets de retard) dans le cas simple de la sphère.
3. Choisir, optimiser et valider une méthode de simulation numérique permettant de résoudre des systèmes plus complexes que la sphère.
4. Étudier l'influence des interactions entre deux particules sur le comportement optique global et notamment mettre en évidence et caractériser le phénomène de point chaud.

Modèles et paramètres initiaux Notons que l'ensemble des simulations utiliseront la dépendance spectrale de la permittivité du métal telle que décrite par l'un ou l'autre des modèles que nous avons présentés au chapitre précédent (lequel sera précisé). Les paramètres physiques utilisés seront ceux du Tab. A.1. Sauf exception, nous illustrerons les modèles en les appliquant à des particules dans la gamme de taille 5 à 20 nm puisque ce sont ceux qui nous intéresseront lors de l'étude d'assemblées, Chap. III ; et du phénomène de génération d'électrons chauds, Chaps. IV et V.

II.1 Approche analytique - particule sphérique isolée

II.1.1 Approche quasi-statique (relation de Clausius-Mossotti)

II.1.1.1 Modèles pour les efficacités optiques, les champ et potentiel électriques

Polarisabilité Lorsqu'une nanoparticule est soumise à un champ électrique extérieur \mathbf{E} , elle se polarise. Son moment dipolaire électrique \mathbf{p} , peut être relié au champ total \mathbf{E}_{tot} :

somme du champ extérieur appliqué et du champ induit (le champ induit sera étudié en détail plus tard). Le moment dipolaire s'écrit :

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_{\text{tot}}, \quad (\text{II.1})$$

où α est la polarisabilité. Elle traduit la capacité de la particule à se polariser et décrit ainsi sa réaction au champ qui lui est appliqué.

Plusieurs approches sont possibles pour décrire la polarisabilité d'une nanosphère. Nous introduirons ici l'approche la plus simple, reposant sur l'hypothèse des grandes longueurs d'onde.¹ Notons que cette hypothèse peut être confondue avec l'approximation quasi-statique.² Leurs fondements ne sont pas identiques, mais dans ce contexte, les deux hypothèses sont équivalentes.

Considérons une nanoparticule sphérique de diamètre D , de petite taille ($D/\lambda \ll 1$), de permittivité ε uniforme, plongée dans un milieu diélectrique et infini de permittivité ε_m uniforme. Dans ces conditions, la formule de Claussius-Mossotti pour la polarisabilité [117] s'écrit :

$$\alpha = \varepsilon_m \frac{D^3}{8} \beta = \varepsilon_m \frac{D^3}{8} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (\text{II.2})$$

Le terme β pourrait être appelé la « polarisabilité réduite », il interviendra dans le Chap. III.

Cette relation simple permet d'illustrer deux phénomènes :

- le caractère résonant de la réponse optique d'une nanosphère : la dépendance spectrale de la permittivité de la nanoparticule $\varepsilon(\omega)$, peut permettre d'annuler le dénominateur de l'Eq. (II.2), lorsque $\varepsilon(\omega) \simeq -2\varepsilon_m$. Grâce à, l'Eq. (II.1), on décrit une réaction très importante de la nanoparticule au champ qui lui est appliqué.
- l'influence du milieu environnant (matrice) sur la réponse optique du matériau : d'une part sur la position de la résonance (présence au dénominateur), d'autre part, sur son amplitude (présence en facteur et au numérateur).

Sections efficaces et efficacités optiques Si la relation de Claussius-Mossotti permet d'appréhender le phénomène, expérimentalement, les observables accessibles sont les

1. Si la nanoparticule est suffisamment petite devant la longueur d'onde : $D/\lambda \ll 1$ où D est le diamètre de la nanoparticule, on peut considérer que le champ incident est uniforme au sein de la nanoparticule : c'est l'approximation des grandes longueurs d'onde.

2. Si les variations temporelles du champ sont faibles par rapport au temps caractéristique de réponse intrinsèque du système, on peut considérer que le champ incident est stationnaire : c'est l'approximation quasi-statique.

sections efficaces optiques. On mesure les sections efficaces d'absorption C_{abs} , de diffusion C_{diff} et d'extinction C_{ext} . Les deux premières sont définies comme étant le rapport des puissances absorbée et diffusée par le l'intensité du rayonnement incident :

$$C_{\text{abs}} = \frac{P_{\text{abs}}}{I_0}, \quad (\text{II.3a}) \quad C_{\text{diff}} = \frac{P_{\text{diff}}}{I_0}. \quad (\text{II.3b})$$

La troisième est définie comme étant la somme des deux précédentes :

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{diff}}. \quad (\text{II.4})$$

Il est souvent utile d'introduire les efficacités optiques, respectivement notées Q_{abs} , Q_{diff} et Q_{ext} . Elles sont définies en normalisant les sections efficaces optiques par la section géométrique des nanoparticules avec le plan normal à la direction de propagation du rayonnement incident. Les efficacités optiques sont notamment intéressantes lorsqu'il s'agit de comparer les réponses optiques de nanostructures de tailles différentes. Pour une particule sphérique, elles s'écrivent simplement en fonction de son diamètre D :

$$Q_{\text{abs}} = \frac{4}{\pi D^2} C_{\text{abs}}, \quad Q_{\text{diff}} = \frac{4}{\pi D^2} C_{\text{diff}}, \quad Q_{\text{ext}} = \frac{4}{\pi D^2} C_{\text{ext}}. \quad (\text{II.5})$$

Les efficacités optiques peuvent s'exprimer en fonction de la polarisabilité, on montre finalement qu'elles sont reliées aux permittivités des matériaux par les relations, [118]- (pp.130-133) :

Sections efficaces optiques (quasi-statique)

$$C_{\text{abs}} = \pi^2 \sqrt{\varepsilon_m} \frac{D^3}{\lambda} \text{Im} \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right], \quad (\text{II.6a})$$

$$C_{\text{diff}} = \frac{2\pi^5}{3} \varepsilon_m^2 \frac{D^6}{\lambda^4} \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2. \quad (\text{II.6b})$$

où k est le nombre d'onde du rayonnement incident dans le milieu considéré (sa définition sera donnée ensuite, Eq. (II.16)).

Du point de vue théorique, en plus de l'approximation quasi-statique, ces expressions adoptent également l'approximation dipolaire. Ces résultats sont en fait issus d'une identification entre le champ induit par un dipôle électrostatique ponctuel et celui induit par une sphère de taille finie. Cette identification permet d'abord d'établir une modélisation de la polarisabilité d'une sphère de taille finie assimilée à un dipôle ponctuel - un « dipôle

sphérique » en quelque sorte, puis d'utiliser les expressions des sections efficaces préétablies pour le dipôle ponctuel (terme central des Eqs. (II.6a) et (II.6b)), [118]-(p.139). Un développement analogue est proposé dans l'ouvrage [119]-(Ch.3).

Notons qu'il est possible d'établir une expression des efficacités optiques qui tient compte des excitations multipolaires tout en conservant l'hypothèse quasi-statique. Une expression allant jusqu'aux excitations quadripolaires est donnée dans la Ref. [59]-(Sec.B) ; la Ref. [120] propose une expression similaire.

Dans ces approximations, on aboutit à des relations simples qui illustrent :

- (à nouveau) le caractère résonnant du comportement optique,
- (à nouveau) l'influence de la matrice : l'absorption et la diffusion sont d'autant plus importantes que la matrice est de permittivité élevée.
- l'influence du rapport D/λ sur le comportement optique et notamment la répartition de l'énergie entre rayonnement absorbé et diffusé. Qualitativement, lorsque $D \ll \lambda$, l'absorption domine et lorsque $D \gtrsim \lambda$, la diffusion domine.

Fréquence de résonance du plasmon de surface d'une nanoparticule isolée La polarisabilité et les efficacités optiques sont exaltées lorsque le dénominateur $\varepsilon + 2\varepsilon_m$ s'annule. En utilisant, par exemple, le modèle de Drude simple (Eq. (I.9)) pour décrire la permittivité du métal, on montre rapidement que la fréquence de résonance d'une nanoparticule sphérique isolée (plasmon de surface) s'écrit :

Fréquence plasmon d'une nanoparticule isolée

$$\omega_{(0)}^r = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_\infty + \varepsilon_m \Xi_{(0)}}}, \quad (\text{II.7})$$

L'expression de la longueur d'onde de résonance nous sera utile :

$$\lambda_{(0)}^r = \frac{2\pi\hbar c}{\omega_p} \sqrt{\varepsilon_\infty + \varepsilon_m \Xi_{(0)}}, \quad (\text{II.8})$$

où, l'indice (0) correspond à une nanoparticule isolée (sans interaction avec d'autres nanoparticules). Ici, le paramètre $\Xi_{(0)}$ vaut 2 et est introduit pour de futures comparaisons (assemblées de nanoparticules). Cette fréquence de résonance correspond au mode dipolaire uniforme, c'est-à-dire que l'on peut interpréter comme une oscillation en phase exacerbée de l'ensemble du gaz d'électrons de conduction le long de la direction de polarisation.

Le formalisme « quasi-statique » que nous venons de présenter est simple et a l'avantage de permettre d'étudier qualitativement la résonance des sections efficaces ainsi que la position spectrale de la résonance, mais aussi l'influence de la nature du métal et celle de la matrice sur le comportement optique du système. Nous allons résumer rapidement ces différents points; ce sera l'occasion d'illustrer l'importance d'une modélisation adéquate de la permittivité diélectrique du métal.

Expressions du champ et du potentiel électriques Sous l'influence du champ incident \mathbf{E} (ou du potentiel incident V), l'oscillation des électrons de conduction engendre une accumulation de charges de part et d'autre de la particule. Cette fluctuation de la densité de charge engendre à son tour un potentiel et un champ électrique, nous les noterons V_{ind} et \mathbf{E}_{ind} et y ferons référence en tant que potentiel et champ électrique *induits*.

Le champ et le potentiel électriques en présence résultent finalement de la somme des contributions incidente et induite. Nous les notons \mathbf{E}_{tot} et V_{tot} , soit :

$$\mathbf{E}_{\text{tot}} = \mathbf{E} + \mathbf{E}_{\text{ind}}, \quad (\text{II.9a})$$

$$V_{\text{tot}} = V + V_{\text{ind}}. \quad (\text{II.9b})$$

En supposant que le champ incident est homogène et polarisé selon z , \mathbf{E}_{tot} et V_{tot} s'écrivent :

$$\mathbf{E}_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = E_0 \mathbf{u}_z + \mathbf{E}_{\text{ind}}(\mathbf{r}), \quad (\text{II.10a})$$

$$V_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = -E_0 r \cos \theta + V_{\text{ind}}(\mathbf{r}). \quad (\text{II.10b})$$

Dans l'approximation des grandes longueurs d'onde et dans le cas simple de la sphère, la résolution de l'équation de Laplace appliquée au potentiel total, $\nabla^2 V_{\text{tot}} = 0$, s'effectue simplement. En utilisant des conditions aux limites usuelles, on obtient l'expression de V_{tot} , [29]-(p.67). On obtient ensuite l'expression de \mathbf{E}_{tot} par dérivation. On dispose finalement d'un modèle simple selon lequel les composantes induites s'écrivent :

Champ et potentiel induits par une nanosphère

$$\mathbf{E}_{\text{ind}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \mathbf{E}_{\text{ind}}^{\text{in}}(\mathbf{r}) = -E_0 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{u}_z & r \leq D/2 \\ \mathbf{E}_{\text{ind}}^{\text{out}}(\mathbf{r}) = -\frac{D^3}{8} E_0 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} (2 \cos \theta \mathbf{u}_r + \sin \theta \mathbf{u}_\theta) \frac{1}{r^3} & r > D/2 \end{cases} \quad (\text{II.11a})$$

$$V_{\text{ind}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_{\text{ind}}^{\text{in}}(\mathbf{r}) = E_0 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} r \cos \theta & r \leq D/2 \\ V_{\text{ind}}^{\text{out}}(\mathbf{r}) = \frac{D^3}{8} E_0 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \frac{\cos \theta}{r^2} & r > D/2 \end{cases} \quad (\text{II.11b})$$

II.1.1.2 Description et limites du modèle de Drude

Description qualitative globale Sur la Fig. II.1 (à gauche) les efficacités d'absorption de nanoparticules d'or et d'argent isolées dans le vide ou dans l'air sont représentées. Pour cet exemple, nous appliquons les Eqs. (II.6). $\varepsilon(\omega)$ est décrite en utilisant directement les résultats expérimentaux choisis [92, 93], $\varepsilon_m = 1$ et $D = 10$ nm.

On retrouve une résonance aux alentours de 2.6 eV pour l'or et 3.5 eV pour l'argent (respectivement 477 nm et 354 nm), [59, 81]. On retrouve [81] également le fait que l'amplitude de la résonance pour des nanoparticules d'argent est 20 fois plus élevée que celle de l'or (se référer aux axes des ordonnées à gauche pour l'argent et à droite pour l'or). Cette différence est liée à la proximité des transitions interbandes pour l'or : pour cet élément, une partie importante de l'énergie incidente est absorbée par les électrons d . Du point de vue de la LSPR, c'est une quantité d'énergie qui est perdue puisqu'elle ne participe pas au plasmon. Dans le cas de l'or, les deux phénomènes (oscillation résonnante du gaz d'électron de conduction et absorption par transition interbande) ont lieu dans la même gamme d'énergie, d'où une résonance moins intense. Au contraire, pour l'argent, la LSPR apparaît pour des énergies plus basses d'où une intensité exacerbée.

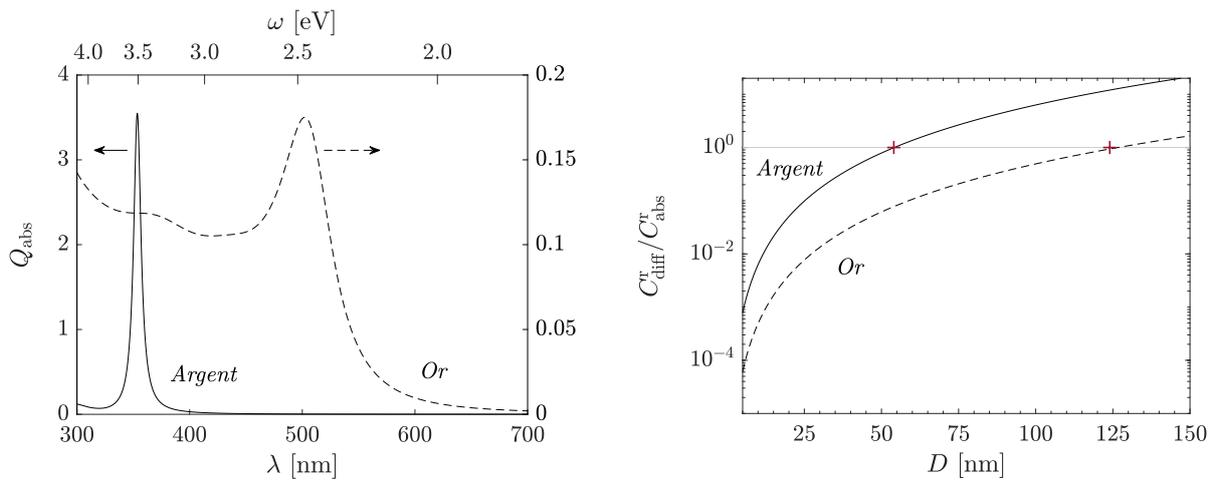


FIGURE II.1 – Étude qualitative des sections efficaces optiques. A gauche, dépendance spectrale de l'efficacité d'absorption de nanoparticules isolées d'or et d'argent. A droite, l'évolution relative des phénomènes d'absorption et de diffusion en fonction du diamètre. La méthode de calcul est identique à celle de la figure de gauche, les calculs sont effectués à la résonance.

Pour l'or, il est à noter qu'un régime se distingue clairement du pic principal (de forme globalement lorentzienne [121]). Ce régime de haute énergie correspond justement à l'absorption par transition interbande ($\lambda < 480$ nm dans le cas de l'or). Sur cette figure, il n'apparaît pas clairement pour l'argent, mais un agrandissement dans la région concernée permet d'observer un comportement identique.

Les tendances sont semblables pour les efficacités de diffusion Q_{diff} . La différence majeure réside dans l'amplitude relative des efficacités. À ce propos, le paramètre d'intérêt est la taille des nanoparticules. La Fig. II.1 (à droite), présente l'évolution relative des amplitudes des sections efficaces d'absorption et de diffusion à la résonance pour différentes tailles de nanoparticules dans l'air. Quel que soit le métal, lorsque la nanoparticule est de petite taille, c'est l'absorption qui domine (jusqu'à 4 ordres de grandeur). Le ratio s'inverse lorsque la taille augmente. D'après les Eqs. (II.6), le rapport $C_{\text{diff}}/C_{\text{abs}}$ évolue linéairement en fonction de D^3 . La frontière entre les deux régimes dépend du métal et de l'environnement. Dans l'air, dans l'approche quasi-statique, elle se situe approximativement à $D = 120$ nm pour l'or et $D = 60$ nm pour l'argent.

Influence de la matrice L'influence de la matrice sur les phénomènes d'absorption et de diffusion du rayonnement incident par une particule isolée est décrite par les Eqs. (II.6). La Fig. II.2 présente les spectres des efficacités d'absorption de particules d'or et d'argent dans des matrices de permittivité ε_m réelle croissante.

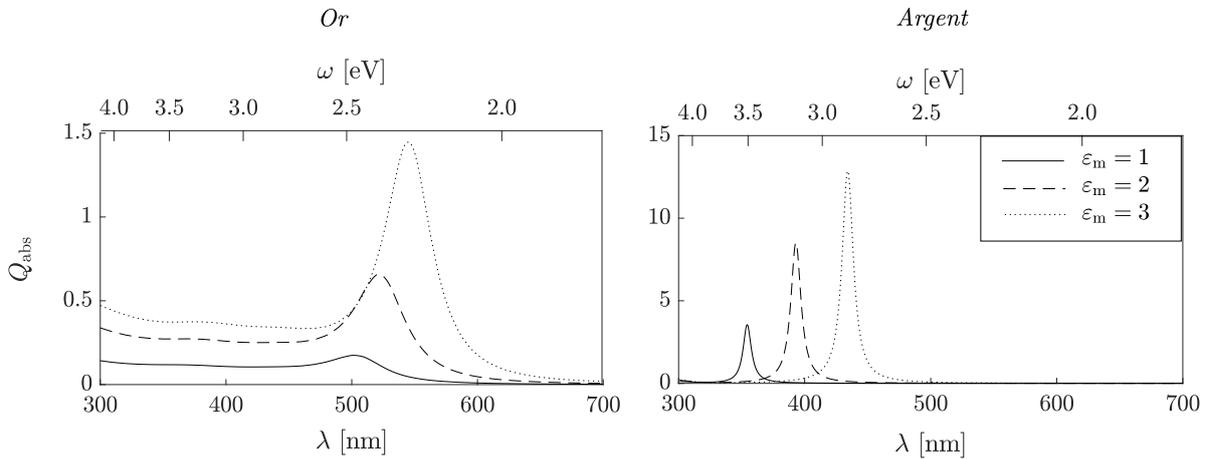


FIGURE II.2 – Évolution des efficacités optiques d'absorption de nanoparticules d'or et d'argent en fonction de la permittivité de la matrice. Pour cet exemple, nous appliquons les Eqs. (II.6). $\varepsilon(\omega)$ est décrite en utilisant directement les résultats expérimentaux choisis ([92, 93]) et $D = 10$ nm.

Lorsque la permittivité augmente, on constate deux principaux effets :

- d'une part, un décalage vers le rouge du pic de résonance. On peut montrer grâce à l'Eq. (II.8) qu'en première approximation, si $\varepsilon_\infty/\varepsilon_m \sim \text{constant}$, la longueur d'onde

de résonance évolue linéairement en fonction de l'indice optique de la matrice : $n_m = \sqrt{\varepsilon_m}$. Ce point est détaillé par Kelly et coll. (cf [59]-(Sec. D)).³

- d'autre part, on observe une évolution en $\sqrt{\varepsilon_m}$ de l'amplitude de la résonance ce qui est en accord avec l'Eq. (II.6a).

Ces observations peuvent servir de base à la compréhension du comportement optique de nanoparticules isolées. Il faut les retenir avec précaution puisqu'aucun effet dynamique n'est pris en compte et que la permittivité considérée ici est celle d'un matériau massif.

Nous pouvons garder à l'esprit que ces observations sont valables pour des nanoparticules sphériques « ni trop petites, ni trop grosses », approximativement entre 10 et 40 nm de diamètre. Des précisions quantitatives seront données en Sec. II.1.4.

Lien avec l'applicabilité du modèle de Drude La description des sections efficaces optiques est l'occasion d'illustrer l'importance d'une modélisation de la permittivité. Lorsque nous avons présenté le modèle de Drude nous avons évoqué un certain nombre de divergences vis-à-vis des résultats expérimentaux. Nous allons voir que les erreurs de modélisation sont encore plus importantes lorsque l'on utilise le modèle de Drude pour estimer les efficacités optiques.

Sur la Fig. II.3 nous présentons l'efficacité d'absorption de nanoparticules d'or et d'argent pour différentes permittivités de matrice. Nous comparons ici les simulations en modélisant la permittivité du métal soit en utilisant le modèle de Drude simple (courbes continues) soit en utilisant directement les données expérimentales de [92, 93] (courbes en tirets).

Pour les deux métaux, l'utilisation du modèle de Drude engendre une erreur importante sur la description des sections efficaces optiques. Lorsque la matrice a une permittivité faible, les prédictions sont complètement erronées (proximité des transitions interbandes).

Concrètement, le modèle de Drude simple ne s'applique que pour des matrices de permittivités diélectriques très élevées. Cela revient en fait à décaler la position du pic plasmon dans une région du spectre où le modèle de Drude s'applique : loin des transitions interbandes. L'Eq. (II.7) nous a permis de donner une limite de validité du modèle de Drude en termes de permittivité de matrice. En pratique, le modèle de Drude s'applique correctement si la condition suivante est vérifiée :

3. Les auteurs montrent notamment qu'on retrouve cette linéarité pour des particules de formes plus complexes. Étude de tétraèdres tronqués d'argent expérimentale et numérique (DDA).

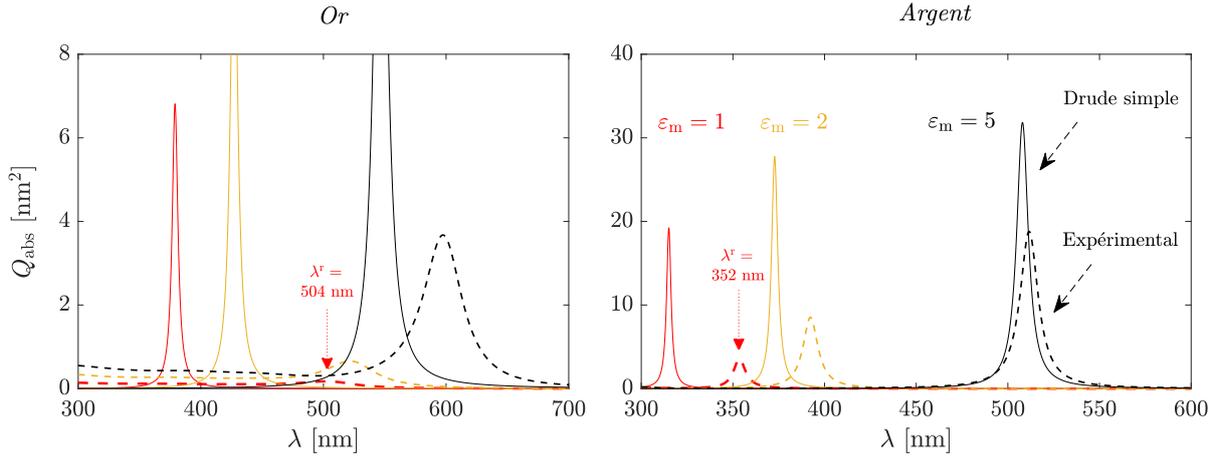


FIGURE II.3 – Évolution des efficacités d’absorption de nanoparticules d’or et d’argent isolées pour différentes permittivités de la matrice. Nous utilisons l’Eq. (II.6a) pour modéliser C_{abs} . Les courbes noires font intervenir le modèle de Drude simple Eq. (I.9) et les paramètres du Tab. I.3 pour la permittivité du métal. Les courbes en tirets « expérimental » utilisent les résultats des mesures effectués dans les Refs. [92, 93], $D = 10$ nm. La flèche en tirets rouges indique la résonance dans le cas $\epsilon_m = 3$ expérimental qui n’est pas facilement lisible.

Critère de validité du modèle de Drude

$$\epsilon_m > \frac{1}{\Xi(0)} \left[\left(\frac{\omega_p}{\omega_{\text{fit}}^{\text{max}}} \right)^2 - \epsilon_\infty \right], \quad (\text{II.12})$$

où $\omega_{\text{fit}}^{\text{max}}$ est la limite haute de l’ajustement du modèle de Drude effectué, cf Tabs. I.3 et I.4.

En considérant les valeurs limites données au Tab. I.3 et en supposant que la résonance se situe à la limite du domaine d’ajustement $\omega_r \leq \omega_{\text{fit}}^{\text{max}}$, on obtient pour limites $\epsilon_m > 11$ pour l’or (ce qui n’est jamais le cas en pratique) et $\epsilon_m > 4.7$ pour l’argent (ce qui est assez rare en pratique).⁴

Évolutions du champ et du potentiel électrique L’étude quantitative sera effectuée plus tard (Sec. II.2.3 p. 78). Nous mentionnons ici les principales caractéristiques du champ et du potentiel et discutons brièvement de l’imprécision du modèle de Drude.

Les Eqs. (II.11) indiquent que le potentiel et le champ induits conservent les propriétés mentionnées plus haut, notamment le caractère résonnant du comportement (dénominateur $\epsilon + 2\epsilon_m$) et l’implication de la nature des matériaux. On constate également que le

4. En terme de matériaux fortement réfléchissants à permittivité réelle élevée et à peu près constante dans le spectre visible, on retrouve couramment le polyacétate de vinyle (PVA) qui est fréquemment utilisé [110, 122, 123] et dont la permittivité varie de 3 à 5 suivant les cas [124, 125]. Les valeurs extrêmes sont aux alentours de 7, c’est le cas de certains composites techniques [126].

potentiel est à symétrie de révolution selon l'axe de polarisation du rayonnement incident (axe z) et qu'à l'intérieur de la particule, le champ induit s'oppose au champ appliqué. Les évolutions spatiales du champ et du potentiel induit seront illustrées à la fin de ce chapitre.

En outre, de par la présence de la présence du terme $(\varepsilon - \varepsilon_m)/(\varepsilon + 2\varepsilon_m)$ dans les Eqs. (II.6) et (II.11), les imprécisions des modèles de champ et de potentiel basés sur l'approche de Drude simple sont similaires à celles que nous venons d'évoquer.

II.1.2 Approche dynamique (théorie de Mie)

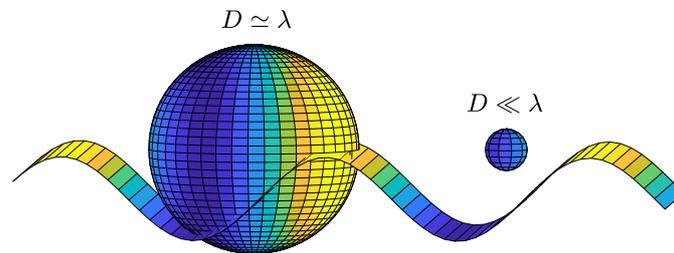


FIGURE II.4 – Représentation schématique de l'origine des effets dynamiques intrinsèques. Dans le volume de la plus grosse nanoparticule, les points les plus avancés dans la direction de propagation (admettons que cela soit de la gauche vers la droite) perçoivent les variations du champ en premier. De ce point de vue, les autres points de la sphère sont en « retard ». Pour cette raison les effets découlant de la dynamique du champ incident sont souvent appelés *effets de retard*.

Le formalisme et les résultats présentés précédemment reposent sur l'hypothèse de grandes longueurs d'onde, $D \ll \lambda$. En d'autres termes, nous supposons qu'à chaque instant, le champ incident est uniforme à l'échelle de la particule. Lorsque la taille de la nanoparticule se rapproche de (ou dépasse) la longueur d'onde, cette approximation n'est plus valable. Un schéma de principe est proposé Fig. II.4, il illustre l'origine des effets dynamiques, également appelés « effets de retard ».⁵

L'influence de cette dynamique sur les sections efficaces optiques a été modélisée par G. Mie [34]. Nous rappellerons brièvement ce formalisme et en donnerons une illustration.

5. Nous parlons ici d'effets dynamiques *intrinsèques*. Ils découlent des variations du champ au sein même de la particule. Du point de vue calculatoire, il est commode de les dissocier des effets dynamiques *extrinsèques* qui découlent des distances et retards vis-à-vis d'autres éléments diffusants - extérieurs à la particule - comme dans une assemblée de nanoparticules par exemple. Il est parfois possible de négliger les uns ou les autres indépendamment.

Sections efficaces optiques Pour tenir compte des effets de retard, G. Mie a effectué un développement en harmoniques sphériques du champ incident. En appliquant les conditions de continuité à la surface de la nanoparticule à une base de vecteurs bien choisie, on obtient l'expression des champs électriques à l'intérieur et à l'extérieur de la nanoparticule, ce qui permet d'établir les expressions dynamiques des sections efficaces d'une particule sphérique isolée.⁶ Elles s'écrivent :

$$C_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) \operatorname{Re} [\mathbf{a}_n + \mathbf{b}_n], \quad (\text{II.13a})$$

$$C_{\text{diff}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) [|\mathbf{a}_n|^2 + |\mathbf{b}_n|^2], \quad (\text{II.13b})$$

$$C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{diff}}. \quad (\text{II.13c})$$

Les coefficients \mathbf{a}_n et \mathbf{b}_n sont associés aux modes transverses électriques (TE) et aux modes transverses magnétiques (TM) [30]-(p.194). Du point de vue calculatoire, ce sont une partie des coefficients de raccordement pour les expressions de \mathbf{E}_{ind} obtenues à l'intérieur et à l'extérieur de la particule. Ils ont pour expressions :

$$\mathbf{a}_n = \frac{\eta \psi_n(\eta\varsigma) \psi'_n(\varsigma) - \psi_n(\varsigma) \psi'_n(\eta\varsigma)}{\eta \psi_n(\eta\varsigma) \xi'_n(\varsigma) - \xi_n(\varsigma) \psi'_n(\eta\varsigma)}, \quad (\text{II.14a})$$

$$\mathbf{b}_n = \frac{\psi_n(\eta\varsigma) \psi'_n(\varsigma) - \eta \psi_n(\varsigma) \psi'_n(\eta\varsigma)}{\psi_n(\eta\varsigma) \xi'_n(\varsigma) - \eta \xi_n(\varsigma) \psi'_n(\eta\varsigma)}. \quad (\text{II.14b})$$

Dans ces expressions, ς est le paramètre de taille⁷ défini par (Ref. [118]-(p.100)) :

$$\varsigma \equiv \frac{kD}{2}, \quad (\text{II.15})$$

où k est le nombre d'onde du rayonnement incident dans le milieu considéré :

$$\mathbf{k} \equiv \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_m = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_m}. \quad (\text{II.16})$$

Pour se donner une idée, en considérant un rayonnement visible, $\lambda \in [300 - 800 \text{ nm}]$ et $D \leq 50 \text{ nm}$, on obtient $|\varsigma| \leq 0.5$. Concernant cette expression, il faut être vigilant au

6. Le détail du calcul est fourni dans l'ouvrage de Bohren et Huffman [118]-(pp.82-129).

7. Ce paramètre, plus souvent noté x ou ζ est également appelé « paramètre d'interférence ». C'est en quelque sorte la limite à partir de laquelle un système de dimension caractéristique D et une onde de nombre d'onde k sont susceptibles d'interagir. Nous le noterons ainsi pour qu'il n'y ait pas de confusion avec d'autres paramètres

fait que le nombre d'onde s'écrit en fonction de l'indice optique complexe \tilde{n}_m du milieu considéré.⁸

Dans les expressions des sections efficaces, un deuxième paramètre intervient, $\eta \equiv \tilde{n}/\tilde{n}_m = \sqrt{\varepsilon(\omega)/\varepsilon_m}$. Il s'agit ici du rapport des indices optiques des matériaux. On a :

$$\varsigma = \frac{\pi D}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_m} \quad \text{et} \quad \eta\varsigma = \frac{\pi D}{\lambda} \sqrt{\varepsilon(\omega)}. \quad (\text{II.17})$$

Dans notre système de notation, n est l'indice de réfraction. La notation n est ici associée à l'indice du terme général des séries de Mie, il correspond aux différents modes : excitation dipolaire ($n = 1$), excitation quadripolaire ($n = 2$), et ainsi de suite (*cf* illustrations [27]-(p.31)).

Enfin, les fonctions ψ_n et ξ_n sont les fonctions de Ricatti-Bessel que l'on retrouve régulièrement en physique pour étudier des systèmes à symétrie cylindrique ou sphérique. Dans l'Annexe A.8, nous présentons succinctement la famille des fonctions de Bessel et son formalisme (Eqs. (A.9), (A.10) et (A.11)). Ce formalisme interviendra à nouveau aux Chaps. IV et V pour décrire les orbitales des électrons de conduction de particule d'argent.

Importance relative des modes Les effets de retard sont d'autant plus importants que la taille de la particule est grande. Lorsque la taille excède une centaine de nanomètres, pour des microparticules ou des gouttelettes par exemple, le calcul précis des séries décrites aux Eqs. (II.13) nécessite d'évaluer les coefficients de Mie des Eqs. (II.14) pour des ordres élevés, révélant l'importance des excitations multipolaires dans les particules de « grandes » tailles.

Dans notre contexte, nous nous intéressons à des nanoparticules au comportement plutôt absorptif, de diamètre relativement faible, pour lesquelles les excitations multipolaires sont relativement minoritaires. Pour l'exemple, la Fig. II.5 illustre l'évolution des ordres de grandeur des coefficients de Mie, en module et en fonction de la longueur d'onde, pour des nanoparticules d'argent dans l'air.

On constate sur le graphique de gauche que pour de petites nanoparticules, le coefficient \mathbf{a}_1 domine de plusieurs ordres de grandeur tous les autres, quelle que soit la longueur d'onde. Sur le graphique de droite, on constate que cela n'est plus vrai lorsque la taille augmente. Pour de plus grosses nanoparticules encore, les excitations multipolaires peuvent même devenir prépondérantes.

Qualitativement, on montre que \mathbf{a}_1 domine d'au moins un ordre de grandeur jusqu'à $D = 25$ nm pour l'argent et $D = 30$ nm pour l'or. Ici, on fait varier D , mais bien que cela n'ait

8. Il est assez facile de l'oublier puisque sa définition est usuellement appliquée dans l'air ou le vide. Dans leur ouvrage [118], Bohren & Huffman le rappellent quelques 40 pages avant d'introduire le formalisme qui nous intéresse ici.

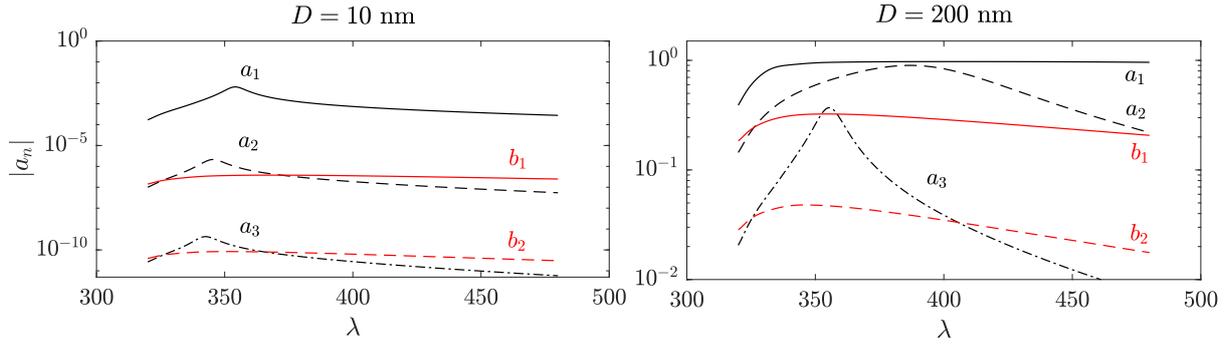


FIGURE II.5 – Évolution spectrale des premiers coefficients de Mie pour deux tailles de nanoparticules d'argent dans l'air (échelle logarithmique). Pour décrire l'indice optique de l'argent, nous avons utilisé les résultats expérimentaux de la Ref. [93] et $\varepsilon_m = 1$.

pas été étudié en détail, une augmentation de la permittivité de la matrice ε_m engendrerait également une augmentation de l'importance relative des excitations multipolaires, cf Eqs. (II.17).

Cas de tailles relativement faibles On peut également simplifier les expressions en séries des sections efficaces et ne considérer que les excitations dipolaires grâce au coefficient de Mie \mathbf{a}_1 , en négligeant les $\mathbf{a}_{n>1}$ et les b_n . Il est aussi possible de simplifier encore le formalisme en utilisant un développement de \mathbf{a}_1 qui s'écrit :

$$\mathbf{a}_1(\varsigma) = -\frac{2j}{3} \left(\frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \right) \varsigma^3 + O(\varsigma^5) \quad (\text{II.18})$$

Cette approximation interviendra à la Sec. III.1.2 p. 91 au sujet des assemblées. Sa validité a été étudiée par ailleurs, l'Annexe A.9-p. 217 donne quelques informations quantitatives.

Influence des effets de retard La Fig. II.6 illustre l'impact des effets dynamiques intrinsèques sur le comportement optique. Pour cela, nous comparons des résultats obtenus dans l'approximation quasi-statique (Eq. (II.6)) et avec le modèle de Mie à l'ordre 20.⁹ Pour synthétiser, nous représentons les observables d'intérêt uniquement à la résonance.

- Sur la figure de gauche, on étudie l'évolution de la longueur d'onde de résonance en fonction du diamètre $\lambda^r(D)$ dans l'air en comparaison au résultat quasi-statique. Sur la figure, $\lambda_{\text{QS}}^r \equiv \lambda_{(0)}^r$ obtenue grâce à l'Eq. (II.8). Nous étudions la différence entre les deux pour pouvoir comparer l'or et l'argent sur même graphique.

9. La permittivité est décrite par le modèle de Drude étendu (I.13) grâce aux résultats expérimentaux des Refs. [92, 93]. Les calculs dynamiques sont analytiques mais ont été effectués au renfort d'un programme auxiliaire dans lequel le modèle de Mie est implémenté (la *toolbox* introduite dans [63] qui sera présentée prochainement), nous avons considéré le développement en série de Mie jusqu'à l'ordre 20.

Pour les deux matériaux, lorsque $D \lesssim 100$ nm, la dynamique induit un décalage vers le rouge (vis-à-vis du quasi-statique), d'autant plus marqué que le diamètre est important ce qui est attendu. Le décalage est plus marqué pour l'argent.

- Sur la figure du centre, les amplitudes des efficacités optiques d'absorption à la résonance et en fonction du diamètre sont représentées, $Q_{\text{abs}}^r(D)$:

Pour les deux matériaux, Q^r augmente linéairement avec D (cf Eq. (II.6)) dans l'approximation quasi-statique.

Pour l'argent, l'accord est bon pour D faible. Lorsque la taille augmente, les effets dynamiques engendrent une diminution de l'amplitude de la résonance. C'est l'inhomogénéité spatiale du champ qui est à l'origine de cette diminution, car elle limite la cohérence du plasmon : du point de vue de Drude, nous dirions que « les électrons ne sont plus en phase ». Ce déphasage explique également le décalage vers le rouge que nous venons de décrire.

Pour l'or, les tendances ne sont pas si simples. Pour les plus faibles tailles, l'accord est bon. On décrit ensuite une légère augmentation de l'amplitude de la résonance relativement à la description quasi-statique, suivie d'un comportement similaire à celui de l'argent. Ici, il y a en fait deux phénomènes en compétition. Le premier est celui que nous venons de décrire et qui conduit à une diminution de l'amplitude du pic plasmon aux grandes tailles. Le deuxième est un effet plutôt indirect de la dynamique : le décalage en longueur d'onde tend à éloigner la résonance du seuil interbandes. De façon collatérale, cela conduit à une augmentation des efficacités optiques. En comparant les figures de gauche et du centre pour l'or, on constate en effet que lorsque le décalage vers le rouge s'infléchit (et change ensuite de monotonie) aux alentours de 100 nm, l'amplitude de la résonance subit également un changement de monotonie et finit par être clairement plus faible que ce l'on décrit en quasi-statique.

- Enfin, la figure de droite est un écho à la Fig. II.1. On constate que les effets dynamiques ne perturbent pas considérablement l'évolution relative des phénomènes d'absorption et de diffusion en fonction de la taille des particules.

Pour résumer, qualitativement, les effets dynamiques intrinsèques induisent un décalage vers le rouge de la LSPR et (globalement) une diminution de l'amplitude du pic plasmon. De plus, si l'on convient qu'un effet est perceptible à partir d'un décalage de 2 nm de λ^r et d'une variation 5% sur Q_{abs}^r , les effets dynamiques peuvent être considérés significatifs à partir de $D = 25$ nm pour l'argent et de $D = 50$ nm pour l'or.

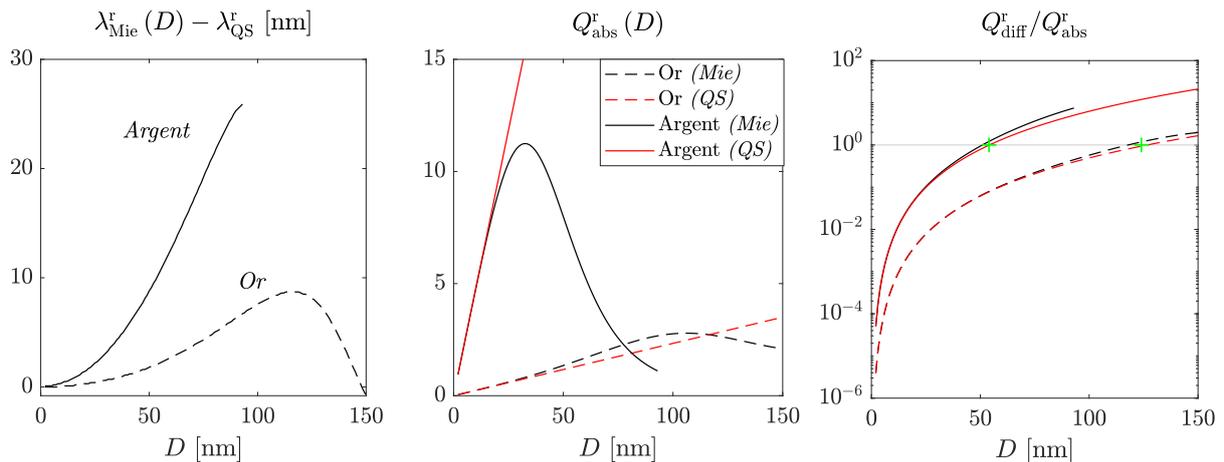


FIGURE II.6 – Évolution du comportement optique en fonction de la taille des nanoparticules pour l'or et l'argent. À gauche, la position de la résonance décrite par Mie en comparaison au calcul quasi-statique (QS) : on précise que $\lambda_{\text{QS}}^r \equiv \lambda_{(0)}^r$ est la position de la résonance dans l'approximation quasi-statique et qu'elle est indépendante de D (354 nm pour l'argent et 502 nm pour l'or). La légende encadrée correspond aux graphiques du centre et de droite. Au centre, l'évolution de l'amplitude de la résonance. À droite, l'importance relative des phénomènes de diffusion et d'absorption pour les deux approches. $\varepsilon_m = 1$.

Une étude effectuée au sein de notre équipe a montré qu'une augmentation de ε_m engendre une augmentation de l'influence des effets de retard et abaisse notamment les tailles limites auxquelles les différences par rapport à l'approche quasi-statique apparaissent.¹⁰

II.1.3 Effets de taille finie (approche de Kreibig)

Jusqu'ici l'ingrédient de base des modélisations effectuées était la permittivité du massif. Elle traduit les variations d'énergie des électrons dans les bandes d'énergie qui leur sont permises. Lorsque la taille des objets diminue, il n'est plus possible de considérer que la géométrie et les dimensions finies d'un l'objet laissent insensible la permittivité du matériau.¹¹ On parle d'*effets de taille finie* ou d'*effets de confinement électronique*. Il y a principalement deux interprétations de ces effets [27, 127] :

- Avec l'augmentation du rapport surface-volume, les interactions des électrons avec la frontière du matériau deviennent prépondérantes. Du point de vue de Drude, on considèrerait que la surface du matériau limite le libre parcours moyen des électrons ce qui influe sur le comportement optique global de la particule.

10. Dans le cas de l'or, une étude disponible par ailleurs a montré que les effets de retard sont significatifs dès $D = 20$ nm lorsque $\tilde{n}_m = 1.6$.

11. Notons que l'applicabilité du concept de permittivité (macroscopique et « classique » donc) est discutable lorsqu'il est appliqué à de très petites nanoparticules ($\lesssim 2$ nm) et est totalement dépassée en deçà (*quantum dot*), étant donné la prépondérance des effets quantiques.

- La forme et la taille du matériau influent sur la structure de bande du matériau. Nous étudierons plus en détail ces modifications lors de la modélisation de la configuration électronique d'une nanoparticule (Sec. IV.1.3.2), nous verrons notamment que pour de petites nanoparticules, la bande de conduction évolue vers une distribution discrète. De plus, lorsque le rapport surface-volume augmente, les caractéristiques physicochimiques microscopiques de l'interface prennent de l'importance (*cf* le CID abordé p. 59).

Ces deux interprétations sont partiellement corrélées et concomitantes.

Dans ce qui suit, nous présentons un modèle faisant intervenir la première interprétation. Nous allons voir qu'il est possible d'utiliser ce modèle dans les extensions du modèle de Drude que nous avons étudiées. Par ailleurs, puisque l'amortissement est en lien direct avec la durée de vie du plasmon, nous verrons lors de l'étude du phénomène de génération d'électrons chauds que ces considérations sont importantes.

Description approfondie de l'amortissement plasmon Lors de la présentation du modèle de Drude nous avons introduit l'amortissement γ_p . Il rend compte de l'influence des mécanismes microscopiques sur la disparition du plasmon en lien avec la relaxation des électrons s . On peut considérer que ces différents mécanismes sont indépendants (hypothèse courante, [41, 47, 128]). On dissocie alors les différentes contributions à l'amortissement global :

$$\gamma_p = \gamma_{e-e} + \gamma_{e-ph} + \gamma_{rad} + \gamma_s \quad (\text{II.19})$$

Dans cette expression, quatre paramètres d'amortissement élémentaires apparaissent. Nous les présentons succinctement en nous concentrant sur leur possible dépendance en taille. Nous avons :

- γ_{e-e} , il traduit les interactions électron-électron, il dépend principalement du matériau, de la température et de l'énergie des photons incidents [129, 130].
- γ_{e-ph} , il traduit les interactions électron-phonon, on peut considérer qu'il dépend uniquement de la température [131, 132].

Nous avons déjà évoqué ces trois premiers mécanismes. Puisqu'ils peuvent tous être supposés indépendants de la taille du système nous pouvons supposer que leurs influences sont incluses dans les modèles Drude-Sommerfeld - Eqs. (I.12), ou de Drude étendu - Eqs. (I.13), c'est-à-dire à travers la dépendance spectrale $\gamma_p^{\text{bulk}}(\omega) \equiv \gamma_p(\omega)$ (Fig. I.8). En

revanche, les deux paramètres suivants n'apparaissent que dans les structures nanométriques.

- γ_{rad} , celui-ci traduit les pertes radiatives dues à l'accélération des électrons sous l'influence des oscillations du champ. Liu et coll. ont montré que l'amortissement par radiation est proportionnel aux pertes non radiatives $\gamma_{\text{non-rad}}$ (somme des autres amortissements) [133] :

$$\gamma_{\text{rad}} = \frac{Q_{\text{diff}}}{Q_{\text{abs}}} \gamma_{\text{non-rad}}. \quad (\text{II.20})$$

Ce coefficient de proportionnalité a été étudié précédemment, *cf* Fig. II.6 et commentaires associés. Puisque $Q_{\text{diff}}/Q_{\text{abs}}$ évolue en D^3 , il y aura nécessairement une évolution de γ_{rad} en fonction du volume (*cf* Eq. 12 de [128]). Cependant, puisque nous considérons des nanoparticules de petites tailles, les pertes radiatives sont largement minoritaires, soit $\gamma_{\text{rad}} = 0$.¹²

Dans ces conditions, nous pouvons là encore considérer que l'influence des pertes radiatives est négligeable ou au moins indépendante de D .

- γ_s est finalement l'amortissement supplémentaire qui nous intéresse le plus ici. Il traduit le phénomène de diffusion inélastique des électrons à la surface due à la limitation du libre parcours moyen des électrons [134]. Nous le discuterons en détail ensuite.

L'étude de Kherandish et coll. [128] est un exemple récent des capacités prédictives de l'Eq. (II.19). Bien que ces auteurs utilisent un terme de correction *ad hoc* (« γ_{corr} ») dont les valeurs ne sont pas négligeables, l'article rapporte une très bonne adéquation à l'expérience (modélisation de sections efficaces de nanoparticules d'or dans la gamme $D = 4$ à 5.4 nm). On trouvera notamment des expressions pour γ_{e-e} , γ_{e-ph} et γ_{rad} dans cet article.

Pour résumer, dans la gamme de taille qui nous intéresse $D \lesssim 40$ nm, nous pouvons considérer que $\gamma_{\text{rad}} \simeq 0$, soit :

$$\gamma_{\text{p}}^{\text{bulk}} = \gamma_{e-e} + \gamma_{e-ph}, \quad (\text{II.21a})$$

$$\gamma_{\text{p}}^{\text{NP}}(\omega, D) \simeq \gamma_{\text{p}}^{\text{bulk}}(\omega) + \gamma_s(D). \quad (\text{II.21b})$$

où $\gamma_{\text{p}}^{\text{NP}}$ modélise l'amortissement plasmon dans une nanoparticule de petite taille.

12. Notons que sur le plan théorique, dans le massif les pertes radiatives n'existent pas, [47] : un matériau infini ne diffuse pas « en dehors de son volume » puisqu'il est infini, d'où $\gamma_{\text{rad}}^{\text{bulk}} \simeq 0$.

Modélisation des effets de surface Le modèle le plus couramment employé pour modéliser l'amortissement à la surface est celui proposé par Kreibig, [135] :

$$\gamma_s = \hbar A \frac{v_F}{l_{\text{eff}}}. \quad (\text{II.22})$$

Dans cette expression, $v_F \sim 1.4 \cdot 10^6$ m/s est la vitesse de Fermi des électrons dans le métal (cf Tab. A.1). l_{eff} est le libre parcours moyen effectif des électrons de conduction dans un objet de taille finie. Dans le massif, l_{∞} est de quelques dizaines de nanomètres (cf Tab. A.1). Une expression générale de l_{eff} est proposée dans [136], $l_{\text{eff}} = 4\mathcal{V}/S$ où \mathcal{V} et S sont le volume et la surface d'une particule de forme quelconque. Dans le cas de la sphère, cela conduit à : $l_{\text{eff}} = 2D/3$. Cependant, la valeur couramment retenue pour une sphère est $l_{\text{eff}} = D/2$ et, bien qu'il s'agisse d'un résultat antérieur (proposé dans [137]), c'est celui-ci que nous utiliserons. Étant donné les problématiques liées au coefficient A que nous allons discuter ensuite, l'importance du facteur $2/3$ entre ces deux définitions de l_{eff} n'est pas critique à ce stade. Reste donc le facteur A .

A est un facteur sans dimension généralement appelé « facteur de forme ». Il est discuté depuis son introduction dans les années 1970 et est assez controversé. Les valeurs proposées depuis s'étalent globalement sur un ordre de grandeur : pour l'argent on propose de 0.1 à 1 [127, 138] et pour l'or on propose de 0.3 à 1.4 [61, 139].

Sur le plan pratique, lorsque le modèle est supposé valable, on associe la variabilité de ce paramètre à l'aspect de surface des nanoparticules (rugosité), à la densité locale de matière (porosité) et à la nature chimique de l'environnement proche.

Interprétation approfondie Sur le plan interprétatif ou théorique, les études au sujet de ce paramètre discutent deux points de vue distincts, ce qui donne lieu à une autre controverse. Elle est discutée en détail par Forester et coll. dans [61]. Pour résumer :

(n°1) La structure fine (rugosité, porosité) et la nature chimique de l'interface influent sur la diffusion inélastique des électrons à l'interface. Avec une vision balistique du mécanisme, ce point de vue est assez intuitif.

(n°2) Il existe un transfert d'électrons entre le métal et le milieu environnant. Ce transfert suggère donc un couplage entre les états électroniques localisés au voisinage de la frontière. Ce couplage serait évidemment influencé par les conditions physicochimiques locales. Cette interprétation est également très intéressante. On parle de « CID » pour *Chemical Interface Damping*. À ce propos, certains suggèrent d'ajouter un nouveau terme γ_{CID} à l'Eq. (II.19), [61] ; tandis que d'autres suggèrent de décomposer le facteur de forme : $A = A_s + A_{\text{CID}}$ [128] (ce qui revient à peu près au même, exception faite d'une dépendance

en $1/D$ « forcée » par l'hypothèse de Kreibig, Eq. (II.22) dans le second cas). Avec l'une ou l'autre de ces décompositions, les phénomènes de diffusion inélastique à la surface et de CID sont interprétés en tant que mécanismes indépendants.

Quoi qu'il en soit, dans ce qui suit, nous utiliserons d'une part $A = 0.7$, tel que suggéré par le groupe de Lermé et Cottancin dans [127] et par celui de Del Fatti et Valé dans [60]. D'autre part, nous adoptons le premier point de vue : sans considération de CID.

En conclusion, nous supposons que les effets de taille finie peuvent être décrits en corrigeant l'amortissement (préalablement estimé pour le massif) grâce à la relation :

Modélisation de l'effet de confinement

$$\gamma_p^{\text{NP}}(\omega, D) = \gamma_p^{\text{bulk}}(\omega) + \hbar A \frac{v_F}{D/2}. \quad (\text{II.23})$$

Notons que ce modèle n'est pas rigoureusement applicable à de très petites particules, car il ne décrit pas le décalage vers le bleu de la LSPR observé dans certaines expériences [140, 141]. Ce comportement découle d'un plus faible écrantage par les électrons $4d$ au voisinage de la surface et ce comportement ne peut être décrit que par une approche quantique des effets de taille finie [138, 142–144]. Cependant, pour un diamètre de 5 nm dans l'air, le décalage vers le bleu est relativement faible (<6 nm) pour une résonance de 350 nm (soit $< 2\%$), laissant envisager que les effets quantiques sont très faibles.

Influence du confinement sur l'amortissement plasmon Pour donner une idée quantitative, sur la Fig. II.7, nous avons représenté la modification de la dépendance spectrale de l'amortissement plasmon en fonction de la taille de la particule. Nous avons utilisé le modèle de Drude-Sommerfeld (Eq. (I.12b)) pour décrire la dépendance spectrale $\gamma_p^{\text{bulk}}(\omega)$ que nous avons introduite dans l'Eq. (II.23). Concrètement, ce modèle induit une diminution globale de l'amortissement plasmon inversement proportionnelle à la taille de l'objet. On décrit ainsi une forte augmentation de l'amortissement plasmon lorsque la taille des particules diminue. Cette augmentation est accompagnée d'un effondrement de la durée de vie du plasmon ce qui semble logique étant donnée l'augmentation relative des interactions avec la surface. Les tendances sont quasiment identiques si l'on utilise le modèle de Drude étendu (Eqs. (I.13b) et (I.13c)).

Pour l'or, si l'on se réfère à ce qui a été présenté sur la Fig. I.9, l'influence des effets de confinement est semblable à ce que l'on illustre ici pour l'argent : étant donné que nous avons fixé la valeur de A et que les valeurs de v_F sont identiques au centième près.

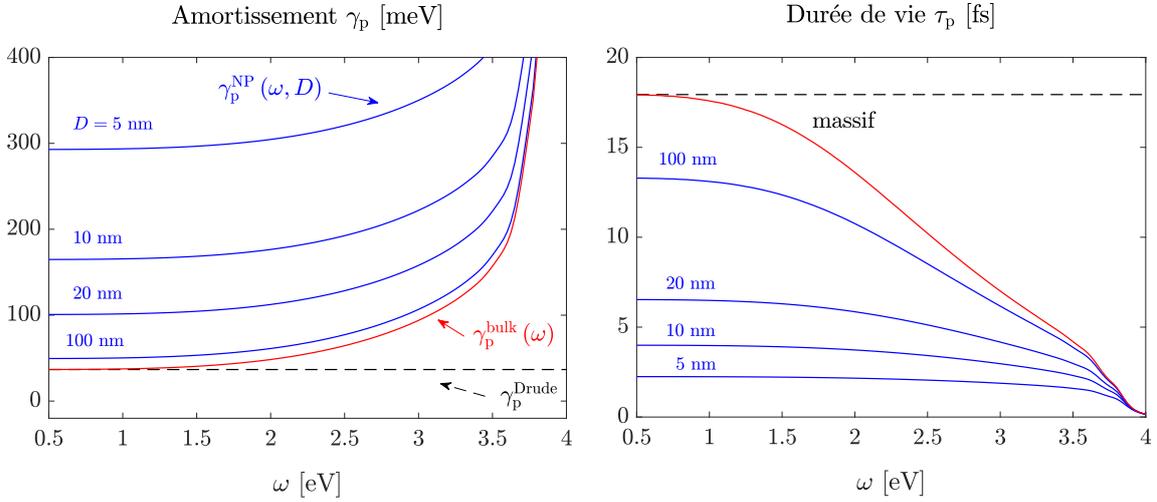


FIGURE II.7 – Effets de taille finie. Évolution de l'amortissement plasmon (à gauche) et de la durée de vie du plasmon (à droite) en fonction de l'énergie des photons incidents et pour différentes tailles de nanoparticules d'argent décrite grâce au modèle de Drude étendu, $\varepsilon(\omega, D)$. Le modèle de Drude-Sommerfeld (courbes continues rouges) et le modèle de Drude simple (courbes en tirets noirs) pour le massif sont également représentés en guise de référence. On rappelle que A est fixé à 0.7.

Influence sur le comportement optique Abordons maintenant l'impact sur les propriétés optiques macroscopiques (sections efficaces, champ et potentiel).

D'après l'étude sur les effets dynamiques, nous savons que l'influence de la dynamique est négligeable pour de petites tailles. On peut donc supposer que lorsque les effets de confinement sont importants, les effets de retard sont négligeables (et réciproquement). On introduit alors l'effet de confinement dans le modèle quasi-statique des sections efficaces.

La Fig. II.8 illustre l'influence des effets de confinement pour l'or et l'argent : décalage de la position du pic (à gauche) et diminution relative en amplitude (à droite). Ici, la permittivité est décrite grâce au modèle de Drude étendu (Eqs. (I.13)) avec et sans confinement (Eq. (II.22)).

Ainsi, dans l'approximation quasi-statique, les effets de confinement induisent un décalage vers le rouge pour de petites tailles. Ce décalage est plus marqué pour l'or : 5 nm de décalage pour $D = 5$ nm ; et > 2 nm pour $D < 20$ nm. Pour l'argent, le décalage que l'on décrit n'est pas significatif dans la zone de validité du modèle ($D \geq 5$ nm).

Par ailleurs, les effets de confinement induisent une nette diminution de l'amplitude de la résonance (figure de droite) lorsque D diminue. Cette diminution est plus marquée pour l'argent que pour l'or. Pour l'argent, l'influence du confinement sur l'amplitude de la

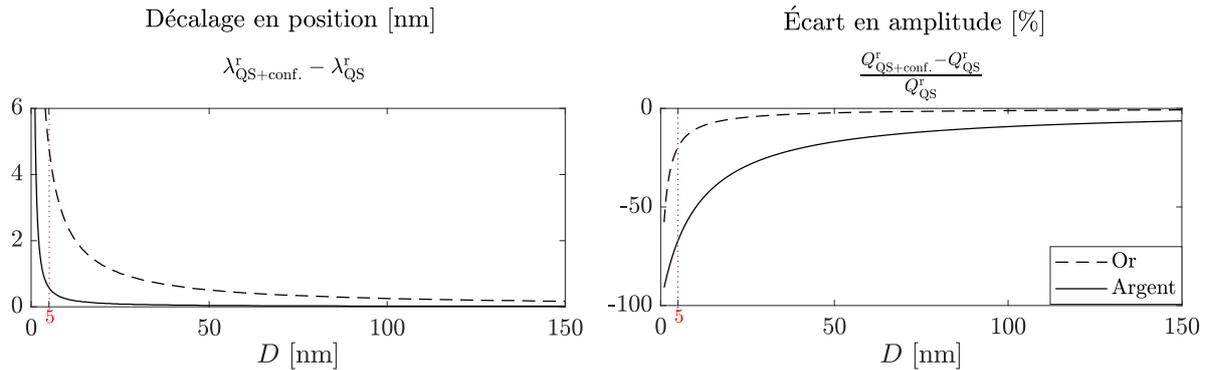


FIGURE II.8 – Effets de taille finie, influence sur la LSPR. Cas de l’or et de l’argent. À gauche, évolution de la longueur d’onde de résonance par rapport à l’approche quasi-statique simple (sans confinement) en fonction du diamètre. À droite, écart en amplitude à la résonance par rapport à l’approche quasi-statique simple. La permittivité est décrite grâce au modèle de Drude étendu (Eqs. (I.13)) avec et sans confinement (Eq. (II.22)), basé sur les résultats expérimentaux pour la permittivité du massif fournis dans les Refs. [92, 93], $\varepsilon_m = 1$ et $A = 0.7$. Les lignes en pointillés rouges correspondent à la limite basse approximative d’applicabilité du modèle.

LSPR est significative même pour des tailles importantes : écart de 5% pour $D = 150$ nm et supérieur à 20% en dessous de 40 nm de diamètre. Pour l’or, la plus faible diminution peut être reliée au décalage en longueur d’onde qui est plus important. Cela a tendance à éloigner la LSPR des transitions interbandes et à réduire partiellement l’influence du confinement.

En ce qui concerne le champ et le potentiel, l’effet du confinement est similaire. En comparaison au modèle quasi-statique simple, le confinement induit une diminution du champ et du potentiel électriques induits, notamment au voisinage de la surface (ces grandeurs seront illustrées par la méthode numérique que nous étudierons à la section suivante).

Une façon plus rigoureuse de modéliser le comportement d’une nanosphère consiste à prendre en compte les effets de confinement *et* les effets dynamiques.

II.1.4 Cumul des effets de taille et analyse

Pour une étude plus précise de l’influence relative des effets de taille : dynamique *vs* confinement, il faut intégrer les effets de confinement au modèle de Mie. C’est-à-dire, intégrer le modèle de Kreibig (Eq. (II.23)) dans le modèle de Drude étendu (Eq. (I.13c)) pour décrire la permittivité puis l’utiliser dans les coefficients de Mie (Eqs. (II.13) à (II.17)).

La Fig. II.9, présente et compare ce modèle aux autres approches. Cette figure va nous servir de support et de récapitulatif concernant les effets de taille. Trois modèles interviennent (cette figure est dupliquée en Annexe A.10 p. 219 pour faciliter la lecture) :

- l’approche dynamique de Mie avec confinement (courbe bleue, « Mie + conf. »),
- l’approche dynamique de Mie sans confinement (tirets noirs, « Mie »),
- l’approche quasi-statique avec confinement (tirets oranges, « QS + conf. »).

Le modèle le plus perfectionné à retenir est donc associé à la courbe bleue.

La colonne de gauche est dédiée à l’or dans l’air, celle de droite à l’argent dans l’air. On étudie une observable par ligne :

- 1^{ère} ligne, la position spectrale du pic d’absorption en fonction du diamètre,
- 2^{ème} ligne, l’amplitude du pic d’absorption en fonction du diamètre,
- 3^{ème} ligne, l’écart relatif vis-à-vis de l’approche la plus simple (quasi-statique sans confinement), en fonction du diamètre. Cela permet de visualiser les écarts pour de petites particules qui ne sont pas visibles sur les données brutes de la 2^{ème} ligne.

Commençons par la 1^{ère} ligne, position de la résonance. Pour de petites tailles, on retrouve l’influence du confinement décrite au paragraphe précédent. Pour l’or comme pour l’argent, le pic se décale vers le rouge, décalage plus marqué pour l’or. Le modèle de Mie avec confinement (bleu) coïncide avec le modèle quasi-statique avec confinement (orange), écart inférieur à 1 nm jusqu’à 35 nm pour l’or et 20 nm pour l’argent : les effets dynamiques sont négligeables pour de petites tailles. En outre, Mie seul (noir) ne permet pas de décrire le décalage vers le rouge. Pour de grandes tailles, c’est l’approche quasi-statique qui est dépassée, elle ne permet pas de traduire l’inhomogénéité spatiale du champ incident à l’échelle de la particule responsable d’un red-shift, plus marqué pour l’argent (jusqu’à 30 nm contre 6 nm pour l’or). Pour les deux matériaux, au-delà de 40 nm de diamètre, l’écart entre « Mie » et « Mie avec confinement » est inférieur à 1 nm.

En ce qui concerne l’amplitude du pic d’absorption, 2^{ème} ligne. On retrouve l’influence de la dynamique que nous avons décrite précédemment : la théorie de Mie (noir) décrit d’abord une amplification du pic plasmon par rapport au cas quasi-statique (orange), puis une diminution relative de l’amplitude du pic (au-delà de 40 nm pour l’or et 30 nm pour l’argent). Pour l’argent, la théorie de Mie avec confinement (bleu), décrit une diminution systématique de l’amplitude relativement au cas quasi-statique.

La dernière ligne permet de visualiser plus précisément l’influence des effets de taille dans la gamme qui nous intéresse (petites particules). La théorie de Mie simple (noir) ne permet pas de décrire l’importante réduction de l’amplitude du pic d’absorption. Vis-à-vis du modèle complet (bleu), l’écart est $> 10\%$ lorsque $D < 10$ nm pour l’or, et lorsque

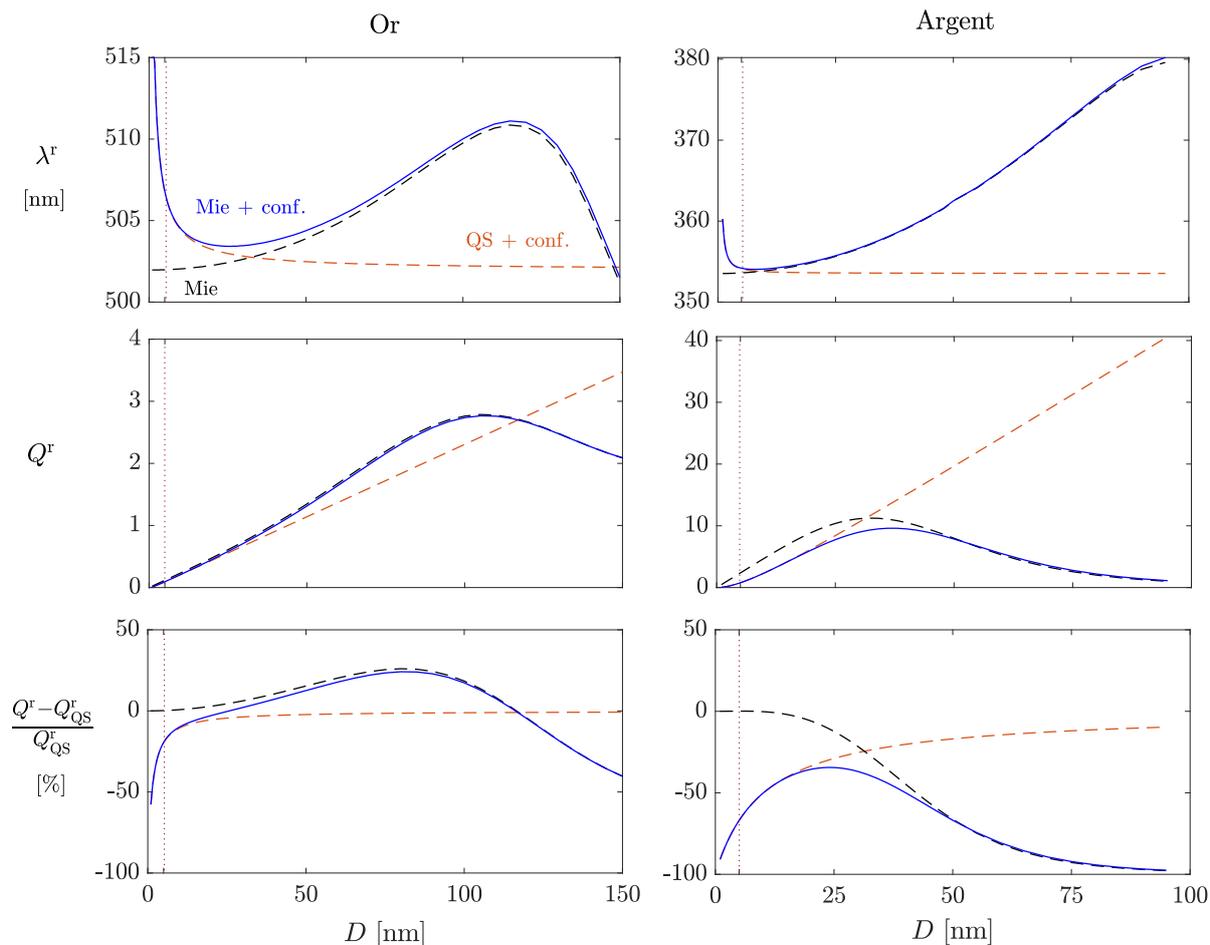


FIGURE II.9 – Récapitulatif sur l'influence des effets de taille sur le comportement optique d'une nanosphère isolée. La permittivité est décrite grâce au modèle de Drude étendu (Eqs. (I.13)) avec et sans confinement (Eq. (II.22)), basé sur les résultats expérimentaux pour la permittivité du massif fournis dans les Refs. [92, 93], $\epsilon_m = 1$ et $A = 0.7$. La méthode de calcul des sections efficaces par la théorie de Mie est expliquée en légende de la Fig. II.6. Les grandeurs étudiées sont présentées dans le texte ci-contre.

$D < 35$ nm pour l'argent. Pour les plus petites tailles, on retrouve le fait que le modèle avec retard n'apporte pas de correction (les courbes bleues et oranges se recouvrent). On retrouve également l'importance des effets de confinement, jusqu'à 50% d'erreur relative pour l'or et 100% pour l'argent vis-à-vis de l'approche quasi-statique sans confinement.

II.1.5 Récapitulatif de section

Dans cette section nous avons étudié en détail les modèles « standard » permettant de décrire le comportement optique d'une nanoparticule isolée, cela nous a permis d'étudier en détail les influences relatives des principaux paramètres physicochimiques que sont : la nature de la matrice, la nature du métal et la taille des objets.

Pour résumer, l'approche quasi-statique sans confinement est le modèle le plus simple que nous avons présenté : les sections efficaces sont modélisées par les Eqs. (II.6) et (II.4) et nous disposons des Eqs. (II.11) pour le champ et le potentiel électrique. On peut alors utiliser soit un jeu de données expérimentales pour la permittivité, soit l'un des modèles de Drude (*cf* Tab. I.4). Ce modèle peut être utilisé dans la gamme de taille $D = 10$ à 40 nm. Dans cette gamme, l'erreur par rapport au modèle le plus perfectionné reste inférieure à 2 nm en position de la LSPR et inférieure à 5% en amplitude pour l'or et, tout de même, 45% pour l'argent. Cette gamme de tailles constitue donc notamment le domaine de « validité » de l'Eq. (II.7).

Le modèle le plus perfectionné est l'approche de Mie à laquelle nous intégrons la dépendance spectrale de l'amortissement et les effets de confinement. Celui-ci est applicable à des particules de 5 nm à plusieurs centaines de nm de diamètre. Les sections efficaces sont décrites par les Eqs. (II.13), l'expression du champ est disponible dans la littérature (*cf* [118]-(p.93)). On peut alors employer un modèle de permittivité de la même façon que pour l'approche quasi-statique.

En général, il est possible de retenir que les effets de taille induisent une réduction systématique de l'amplitude de la LSPR vis-à-vis du quasi-statique, quelle que soit la taille de l'objet (la diminution en amplitude est faible dans la gamme 10 – 40 nm). Les nanoparticules d'or dans la gamme 20 à 120 nm pour lesquelles une légère augmentation d'amplitude (< 20%) est décrite, font exception à cette règle. Les effets de tailles induisent également un décalage vers le rouge de la position du pic. On décrit un décalage vers le rouge à la fois pour les grandes tailles et pour les plus petites tailles.

Par ailleurs, de façon générale, l'augmentation de la permittivité de la matrice induit un décalage vers le rouge et une augmentation de l'amplitude de la résonance. L'augmentation de la permittivité du milieu ϵ_m amplifie les effets de taille [111].

On rappelle que ces résultats sont valables dans le cadre de l'optique linéaire et sont donc limités à des intensités relativement faibles.

Cette étude permet de comprendre et de décrire la physique sous-jacente au comportement optique de nanostructures plasmoniques simpliste, mais en pratique les systèmes d'intérêt sont généralement plus complexes. Les particules peuvent être de formes diverses et être en forte interaction au sein du système. Sauf dans des cas très particuliers : importante régularité de forme (ellipsoïde, cylindre, *etc*) et d'agencement spatial précis (assemblée diluée et/ou organisée sur des réseaux strictement périodiques), nous ne disposons pas d'un modèle simple permettant de décrire le comportement de ces systèmes.

Nous allons maintenant aborder le premier volet numérique de notre étude. Il permet d'étendre le champ descriptif à des systèmes plus complexes.

II.2 Approche numérique - Nano-objets en interaction ou de formes complexes

Nous savons que la forme d'un nano-objet plasmonique et les caractéristiques du milieu environnant influent considérablement sur les propriétés optiques du système. Nous l'évoquons en introduction générale, l'influence de la forme permet notamment de fabriquer des systèmes aux comportements optiques divers et pilotables. L'influence du milieu fait de ces systèmes des nanocapteurs très sensibles et sélectifs. Dans cette section nous adoptons une méthode numérique afin d'étudier ces systèmes complexes. Nous présenterons en détail la méthode que nous avons choisie (MNPBEM). Nous clôturerons cette section d'introduction de l'approche numérique par une illustration de l'effet de forme.

Cette méthode sera ensuite brièvement comparée aux modélisations analytiques que nous avons présentées. Cela nous permettra d'une part de déterminer les paramètres numériques optimaux pour les simulations qui suivront et d'autre part de discuter des problématiques numériques que nous avons rencontrées et des solutions proposées. Les conclusions que nous tirerons nous seront utiles ensuite lorsque nous effectuerons les simulations du comportement optique d'assemblées au chapitre suivant. La dernière section sera consacrée à l'étude d'un système élémentaire en interaction : un dimère de nanoparticules. Nous étudierons l'influence du couplage entre les nanoparticules sur le comportement optique. Cette section nous servira de base à l'étude de l'influence des interactions sur le mécanisme de génération d'électrons chauds (Chap. IV).

II.2.1 Méthode

Choix de la méthode numérique Plusieurs méthodes ont été proposées au fil des années. Une revue est proposée dans la Ref. [63]. Il y a principalement 3 approches distinctes que voici :

- *Discret Dipole Approximation* (DDA),
- *Finite Difference Time Domain* (FDTD),
- *Boundary Element Method* (BEM)

Dans cette étude nous avons utilisé le programme MNPBEM (*Metallic Nanoparticles Boundary Element Method*). Il s'agit d'une application de la méthode BEM sous forme d'une *toolbox* Matlab. Nous allons présenter succinctement son fondement théorique et son principe de fonctionnement pour permettre la compréhension des développements qui suivront. De rapides présentations de la DDA et de la FDTD sont données en Annexe A.11 p. 219.

MNPBEM est un code Matlab en accès libre (*url* en Ref. [145]) développé par A. Trugler et U. Hoenester. Cette approche est moins générale que la DDA et la FDTD, car elle ne permet de considérer que des structures de permittivité homogène, séparées par des interfaces abruptes. Néanmoins, en ce qui concerne les nanostructures métalliques en milieu diélectrique, la méthode BEM présente un avantage déterminant : les calculs sont effectués uniquement aux interfaces qui séparent les différents matériaux, seules ces interfaces sont donc discrétisées et non l'intégralité du volume, contrairement aux deux autres méthodes.

MNPBEM permet de simuler le comportement optique de nanoparticules plasmoniques dans une gamme de tailles s'étalant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres et pour un rayonnement dans le visible et le proche visible. Le calcul est basé sur la méthode BEM qui a été développée par A.J. Garcia De Abajo et A. Howie ; elle est présentée de façon très détaillée dans [146, 147]. Cette méthode a été éprouvée pour l'étude des propriétés optiques de particules isolées [148], de la spectroscopie exaltée en surface [149] et de la spectroscopie en perte d'énergie d'électron (EELS pour *electron energy loss spectroscopy*) [150].

Principe de fonctionnement de MNPBEM La paramétrisation du calcul consiste à discrétiser les interfaces qui séparent les matériaux, Fig. II.10 (à gauche), c'est-à-dire :

- la forme de la particule (sphère, cube, disque, *etc*),
- la forme des facettes élémentaires planes (triangles ou quadrilatères),
- le nombre de facettes.

Des fonctions permettant de construire directement les maillages de surface sont disponibles. Des exemples sont donnés en Fig. II.10 (à gauche).

La deuxième étape consiste à définir les permittivités des différents matériaux, Fig. II.10 (à droite) : on peut utiliser des données tabulées ou un modèle. En l'occurrence, nous pouvons employer l'un des modèles de Drude présentés précédemment. On paramètre également les caractéristiques de l'irradiation :

- direction de polarisation,
- direction de propagation,

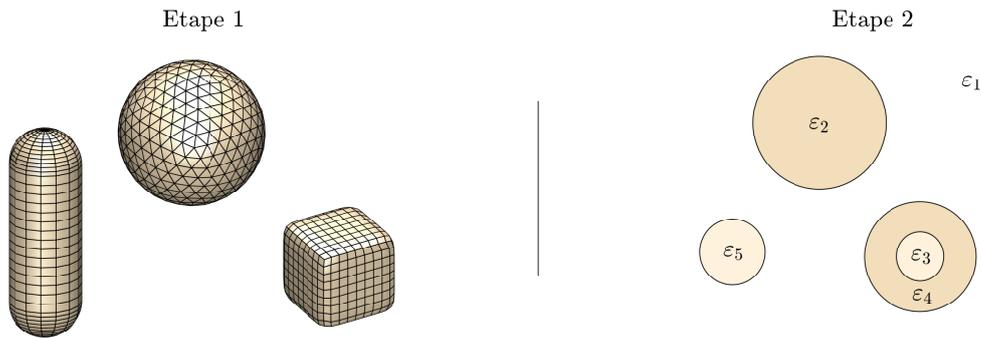


FIGURE II.10 – Démarche pour l'initialisation d'un calcul MNPBEM.

- longueur d'onde du rayonnement incident.

Le calcul des observables repose sur la résolution des équations de Maxwell sous forme intégrale à l'aide des fonctions de Green. Deux approches sont implémentées : l'une est basée sur les équations statiques et fait intervenir le potentiel scalaire V ; l'autre est basée sur les équations dynamiques et fait intervenir le potentiel scalaire V et le potentiel vecteur \mathbf{A} . La méthode est très bien résumée dans l'article [63] et le formalisme complet sera trouvé dans [146, 147].

Les derniers paramètres importants concernent le choix des options du calcul. En particulier, le choix de l'une ou l'autre de ces méthodes (équations statiques ou dynamiques), respectivement appelées « stat » et « ret ». Pour la majorité des études, les autres options peuvent être laissées dans le mode standard proposé par les auteurs, le détail sera trouvé dans les références précédentes. L'initialisation est alors terminée.

Le calcul BEM consiste d'abord à déterminer la densité de charge aux interfaces. Des exemples de densités de charge calculées grâce à MNPBEM sont présentés sur la Fig. II.11. À droite, on constate l'importance des excitations multipolaires pour de grosses nanoparticules (ici un mode quadripolaire est clairement visible) en cohérence avec la Fig. II.5. Lorsque les charges de surface sont connues, le potentiel scalaire V et le potentiel vecteur \mathbf{A} et les champs électriques peuvent ensuite être calculés en un point ou un ensemble de points choisis. Il est également possible d'en déduire les sections efficaces optiques et le diagramme de diffusion.

Un exemple de code simple pour le calcul de section efficaces est donné en Annexe A.12 p. 220.

Etape 3



FIGURE II.11 – Exemples de densités de charge surfacique calculées grâce à MNPBEM et illustration des excitations dipolaire et quadripolaire (cf Fig. II.5). Nanoparticules d’argent, $\epsilon_m = 1$, calcul effectué en mode dynamique « ret », propagation verticale vers le haut du champ.

Illustration : Effet de forme Bien que nous ne nous soyons intéressés qu’à des nano-objets sphériques, il est indispensable de préciser que la géométrie de l’objet influe considérablement sur son comportement optique. Sur le plan théorique, c’est d’ailleurs l’une des principales difficultés qui complexifie la généralisation des modèles analytiques. Nous étudierons ici brièvement les « effets de forme », ce qui nous permettra d’illustrer plus avant l’étendue du champ descriptif de MNPBEM. Nous n’entrerons pas dans plus de détails étant donné que les particules de formes complexes ne nous concernent pas directement.

Sur la Fig. II.12 (à gauche), nous représentons les sections efficaces d’absorption de nano-objets d’argent de différentes formes, dans l’air. Nous avons choisi les dimensions des objets de telle sorte que leurs volumes soient équivalents.¹³

On constate que la forme induit un décalage de la LSPR pouvant aller jusqu’à 70 nm ici, mais parfois 100 à 150 nm, notamment lorsque l’on s’intéresse à des objets plus fins (par exemple un disque ou un pavé à base triangulaire présentant un rapport d’aspect élevé).

Les effets de forme engendrent également l’apparition de nouveaux modes. Le cas du cube est le plus évocateur (flèches bleues) : on obtient un pic principal (mode dipolaire) et deux modes secondaires de plus haute énergie. À ce sujet on retrouve approximativement les mêmes excitations que celles estimées en DDA par Sosa et coll. [151].¹⁴ On observe également plusieurs modes pour le triangle. En outre, la présence de point anguleux à la surface de ces objets favorise l’accumulation de charges dans ces régions, on parle d’*effet de pointe*, cela favorise l’apparition de modes multipolaires.

13. Une approche quantitative nécessiterait une étude fine du maillage utilisé pour discrétiser les surfaces des objets car des problèmes numériques apparaissent lorsque les géométries sont abruptes (par exemple les arêtes d’un cube ou les points anguleux d’un disque), [145]. D’autres formes et de plus amples détails pourront être trouvés dans les références citées. Tout particulièrement, les articles de référence de Kelly et coll. [59] et celui du groupe de Del Fatti et Vallée [60].

14. Etude de nanocubes d’argent de 50 nm de côté par DDSCAT.

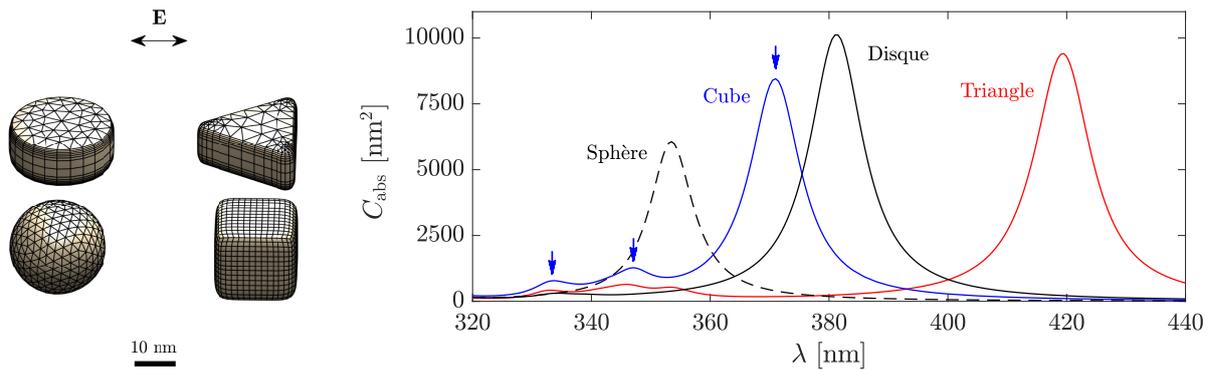


FIGURE II.12 – Illustration de l'effet de forme sur les sections efficaces d'absorption pour des objets d'une trentaine de nanomètres. Particules d'argent dont la permittivité est décrite grâce au modèle de Drude étendu - Eqs. (I.13), sans confinement, $\varepsilon_m = 1$. Le rayonnement incident est polarisé horizontalement dans le plan de la figure. Les simulations sont effectuées en mode quasi-statique.

Sur la Fig. II.13, nous représentons les cartographies du champ induit par ces mêmes systèmes. En observant les lignes de champ (les flèches bleues indiquent la direction du champ induit dans le plan), on constate qu'à grande distance de l'objet, on retrouve globalement la réponse d'un dipôle. En revanche, l'évolution spatiale au voisinage de l'objet varie énormément d'un système à l'autre. Les effets de pointes sont clairement visibles pour le triangle. Notons que les régions où le champ induit est concentré sont appelées « points chauds » (*hot spots*), qui seront au centre de notre intérêt lors de l'étude de la génération d'électrons chauds.

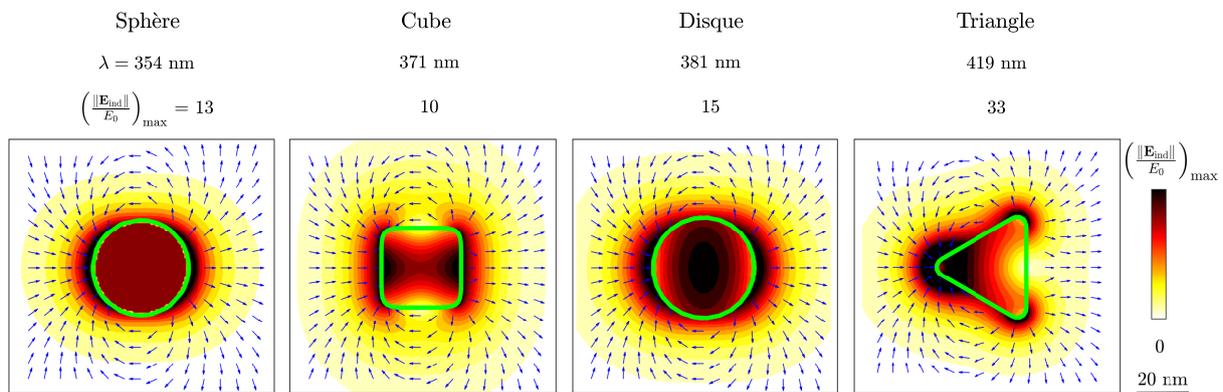


FIGURE II.13 – Cartographie du champ induit par des nano-objets de différentes formes. Les calculs sont effectués à la longueur d'onde de résonance dans le plan médian des objets. Les flèches bleues correspondent à la direction du champ. Les caractéristiques des systèmes et du champ, les paramètres numériques et la méthode de calcul sont identiques à ceux de la Fig. II.12 précédente. Les calculs sont effectués à la résonance de chacun des systèmes (pic principal de la Fig. II.12).

MNPBEM permet aussi de résoudre des systèmes types cœur-coquille (*cf* Fig. II.10 à droite). Certes de façon abrupte et très approchée, mais cela permet éventuellement de modéliser des gradients de permittivité, comme proposé dans [87] pour l'étude de petites

nanoparticules. Ce type de modélisation pourrait tout à fait être effectué par MNPBEM. Grâce à cela, il est également possible d'étudier l'influence d'une enveloppe de ligand dès lors que celle-ci n'est pas trop fine (épaisseur $\gtrsim 0.5$ nm, [145]). Enfin, MNPBEM permet également d'étudier des systèmes en strates tels que des nanoparticules supportées ou intégrées dans des multicouches (tutoriel dans [152]) et des cartographies EELS (tutoriel dans [153]).

Cette illustration des effets de forme clôt notre présentation du code MNPBEM et nous allons maintenant nous concentrer sur des systèmes contenant exclusivement des nanoparticules sphériques.

II.2.2 Comparaison au calcul analytique et optimisation

Une étape importante de notre étude a été la comparaison des simulations numériques aux modèles analytiques dans le cas simple de la sphère isolée. Nous résumons cette étape de validation qui nous a permis d'obtenir les paramètres optimaux pour les simulations numériques.

Le choix des paramètres numériques consiste en fait à choisir la géométrie des facettes élémentaires et la finesse de discrétisation des interfaces, c'est-à-dire le nombre de facettes que nous noterons N_v (« v » pour *vertices*). La Fig. II.14 à gauche présente les différentes géométries de facettes ; sur celle de droite, des maillages plus ou moins fins. Pour les pavages triangulaires, le nombre de facettes n'est pas arbitraire, il faut choisir parmi une vingtaine de maillages préconstruits (32 facettes, 60 facettes, 144, 169, ..., jusqu'à 1444).



FIGURE II.14 – Illustration de la discrétisation des interfaces sous MNPBEM. À gauche, les différentes formes de facettes possibles. À droite, des pavages plus ou moins fins. Tout cela est paramétrable assez simplement sous MNPBEM.

Évidemment, plus le nombre de facettes N_v est élevé, plus le coût du calcul est important. Selon les auteurs du code [63], le temps de calcul par CPU est de l'ordre de N_v^2 . C'est un ordre de grandeur que nous avons effectivement constaté et notamment des

assemblées impliquant des N_v (totaux) très élevés. En outre, pour une configuration de système donnée, le temps de calcul varie selon les options de calculs choisies. Par exemple, nous avons constaté un facteur 10 entre les temps de calcul pour des simulations en mode quasi-statique (« stat ») et dynamique (« ret »).

Les deux paragraphes suivants présentent l'étape d'optimisation du nombre de facettes en fonction de la grandeur calculée et du système considéré.

Simulation des sections efficaces optiques Les résultats sont récapitulés sur la Fig. II.15. Nous nous intéressons à une particule isolée et nous comparons à chaque fois l'analytique dans l'approximation quasi-statique et le numérique avec l'option « stat » lorsque N_v augmente (les deux approches sont supposées donner des résultats identiques). À gauche, l'écart absolu en position du pic entre numérique et analytique est représenté (longueur d'onde de résonance λ^r). Au centre, l'écart relatif en amplitude du pic d'absorption (Q_{abs}^r) est représenté. À droite, on donne un exemple de comparaison de spectres d'absorption. L'un grâce à MNPBEM (cercles) utilisant 400 facettes, l'autre grâce à l'Eq. (II.6a) (courbe continue).

En ce qui concerne la position de la résonance, elle est très bien décrite même avec un maillage grossier (32 facettes). La convergence est acquise à 0.1 nm près dès 225 facettes.

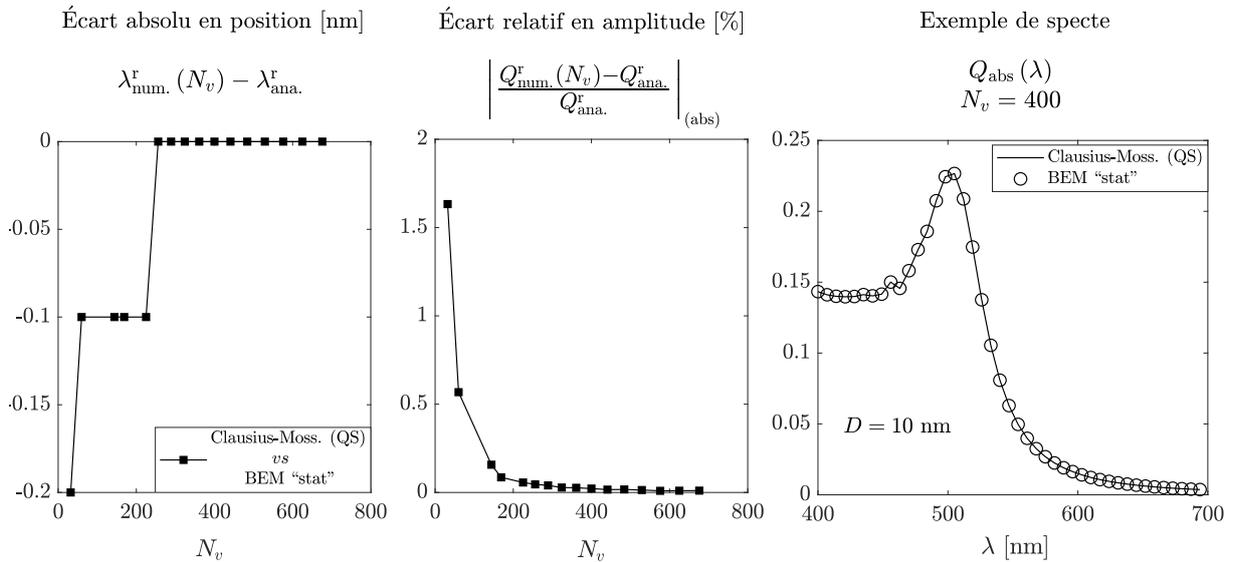


FIGURE II.15 – Convergence du calcul des sections efficaces d'absorption en fonction du nombre de facettes utilisé. Comparaison entre l'approche analytique quasi-statique Eq. (II.6a) et les simulations numériques en mode « stat ». La permittivité est décrite grâce au modèle de Drude étendu Eq. (I.13) avec confinement Eq. (II.23). Pour cet exemple, nous utilisons des facettes triangulaires, cf Fig. II.14. Nanoparticules d'or, $D = 10$ nm, $\varepsilon_m = 1$, $A = 0.7$.

Pour l'amplitude de la résonance, l'écart est faible même avec un maillage grossier (2.5%). La convergence est acquise à 1% près à partir de 60 facettes.

La convergence de l'approche numérique est présentée pour des particules d'or, mais les conclusions sont similaires pour l'argent. De plus, ces résultats restent valables quels que soient le diamètre et la nature de la matrice diélectrique (vérifié dans la gamme $D = 5$ à 200 nm et $\varepsilon_m = 1$ à 5). Nous avons utilisé un pavage de facettes triangulaires, pour les autres types de pavages la convergence est légèrement plus lente mais les conclusions sont identiques : nous retiendrons donc un pavage de facettes triangulaires.

D'autre part, les comparaisons analytique/numérique ont été présentées dans l'approximation quasi-statique, mais nous avons également comparé l'approche de Mie avec le mode « ret » de MNPBEM : les résultats sont similaires. En ce qui concerne la sphère isolée, MNPBEM concorde avec la théorie de Mie de façon excellente (erreur relative $< 1\%$ sur tout le spectre). Rappelons que BEM est une approche basée sur les fonctions de Green et la discrétisation des équations intégrales de Maxwell, tandis que l'approche de Mie se fonde sur un développement en harmoniques sphériques et les équations locales de Maxwell.

De façon générale, lorsqu'il s'agit de modéliser une seule particule, nous utilisons 400 facettes comme suggéré dans [63] (pour une seule particule, le temps de calcul est alors de quelques secondes). Mais pour des systèmes en interaction (par exemple un dimère), il est nécessaire de refaire les études de convergence à cause de l'augmentation locale du champ.

Simulations du champ et du potentiel électriques induits Les simulations numériques du potentiel nous seront utiles lorsque nous étudierons le couplage induit par le potentiel entre les orbitales électroniques et, tout particulièrement, le couplage entre les orbitales électroniques et le champ au voisinage de la surface (*cf* Chap. IV). Nous avons donc cherché à comprendre et limiter les erreurs que nous avons constatées.

À grande distance de l'objet (potentiel lointain), une étude détaillée nous a permis de confirmer que, dès $N_v \geq 60$, la précision du calcul numérique est satisfaisante à grande distance de l'objet. Quantitativement, nous avons constaté que l'erreur relative maximale sur le module du potentiel est toujours inférieure à 3% lorsque $r > D$ et inférieure à 2% lorsque $r > 5D$. Pour 400 facettes, l'erreur est inférieure à 0.5% dès $r > D$.¹⁵ Nous ne rapporterons pas plus de détails à ce sujet.

En revanche, le voisinage de l'interface est une région qui pose problème. Cette problématique a donné lieu à une étude poussée. Le détail n'étant pas nécessaire à la com-

15. On rappelle que D est le diamètre de la particule.

préhension globale de notre propos, le sujet est traité dans l'Annexe A.13 p. 221. Dans cette Annexe nous illustrons la problématique rencontrée, nous expliquons son origine et nous proposons et validons une solution. En bref, la solution proposée consiste à effectuer plusieurs simulations du potentiel induit, en changeant à chaque fois l'orientation du maillage. Le nombre de rotations effectuées est noté N_{rot} , on calcule ensuite une moyenne sur l'ensemble des résultats. Cela permet de « lisser » les irrégularités observées (voir éventuellement Fig.-A.6 p. 223) et d'atteindre une convergence lorsque N_v est suffisamment grand. En ce qui concerne la méthode de validation, nous étudions la convergence du calcul en fonction du nombre de facette, et nous constatons que les résultats sont nettement plus précis à mesure que N_{rot} augmente.

Paramètres de simulation retenus Le Tab II.1 résume les erreurs sur les différentes observables qui ont été étudiées au cours de la thèse. En général, pour les simulations numériques du potentiel, nous utiliserons un maillage contenant 400 facettes et une moyenne sur 20 simulations, ce qui permet d'atteindre une erreur maximale $< 4\%$ tout en minimisant le coût du calcul.

| Grandeur | Écart num./ana. | Région | $N_v = 60$ | $N_v = 400$ | $N_v = 400$ $N_{\text{rot}} = 20$ |
|--------------------|-----------------|--|------------|-------------|--------------------------------------|
| λ^r | absolu | * | 0.1 nm | < 0.1 nm | * |
| Q_{abs}^r | relatif | * | 0.6 % | < 0.1 % | * |
| V_{ind} | relatif max. | lointaine $r > 5D$ | 2 % | < 0.5 % | * |
| | relatif max. | éloignée $D/2 + 1$ nm | 10 % | < 2 % | * |
| | relatif max. | proche $0 < r < D/2 + 1$ nm | 30 % | 30 % | 3.4 % |
| | relatif moy. | proche $0 < r < D/2 + 1$ nm | 5 % | 4.5 % | < 0.5 % |
| | relatif moy. | interne $0 < r < D/2 - 1$ nm | 10 % | < 1 % | * |

TABLEAU II.1 – Récapitulatif du nombre de facettes nécessaires en fonction de la grandeur calculée, de la région d'intérêt et de la précision souhaitée. Nous donnerons un sens aux valeurs frontières « $D/2 \pm 1$ nm » au moment opportun. (*) signifie *sans objet* ou *inutile*.

Nous achevons ici notre étude d'optimisation et de validation dans le cas simple de la sphère. Les paramètres optimaux nous serviront de référence pour la mise en place des simulations de systèmes plus complexes. Le dimère de nanoparticules a constitué notre première application.

II.2.3 Comportement optique d'un dimère

Le dimère de nanoparticules sphériques est le système nanostructuré « en interaction » le plus simple possible, c'est un candidat idéal pour une étude théorique. Une littérature assez riche en études théoriques [154–160] et expérimentales [5, 161] décrit une forte dépendance du comportement optique avec les interactions interparticules. Le champ proche induit par une particule a la capacité d'interagir avec celui induit par la particule adjacente ; il en résulte un couplage entre les deux plasmons. Ici, nous souhaitons illustrer et décrire ce phénomène.

Nous serons relativement brefs puisque le comportement est déjà bien compris. À ce sujet, la Ref. [158] est un bon support pour aborder la physique du phénomène et la Ref. [5] est une revue riche sur le sujet. Nous nous intéresserons au cas d'une polarisation parallèle à l'axe du dimère (cela maximise les interactions).

Les principaux intérêts de cette étude sont :

1. À notre connaissance, les études en simulation numérique de dimères sont majoritairement effectuées en DDA (ou une de ses dérivées). Nous l'effectuons grâce à MNPBEM, moins coûteux en temps de calcul. Les résultats que nous obtenons sont concordants.
2. L'étude de ce système « en interaction » élémentaire servira de base à l'étude d'assemblées de nanoparticules au Chap. III.
3. La description fine du potentiel induit nous sera utile lors de l'étude sur l'influence des interactions sur la génération d'électrons chauds au Chap. V.

Paramètres de modélisation Pour ces simulations, la permittivité du métal sera décrite grâce au modèle de Drude étendu - Eqs. (I.13), avec confinement - Eq. (II.23) avec $A = 0.7$, basé sur les résultats expérimentaux de [92] et [93] respectivement pour l'or et l'argent et les paramètres d'ajustement du Tab. I.3. On fixe $\varepsilon_m = 1$. Les simulations numériques sous MNPBEM sont effectuées en utilisant l'option « stat ». Il nous reste plusieurs paramètres libres à étudier :

- la nature du métal (or ou argent ici),
- la taille des particules,
- la distance interparticule (bord à bord), que nous noterons d ,
- la polarisation du rayonnement incident.

Notons que les simulations sous MNPBEM ne sont fiables que pour des distances interparticules supérieures à 1 nm (bord à bord). Pour des distances plus faibles, l'importance des courants tunnel ne permet pas d'utiliser l'approche exclusivement classique de BEM

[159]. On sait de plus que des phénomènes non linéaires peuvent apparaître même à basse intensité [159].

Pour mener cette étude, il est nécessaire de recommencer l'étude de convergence en fonction du nombre de facettes. La méthode est similaire à celle présentée pour une particule isolée. Cette étude est renvoyée à l'Annexe A.14 p.225 : dans la limite $d \geq 1$ nm. Les paramètres numériques requis pour une simulation de la section efficace d'absorption sont similaires à ceux obtenus pour le potentiel induit dans la région « éloignée », cf Tab. II.1. Pour modéliser les sections efficaces d'un dimère, il est, en effet, nécessaire de considérer 400 facettes (sans effectuer de rotations). Cette nouvelle contrainte s'explique par l'importance de la répartition des charges surfaciques à proximité du gap interparticule.

Efficacité d'absorption en polarisation parallèle La Fig. II.16 présente les spectres d'absorption que l'on obtient pour des dimères d'argent ou d'or en fonction de la distance interparticule. Ici des nanoparticules de 5 nm de diamètre sont considérées. On constate tout d'abord que pour $d \gg D$, on retrouve le cas d'une nanoparticule isolée (ici pour $d \geq 2D$).

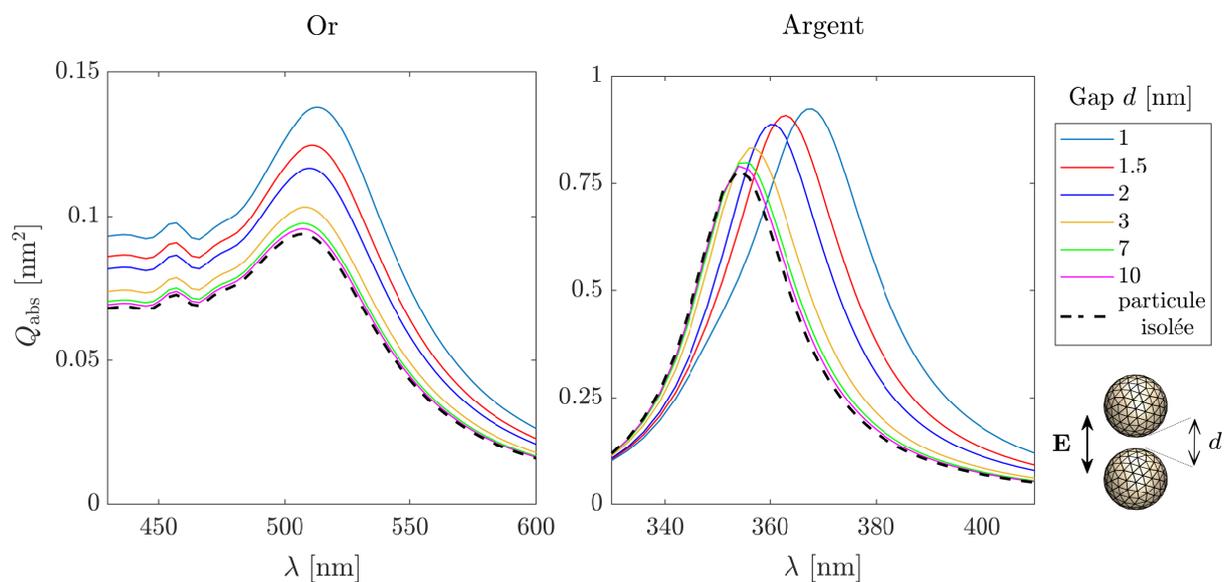


FIGURE II.16 – Évolution des efficacités d'absorption de dimères d'or et d'argent en fonction de la distance interparticule. Pour cet exemple, $D = 5$ nm, $d = 1$ nm, polarisation transverse, $\varepsilon_m = 1$.

En ce qui concerne l'effet des interactions, le couplage engendre une augmentation de l'amplitude de la résonance et un décalage vers le rouge.¹⁶ L'augmentation de l'amplitude

16. Une analogie avec la mécanique est le cas du ressort équivalent associé à deux ressorts identiques montés en série. Puisque la constante de raideur du ressort équivalent est la somme de celles des ressorts, la fréquence de résonance équivalente diminue.

de la résonance est plus marquée pour l'or : au couplage s'ajoute à nouveau un léger décalage vers le rouge qui éloigne le mode excité des transitions interbandes et amplifie la résonance. Le décalage est plus marqué pour l'argent traduisant un couplage plus important, découlant d'une LSPR plus marquée pour les particules d'argent.

De façon plus quantitative, la Fig. II.17 présente les décalages de la résonance par rapport à une particule isolée. En ce qui concerne la position, on retrouve une évolution non linéaire. Jain et coll. ont proposé un modèle phénoménologique (« *plasmon ruler equation* ») basé sur de nombreuses comparaisons à l'expérience, il s'écrit :

$$\lambda_{(\text{dimère})}^r(d) \simeq \lambda_{(0)}^r \left[1 + c_0 \exp\left(-\frac{d/D}{\Lambda}\right) \right], \quad (\text{II.24})$$

où c_0 et Λ sont des paramètres qui dépendent du matériau et de la matrice [161]. On retrouve cette décroissance exponentielle avec MNPBEM.¹⁷

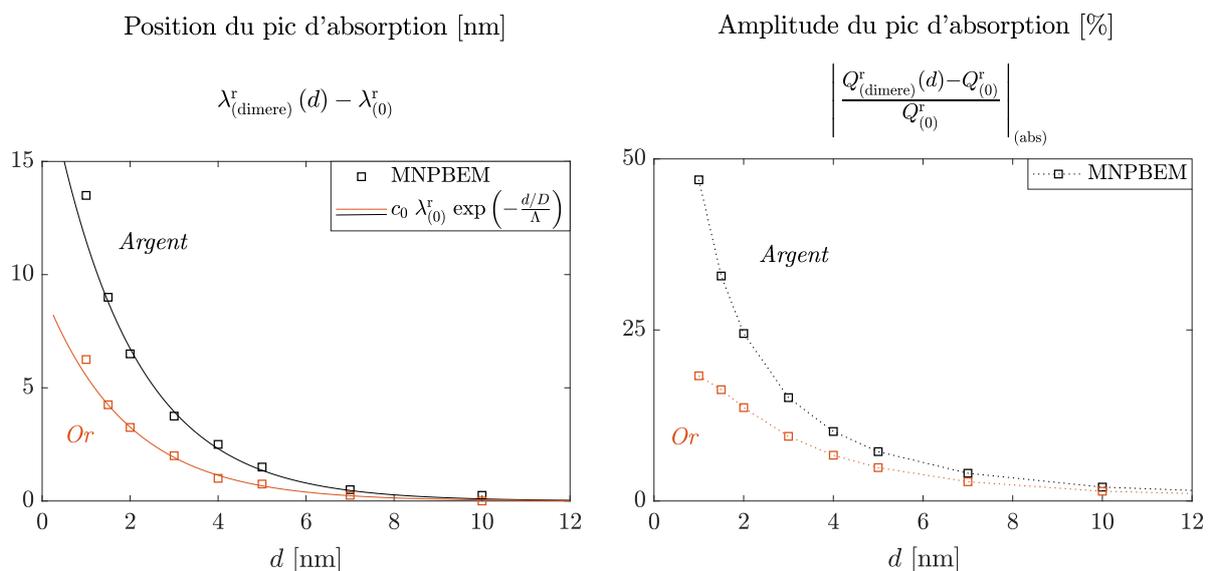


FIGURE II.17 – Complément d'information sur l'efficacité d'absorption d'un dimère. À gauche, décalage en position de la LSPR par rapport à une nanoparticule isolée. Les courbes continues correspondent au modèle proposé dans [161] après ajustement, les paramètres (c_0, Λ) obtenus sont $(0.055, 0.37)$ pour l'argent et $(0.018, 0.38)$ pour l'or. À droite, décalage relatif en amplitude par rapport à une nanoparticule isolée (*cf* figure précédente pour plus d'information sur le calcul).

Remarque : lorsque $d/D \ll 1$, nous avons constaté que le modèle de Jain ne fonctionne plus (nous n'avons d'ailleurs pas pris en compte ces points pour effectuer les ajustements).

17. Ce résultat est renseigné car il nous semble intéressant. Il faut cependant le retenir « de façon quantitative ». Cela mériterait une étude approfondie étant donné que Jain et ses collaborateurs étudient des nano-disques. Ces auteurs comparent des calculs en DDA à un jeu de données expérimentales. Ici, on considère des nano-sphères. Pour information, ces auteurs obtiennent $c_0 = 0.18$ (un ordre de grandeur de différence avec nos résultats,) et $\Lambda = 0.23$ (même ordre de grandeur), *cf* légende de la Fig. II.17.

tements qui sont présentés). On observe que lorsque les particules sont très proches, l'influence de la taille de l'objet devient significative : les courbes se séparent (*cf* Fig. II.17, à gauche). Si la dépendance en taille est évidemment associée à une influence de la distance bord à bord, les deux paramètres ne peuvent manifestement plus être résumés par le seul rapport d/D . Cette remarque nous sera utile lorsque nous discuterons la problématique liée aux interactions dans des assemblées.

L'influence de la permittivité de la matrice n'a pas été étudiée, une augmentation de ε_m conduirait très probablement à une augmentation du décalage vers le rouge lorsque d diminue. L'influence des effets de retard n'a pas non plus été étudiée précisément ; il faut s'attendre à un décalage vers le rouge lié aux effets dynamiques intrinsèques relativement au cas quasi-statique, et ce quelle que soit d . Par ailleurs, pour ce système « en interaction », des effets dynamiques *extrinsèques* apparaissent. En première approximation, on peut considérer que ces effets deviennent importants dès lors que la taille *totale* du système ($d + 2D$) dépasse la valeur du diamètre à partir duquel les effets dynamiques *intrinsèques* apparaissent pour une particule isolée ; soit $d + 2D \simeq 20$ nm pour l'argent et $\simeq 40$ nm pour l'or, *cf* Fig. II.6.

Le comportement d'un dimère asymétrique (ou « hétérodimère ») constitué de deux particules de tailles différentes a été étudié. La différence en taille induit une diminution de l'amplitude du pic plasmon et une réduction du décalage vers le rouge en comparaison avec un dimère symétrique (ou « homodimère »). Cela découle du couplage moins efficace entre les deux excitations plasmoniques. Les résultats précis de cette étude sont rassemblés dans un rapport qui est disponible par ailleurs. En outre, on trouvera de plus amples détails dans la Ref. [162], en particulier, une étude concernant des hétérodimères composés de différents métaux nobles. Les considérations relatives à la polarisation du rayonnement incident sont discutées dans l'Annexe A.15 p.227.

En conclusion, en dehors de ce cas particulier de particules très proches relativement à leur taille, la distance bord à bord entre les deux particules (et plus particulièrement le rapport avec le diamètre) est un paramètre pertinent et intéressant pour décrire le comportement optique d'un système en interaction.

Champ électrique induit et phénomène de hot spot Sur la Fig. II.18, nous comparons les champs induits par une nanoparticule isolée et par un dimère en forte interaction ($d = 1$ nm). On s'intéresse ici à des particules d'argent de 5 nm de diamètre. Le champ incident est parallèle à l'axe du dimère. Il est calculé dans le plan médian du système.

Pour la nanoparticule isolée, on retrouve le comportement attendu : le champ est constant dans le métal, il est maximum à la surface de la particule dans la direction

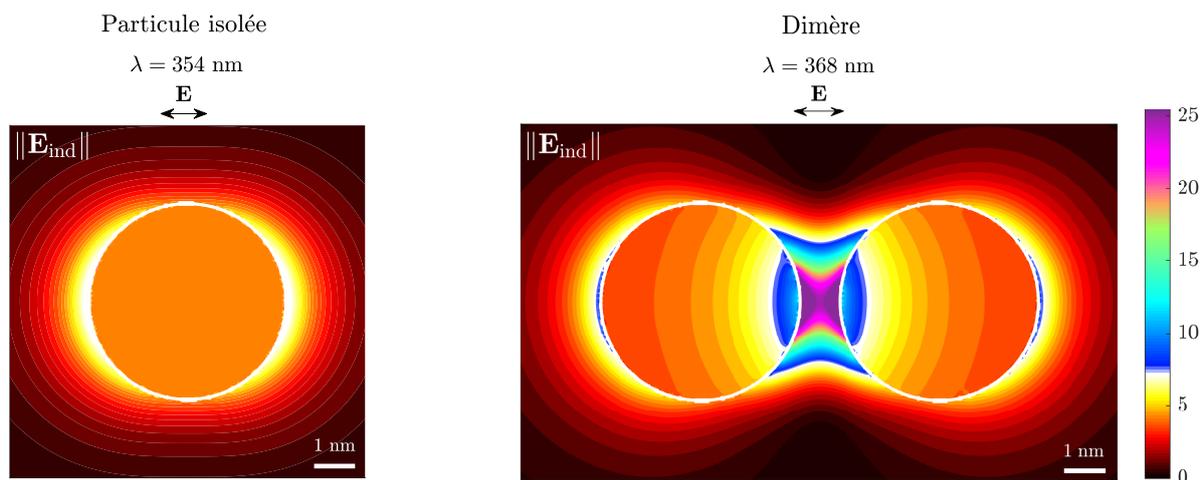


FIGURE II.18 – Évolution de la norme du champ électrique induit (norme au carré) à la résonance d'une nanoparticule isolée et d'un dimère. L'échelle de couleur est normalisée à la norme du champ incident. Particules d'argent dans l'air. La permittivité de l'argent est décrite grâce au modèle de Drude étendu - Eq. (I.13), avec confinement - Eq. (II.23). La modélisation de la permittivité est basée sur les résultats expérimentaux de [93] et les paramètres d'ajustement du Tab. A.1. Pour les deux systèmes $D = 5$ nm et $A = 0.7$. Pour le dimère, la distance bord-à-bord est $d = 1$ nm. Le champ incident est en polarisation parallèle. Les calculs sont effectués dans l'approximation quasi-statique (mode « stat »).

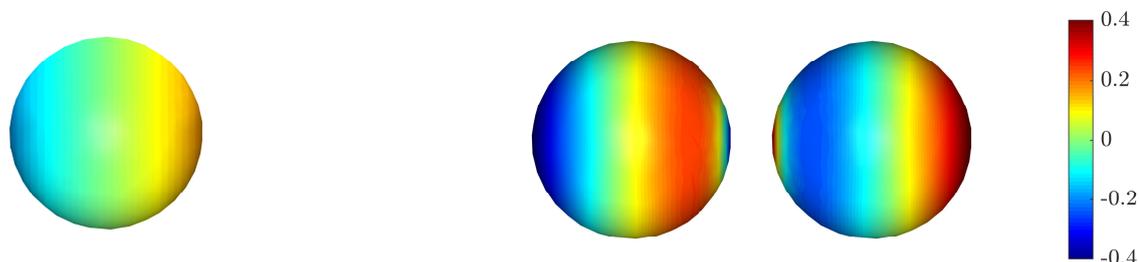


FIGURE II.19 – Évolution de la densité de charge surfacique. Unité arbitraire. Méthode et systèmes identiques à ceux de la Fig. II.18, cf légende associée.

de polarisation. Cette augmentation est liée à l'accumulation des charges dans la direction de polarisation. Les densités de charge surfacique associées à chaque système sont représentées Fig. II.19.

Pour le dimère, les interactions sont à l'origine d'une forte augmentation du champ électrique dans la région interparticule (facteur 4) découlant d'une forte augmentation de la densité de charge dans cette région. Nous l'avons déjà évoqué, une telle région est appelée « point chaud ». On observe également une augmentation importante du champ induit à l'intérieur de la particule et une légère augmentation aux extrémités du dimère. À grande distance, le comportement est identique à celui de deux particules isolées.

Potentiel électrique induit par un dimère La Fig. II.20, compare les potentiels induits pour les mêmes systèmes. Pour la particule isolée, l'allure du potentiel, et notamment les équipotentielles sont bien connues. À grande distance elles rappellent le comportement du dipôle électrostatique. À notre connaissance, si l'évolution du champ électrique dans le cas du dimère et notamment l'apparition du point chaud sont connues, l'évolution du potentiel n'a pas été étudiée. L'ampleur du phénomène est pourtant significativement différente. Pour le dimère, on constate d'une part que l'amplification en termes de potentiel est moindre : ici un facteur 1.25. D'autre part, l'augmentation est plus importante aux extrémités du dimère. Au niveau du gap, on observe localement une légère augmentation du potentiel au voisinage proche de la surface et une diminution à plus grande distance. Nous verrons lors de l'étude du phénomène de génération d'électrons chauds que cette distribution du potentiel a des conséquences non négligeables.

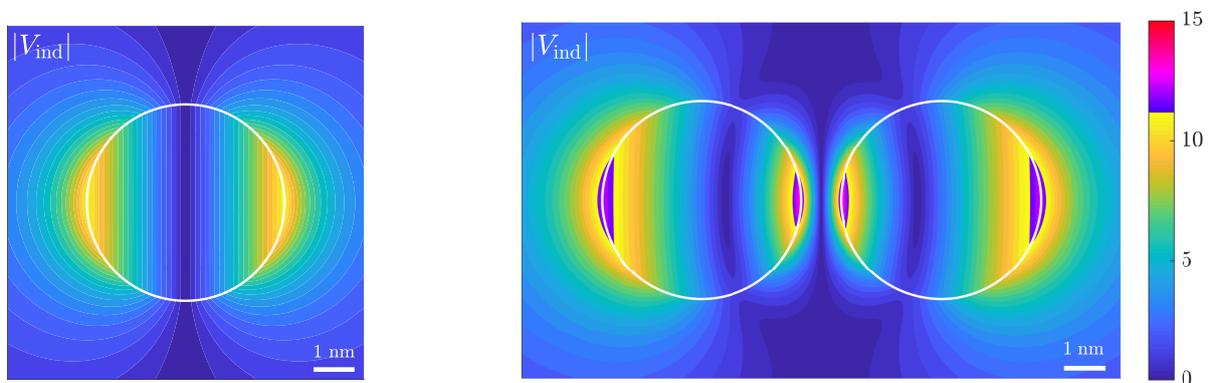


FIGURE II.20 – Évolution du module du potentiel électrique induit. Échelle normalisée à la norme du champ incident. Méthode et systèmes identiques à ceux de la Fig. II.18, cf légende associée.

II.2.4 Récapitulatif de section

Nous avons présenté la méthode de simulation que nous utilisons pour déterminer la réponse optique de systèmes relativement complexes. Il s'agit du code MNPBEM, basé sur l'approche BEM de Garcia de Abajo et Howie. Cette méthode a l'avantage d'être moins coûteuse en temps de calcul que d'autres méthodes (notamment les méthodes DDA et FDTD) puisqu'elle nécessite de ne discrétiser que les interfaces entre les différents matériaux.

Nous avons résumé les résultats de notre étude de validation de ces simulations numériques dans le cas simple de la nanosphère. Nous avons vu que les simulations sont en très bon accord avec les modèles analytiques étudiés. Nous avons déterminé les paramètres numériques et proposé une méthode efficace qui permettent de pallier les problématiques liées aux calculs du champ et du potentiel au voisinage de l'interface.

Enfin, les simulations numériques nous ont permis d'étudier en détail le comportement d'un système élémentaire en interaction : le dimère de nanoparticules. Au cours de cette étude de cas, nous avons retrouvé les principaux effets découlant des interactions décrits par d'autres méthodes. Nous avons vu que les interactions en polarisation parallèle induisent une augmentation significative des efficacités d'absorption et un décalage vers le rouge du pic plasmon suivant une loi exponentielle. À ce sujet, l'importance théorique et pratique du rapport entre les distances caractéristiques du système (d/D) a été soulignée. Pour finir, nous avons présenté le phénomène de point chaud pouvant résulter des interactions interparticules ou des effets de pointes. L'évolution spatiale du champ dans le cas du dimère a également été étudiée, celle du potentiel a été introduite ; elle nous sera utile au Chap. V.

II.3 Conclusion partielle de chapitre

Nous concluons ici notre chapitre concernant la réponse plasmonique de nanostructures élémentaires : de la nanoparticule isolée au dimère. Nous avons identifié plusieurs paramètres prépondérants et quantifié leurs influences relatives :

- la nature chimique du métal,
- la nature chimique de la matrice,
- la taille de l'objet,
- la forme de l'objet,
- les distances caractéristiques entre les objets.

La première section de ce chapitre traitait des modèles exclusivement analytiques. Nous avons introduit les notions de section efficace optique et de champ et potentiel induits. L'ensemble des modélisations a été effectué sur la base de la modélisation de la permittivité diélectrique présentée et paramétrée au chapitre précédent. Nous avons insisté sur l'importance de bien modéliser la permittivité du matériau.

À travers le modèle de Kreibig, nous nous sommes intéressés à la modélisation des effets de taille finie qui engendrent une augmentation significative de l'amortissement plasmon γ_p lorsque la taille de l'objet diminue. Ces effets peuvent être interprétés comme découlant de l'augmentation relative de la diffusion inélastique à la surface en lien avec l'augmentation du rapport surface-volume. Leur portée est prépondérante jusqu'à une trentaine de nanomètres de diamètre et reste perceptible jusqu'à 70 nm de diamètre. Considérés seuls (c'est-à-dire sans effets dynamiques), ils entraînent une nette diminution de l'amplitude du pic plasmon.

Nous avons également accordé une grande importance à la modélisation des effets dynamiques par l'intermédiaire de la théorie de Mie. Considérés seuls (c'est-à-dire sans effets de confinement), les effets dynamiques sont significatifs à partir de 25 nm de diamètre pour l'argent et 50 nm pour l'or dans l'air. Ils engendrent une diminution de la résonance et un décalage vers le rouge du pic plasmon, qualitativement plus marqués pour l'argent.

Nous avons vu que l'approche quasi-statique la plus simple (Clausius-Mossoti) n'est acceptable que dans la gamme 10 – 40 nm de diamètre. Le modèle le plus perfectionné que nous avons présenté est le modèle de Mie intégrant les effets de confinement auxquels nous avons intégré les dépendances spectrales de l'amortissement plasmon et de la contribution des électrons de cœur (ε_∞), préalablement estimés pour le massif grâce au modèle de Drude étendu.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons introduit une méthode de simulation numérique du comportement optique, c'est cette méthode que nous utilisons dans l'ensemble de ce manuscrit. Nous avons validé cette approche en la comparant aux modèles analytiques. L'approche numérique nous a permis d'étudier le comportement optique du dimère. L'étude de ce système élémentaire nous sera utile lors de l'étude du phénomène de génération d'électrons chauds, mais dès à présent, il va nous servir de référence pour l'étude de systèmes en interaction plus complexes et plus proches des systèmes expérimentalement intéressants : les assemblées de nanoparticules.

CHAPITRE III

Assemblées de nanoparticules

Motivation Sur la base des éléments qui ont été rappelés et proposés aux Chaps. I et II, dans celui-ci nous allons nous intéresser à des assemblées de nanoparticules. Expérimentalement, ce sont les systèmes les plus intéressants puisque ce sont ceux que l'on retrouve à l'échelle macroscopique dans le verre de la coupe de Lycurgue que l'on ne présente plus, comme dans les systèmes et procédés en ingénierie. Il est par ailleurs techniquement plus compliqué de faire des mesures sur des systèmes isolés. Dans les domaines du photovoltaïque et de la photocatalyse auxquels nous nous intéressons, les nanostructures utilisées ou envisagées sont des films (agencements 2D), des agrégats, des solutions colloïdales, des multicouches, *etc.* Par ailleurs, l'étude théorique de ce type de système est un sujet d'intérêt. La littérature scientifique à ce sujet ne cesse de s'étoffer et les efforts de recherche nous permettent chaque jour de mieux comprendre la physique à l'échelle nano.

Dans ce chapitre nous rappellerons les principaux modèles qui permettent de décrire le comportement optique d'une assemblée de nano-objets. Nous présenterons ensuite la méthode de simulation numérique que nous avons développée et qui permet de calculer la permittivité effective d'une assemblée dense contenant plusieurs centaines de nanoparticules. Cet outil constitue l'un des principaux accomplissements de notre étude. En outre, dans cette section, les discussions au sujet de la prise en compte des interactions au sein du système auront une place importante. Ce sujet était au cœur de nos motivations initiales, nous y reviendrons à plusieurs reprises.

Nous nous intéresserons à des assemblées dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

- l'assemblée rassemblera des objets dans la gamme de taille 10 à 50 nm
- les objets seront principalement des nanosphères (l'effet de forme sera brièvement évoqué),
- la fraction volumique de métal sera comprise entre 0 et 45%¹,
- différentes organisations spatiales seront discutées et l'organisation cubique simple sera notre référence.

Principaux objectifs du Chapitre III

1. Rappeler les modèles analytiques du comportement optique d'assemblées et les discuter à la lumière des chapitres précédents.
2. Présenter et valider des résultats originaux concernant la position spectrale de la LSPR dans une assemblée dense.
3. Décrire et discuter la prise en compte des interactions par des approches analytiques.
4. Présenter et valider notre méthode de simulation numérique du comportement d'assemblées infinies et denses.
5. Discuter l'habituelle limite de validité des modèles de type milieux effectifs en termes de fraction volumique de métal. Défendre une base interprétative alternative.

La méthode de simulation numérique que nous allons présenter s'intègre de façon plus globale à notre étude. Cette méthode permet en effet de calculer le champ et le potentiel électriques totaux en n'importe quel point d'un système en forte interaction. Nous verrons au Chap. IV que ces grandeurs sont des éléments centraux du modèle de génération d'électrons chauds. Ainsi, nous retrouverons cette approche en tant qu'« outil », un peu plus tard dans ce manuscrit.

Remarque : Ce travail fait l'objet d'un article qui a été rédigé et qui est en cours de publication.²

1. Cette valeur élevée est à comparer à la limite de Kepler-Gauss : la compacité maximale d'un empilement de sphère dure est de $\pi/\sqrt{12} \simeq 74\%$. Elle est atteinte pour les arrangements cubique-face-centré et hexagonal-compact.

2. Ref. : *Beyond the Maxwell Garnett model for interacting plasmonic nanoparticles : an analytical and numerical study*, M. S. Maurice, N. Barros, H. Kachkachi.

III.1 Approches analytiques

Au début du XXe siècle, James Clerk Maxwell Garnett a établi la relation des mélanges qui porte son nom. Dans deux articles consécutifs [64, 65], l'auteur pose les bases d'un formalisme qui permet d'étudier analytiquement le comportement optique d'un matériau composite *a priori* complexe. Dans cette section, nous présenterons d'abord les grandes lignes de ce formalisme. Nous nous arrêterons brièvement sur une méthode de dérivation de l'équation la plus générale. Ce faisant, nous soulignerons les principales approximations et poserons les bases des discussions qui suivront. Puis, sous la forme d'une « boîte à outils », une revue rapide des principaux raffinements et extensions qui ont été apportés au formalisme initial sera effectuée. Nous conclurons cette partie, largement analytique, en discutant des résultats originaux concernant la position spectrale de la LSPR d'un matériau composite dense.

III.1.1 Relation de Maxwell Garnett

Principe des approches de type milieu effectif Nous avons vu en Sec. I.1.1.2 que, dans un matériau linéaire homogène et isotrope, \mathbf{D} est parallèle à \mathbf{E} - Eq. (I.4). Ainsi dans une matrice « nue » de permittivité ε_m , en chaque point \mathbf{r} , nous pouvons écrire :

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \varepsilon_m \mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (\text{III.1})$$

En ajoutant des nanoparticules à cette matrice, on crée un matériau composite aux propriétés nouvelles. Du point de vue microscopique, le matériau ainsi constitué est hétérogène. Les caractéristiques remarquables des nanoparticules plasmoniques (et notamment l'importante résonance des sections efficaces optiques) sont telles que, même intégrées en très petites quantités, les densités de charge et les champs électriques induits sous irradiation varient fortement et l'équation précédente n'est plus valable. Le problème résultant est complexe, voire impossible à appréhender de façon générale. Pour ce faire, il faudrait être en mesure de tenir compte de la très forte dépendance aux caractéristiques microscopiques du système.

L'approche dite du *milieu effectif* consiste à aborder le problème d'un point de vue macroscopique en considérant qu'à grande échelle le matériau est globalement homogène. L'idée générale de cette approche - dite « d'homogénéisation », est illustrée sur la Fig. III.1. Du point de vue de la physique, cette idée est très simple : sur le principe, il suffit d'introduire un tenseur de permittivité effective $\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{eff}}$ qui traduit l'homogénéité macroscopique apparente du matériau et qui permet de réécrire la relation de colinéarité précédente comme suit :

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{eff}} \mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (\text{III.2})$$

Le problème se « résume » alors à déterminer l'expression de ce tenseur ; il sera au cœur de notre propos jusqu'à la fin de ce chapitre.



FIGURE III.1 – Représentation schématique de l'idée d'homogénéisation des approches de type milieu effectif.

Formalisme général du modèle de Maxwell Garnett En partant de la matrice nue - Eq. (III.1) - et en introduisant des particules dans le matériau, on peut considérer qu'une polarisation additionnelle s'ajoute au champ électrique :

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \varepsilon_m \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{P}(\mathbf{r}). \quad (\text{III.3})$$

En effet, nous avons vu qu'en réaction au champ incident les nanoparticules induisent à leur tour un champ électrique. La première hypothèse consiste à supposer que cette réaction peut être décrite comme celle d'une distribution de moments dipolaires par unité de volume, notée \mathbf{P} . Cela revient à considérer que - à l'échelle macroscopique - cette polarisation s'ajoute à la polarisation intrinsèque de la matrice diélectrique.

La seconde hypothèse est celle qui est usuellement employée dans les approches de type champ-moyen, on suppose que les deux équations précédentes sont valables « en moyenne », c'est-à-dire :

$$\overline{\mathbf{D}} = \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{eff}} \overline{\mathbf{E}} \quad (\text{III.4})$$

et

$$\overline{\mathbf{D}} = \varepsilon_m \overline{\mathbf{E}} + \overline{\mathbf{P}}. \quad (\text{III.5})$$

La suite du développement consiste à exprimer la polarisation moyenne $\overline{\mathbf{P}}$ en fonction du champ incident moyen $\overline{\mathbf{E}}$ pour permettre une identification de ces deux équations et finalement extraire une expression pour $\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{eff}}$. La polarisation moyenne par unité de volume s'écrit :

$$\overline{\mathbf{P}} = n_0 \alpha \overline{\mathbf{E}}_{\text{tot}}, \quad (\text{III.6})$$

où n_0 est le nombre de particules par unité de volume. Chaque particule est ici décrite par un dipôle de polarisabilité α , qu'il conviendra de modéliser. $\bar{\mathbf{E}}_{\text{tot}}$ est le champ total moyen, somme du champ incident (extérieur) et du champ de dépolariation (induit). On peut montrer qu'il s'écrit³ :

$$\bar{\mathbf{E}}_{\text{tot}} = \bar{\mathbf{E}} + \frac{1}{\varepsilon_m} \mathcal{L} \bar{\mathbf{P}}, \quad (\text{III.7})$$

où \mathcal{L} est le tenseur de dépolariation. Dans la base cartésienne, en notant $\mathcal{L}_{\alpha\beta}$ ses composantes, la projection dans la direction α de cette équation s'écrit :

$$\bar{E}_{\text{tot}}^\alpha = \bar{E}^\alpha + \frac{1}{\varepsilon_m} \sum_{\beta=1}^3 \mathcal{L}_{\alpha\beta} \bar{P}^\beta. \quad (\text{III.8})$$

Soit, en substituant l'Eq. (III.6),

$$\bar{E}_{\text{tot}}^\alpha = \bar{E}^\alpha + \frac{n_0 \alpha}{\varepsilon_m} \sum_{\beta=1}^3 \mathcal{L}_{\alpha\beta} \bar{E}_{\text{tot}}^\beta, \quad (\text{III.9})$$

où $\bar{\mathbf{P}}$ n'apparaît plus. Cela conduit à :

$$\left(\delta^{\alpha\beta} - \frac{n_0 \alpha}{\varepsilon_m} \sum_{\beta=1}^3 \mathcal{L}_{\alpha\beta} \right) \bar{E}_{\text{tot}}^\beta = \bar{E}^\alpha, \quad (\text{III.10})$$

ou sous forme matricielle :

$$\bar{\mathbf{E}}_{\text{tot}} = \left(\mathbf{1}_3 - \frac{n_0 \alpha}{\varepsilon_m} \mathcal{L} \right)^{-1} \bar{\mathbf{E}}, \quad (\text{III.11})$$

avec $\mathbf{1}_3$, la matrice identité. Enfin, en combinant cette relation aux Eqs. (III.4) à (III.6), on constate que $\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{eff}}$ vérifie

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{eff}} \bar{\mathbf{E}} = \left[\varepsilon_m \mathbf{1}_3 + n_0 \alpha \left(\mathbf{1}_3 - \frac{n_0 \alpha}{\varepsilon_m} \mathcal{L} \right)^{-1} \right] \bar{\mathbf{E}}, \quad (\text{III.12})$$

soit

Modèle de Maxwell Garnett (général)

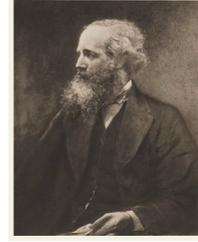
$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{eff}} = \varepsilon_m \mathbf{1}_3 + n_0 \alpha \left(\mathbf{1}_3 - \frac{n_0 \alpha}{\varepsilon_m} \mathcal{L} \right)^{-1}. \quad (\text{III.13})$$

À notre connaissance, cette expression est la forme la plus générale du modèle de Maxwell Garnett.

3. On trouvera les détails de la démonstration concernant le tenseur de dépolariation dans le livre de Van Bladel, Ref. [119]-Chap. 3.

Digression généalogique James Clerk Maxwell (ci-contre en haut), est le père des équations unificatrices de l'électrodynamique classique. Devenu célèbre pour avoir proposé une interprétation de la lumière en tant que phénomène électromagnétique, il est notamment l'auteur du livre *An Elementary Treatise on Electricity* (1881) édité et publié à titre posthume par un certain « Garnett ». Cet éditeur s'appelait en fait William Garnett (1850-1932). Il était professeur de physique et père de ...James Clerk Maxwell Garnett (ci-contre en bas). Né un an après la mort de Maxwell, ce dernier est le troisième physicien de cette anecdote de transition, c'est également le troisième « père » puisqu'il est à l'origine de la relation qui nous intéresse.

Contrairement à ce qu'il est possible d'imaginer, cette relation n'a pas été établie par Maxwell (le fameux) & Garnett (un illustre inconnu), mais par un seul homme dans les Refs. [64, 65] qui est passé à la postérité sous le pseudonyme de Maxwell Garnett.



James Clerk
MAXWELL
(1831-1879)



James Clerk Maxwell
GARNETT
(1880-1958)

Assemblée de sphères monodisperse L'Annexe A.16 (dont le sujet sera introduit plus tard) présente une expression générale du tenseur \mathcal{L} mais, dans le cas simple d'éléments diffusants sphériques modélisés par des dipôles, on montre que \mathcal{L} s'écrit simplement $\mathcal{L} = \frac{1}{3}\mathbb{1}_3$. L'équation générale donnée en (III.13) indique que la permittivité effective est isotrope $\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{\text{eff}}\mathbb{1}_3$ et

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_m + \frac{n_0\alpha}{1 - \frac{n_0\alpha}{3\epsilon_m}}. \quad (\text{III.14})$$

Cette relation correspond à l'expression générale de la relation de Maxwell Garnett dans le cas spécifique d'une assemblée de sphères monodisperse. Pour finir, dans l'approximation quasi-statique, il est possible d'utiliser le modèle de Clausius-Mossotti - Eq. (II.2) - pour la polarisabilité. Ici le paramètre de taille D disparaît du calcul. On obtient alors l'une des deux expressions suivantes :

Modèle de Maxwell Garnett (assemblée de sphères monodisperse)

$$\epsilon_{\text{eff}}(\phi_v, \omega) = \epsilon_m \left[1 + \frac{3\phi_v\beta(\omega)}{1 - \phi_v\beta(\omega)} \right], \quad (\text{III.15a})$$

$$= \epsilon_m \frac{1 + 2\phi_v\beta(\omega)}{1 - \phi_v\beta(\omega)}, \quad (\text{III.15b})$$

où ϕ_v est la fraction volumique d'inclusions (c'est-à-dire de métal dans le composite). On rappelle que

$$\beta(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m}. \quad (\text{III.16})$$

Ce terme apparaissait dans l'Eq. (II.2) et permet de décrire le comportement d'une particule isolée dans l'approximation quasi-statique.

À la LSPR d'une particule isolée β est grand, sa présence au numérateur et au dénominateur de l'Eq. (III.15b) permet de décrire le comportement effectif du composite à partir du comportement individuel des particules. On suppose ici que la matrice est de permittivité constante.

Les deux Eqs. (III.15a) et (III.15b) sont équivalentes. Ce sont les formulations du modèle de Maxwell Garnett les plus répandues dans la littérature.⁴

Hypothèses Il existe au moins deux façons d'obtenir ce résultat. La démonstration proposée ci-dessus dérive d'une expression du tenseur de dépolarisation qui caractérise la réponse d'une sphère soumise à un champ extérieur. On retrouve cette approche chez plusieurs auteurs, Refs. [163–166]. Il est également possible de l'obtenir grâce à une expression précise du champ induit par un dipôle électrostatique : théorie du champ local de Lorentz. Cette seconde approche est celle utilisée dans [117] (p. 135). Plus récemment, elle est utilisée dans [167]. Pour finir, une comparaison entre les deux approches est proposée par V. Markel dans [166].⁵

Quelle que soit l'approche, le modèle final dérive de la théorie des champs moyens et repose de la même façon sur plusieurs approximations. Les principales hypothèses sont les suivantes :

- (1) seules les interactions dipôle-dipôle sont considérées,
- (2) les effets dynamiques sont négligés,⁶

4. On trouve également une autre formulation équivalente, en notant respectivement $\epsilon = \varepsilon/\varepsilon_m$ et $\epsilon_{\text{MG}} = \varepsilon_{\text{MG}}/\varepsilon_m$ les permittivités diélectriques relatives *réduites* du métal et du matériau effectif, la relation des mélanges s'écrit :

$$\epsilon_{\text{MG}}(\phi_v, \omega) = \frac{1 + 2\phi_v \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2}}{1 - \phi_v \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2}}$$

Cette formulation est souvent employée, car plus compacte. Il est à noter que des confusions peuvent survenir lorsque les permittivités diélectriques absolue, relative et relative *réduite* ne sont pas clairement différenciées.

5. La Ref. [166] est particulièrement intéressante, elle est rédigée sous forme d'un « tutoriel » rassemblant et comparant les bases théoriques de plusieurs approches de type milieux effectifs, cela peut permettre d'aborder rapidement ce sujet.

6. Les effets dynamiques intrinsèques *et* extrinsèques sont négligés, cf note 5 p. 51.

- (3) la répartition des nanoparticules est supposée isotrope,
- (4) l'assemblée est supposée diluée.

La quatrième hypothèse est un sujet de controverse. Certains auteurs affirment que le formalisme est valable sans cette hypothèse, c'est notamment le cas de Mallet et coll. qui ajoutent que l'on peut également se passer de la première hypothèse en tenant compte de corrections radiatives [167]. Nous discuterons cette controverse en détail lorsque nous aborderons le sujet des interactions. Ce faisant, les hypothèses (2-3) à elles seules sont assez réductrices. Dans la section suivante, nous présenterons les corrections qui permettent d'étendre le domaine de validité de ce modèle.

III.1.2 Extension - Effets de la géométrie des particules

Quelle que soit leur validité, les hypothèses sous-jacentes au modèle de Maxwell Garnett sont assez éloignées de la réalité microscopique du système que nous avons étudiée au chapitre précédent. Les Eqs. (III.15) ont été établies pour des sphères, elles sont pourtant couramment utilisées pour des matériaux composites contenant des éléments diffusants de forme quelconque en supposant que le seul paramètre important est la fraction volumique de métal [18]. Si le formalisme permet de comprendre le comportement général d'un matériau composite, quantitativement, nous verrons que les prédictions que l'on peut en tirer sont souvent mises en défaut.

Afin de s'approcher un peu plus des comportements optiques observés expérimentalement, plusieurs extensions ont été proposées au fil du temps. Il s'agit généralement d'introduire dans le formalisme des résultats théoriques de façons plus ou moins artificielles pour rendre compte de l'influence de paramètres additionnels.

Dans un premier temps, il est possible de dissocier deux catégories de considérations :

- la prise en compte de caractéristiques physico-géométriques des particules,
- la modélisation des interactions au sein du système.

Ces deux « catégories » sont évidemment liées. Elles rassemblent de plus un grand nombre de paramètres dont les influences relatives dépendent fortement du système considéré. De façon plus spécifique, nous listons ici les effets liés à :

- la taille des particules,
- leur forme,
- leur organisation spatiale dans la matrice.

On constate que ces paramètres sont justement ceux qui sont omis par hypothèse dans la dérivation du formalisme « simple » de Maxwell Garnett, Eqs. (III.15).

L'effet de la forme des particules n'a pas été au centre de notre étude. Nous donnons une brève introduction grâce à un exemple concernant des assemblées d'ellipsoïdes dans l'Annexe A.16 p.228. Ici, nous discuterons en détail de la prise en compte des interactions.

Effets de taille L'une des conséquences majeures des hypothèses faites lors de l'établissement du formalisme, que nous avons présenté Eqs. (III.15), est que l'information relative à la taille des nanoparticules se simplifie (lors du produit $n_0 \times \phi_v$, Eq. (III.14)). Ce résultat n'est donc pas en mesure de tenir compte des effets de taille finie qui, comme nous l'avons vu, ne sont déjà pas négligeables pour une nanoparticule isolée. W.T. Doyle, a proposé d'ajouter ces effets *a posteriori* dans le formalisme de Maxwell Garnett [163]. Suivant la taille des particules, il y a finalement deux cas de figure « extrêmes » et un régime intermédiaire :

(n°1) On tient compte de l'effet du confinement électronique en introduisant le modèle corrigé de l'Eq. (II.23) dans les expressions (I.13) de ε . Cela permet ensuite de calculer β grâce à l'Eq. (III.16). On obtient ainsi un modèle de Maxwell Garnett avec confinement (MGc) pour la permittivité que nous noterons ε_{MGc} dans la suite.

(n°2) Les effets dynamiques intrinsèques peuvent être introduits à partir de l'Eq. (III.13) en substituant l'expression exacte de la polarisabilité dérivée par Mie. En ne considérant que les excitations dipolaires transverses électriques, après identification grâce à l'Eq. (II.14a) ou à l'Eq. (II.18), elle s'écrit :

$$\alpha_{\text{Mie}}(D, \lambda) \simeq \frac{3j\lambda^3}{16\pi^3\varepsilon_{\text{m}}^{3/2}} \mathbf{a}_1 \left(\frac{\pi\sqrt{\varepsilon_{\text{m}}}}{\lambda} D \right). \quad (\text{III.17})$$

Nous avons vu qu'un développement de α_{Mie} est parfois suffisant, ce qui permet d'utiliser l'Eq. (II.18). Elle est généralement tronquée à l'ordre 1 [163, 165]. Ce modèle est généralement appelé modèle de Mie-Maxwell Garnett (MMG), nous y ferons référence en notant ε_{MMG} dans ce qui suit. Précisons, cependant, que ce modèle n'est plus valable pour des nanoparticules de grandes tailles ($D \gtrsim 50$ nm), pour lesquelles la diffusion domine. En effet, dans ces conditions, on aboutit à une prédiction absurde selon laquelle la section efficace d'extinction serait strictement inférieure à la somme des sections efficaces d'absorption et de diffusion [117] pp 137 et [89].

(n°3 = 1+2) Nous pouvons coupler les deux approches en introduisant l'effet du confinement dans le modèle MMG. Ce dernier modèle sera appelé MMGc.

En utilisant l'expression exacte de α_{Mie} ou en la réduisant au premier coefficient \mathbf{a}_1 , ce modèle s'écrit :

$$\frac{\varepsilon_{\text{MMGc}}(D, \omega) - \varepsilon_{\text{m}}}{\varepsilon_{\text{MMGc}}(D, \omega) + \varepsilon_{\text{m}}} \simeq \varepsilon_{\text{m}} \phi_v \left(\frac{2}{D} \right)^3 \alpha_{\text{Mie}}(D, \omega), \quad (\text{III.18a})$$

$$\simeq \frac{3j}{2\sqrt{\varepsilon_{\text{m}}}} \phi_v \left(\frac{\lambda}{\pi D} \right)^3 \mathbf{a}_1(D, \omega). \quad (\text{III.18b})$$

Ici, il est possible d'isoler $\varepsilon_{\text{MMGc}}$ à partir des Eqs. (III.18a) et (III.18b), on obtient alors des relations similaires aux Eqs. (III.15), explicites en $\varepsilon_{\text{MMGc}}$. Ce modèle a notamment permis à Doyle de retrouver de façon qualitative des résultats de mesures sur des nanosphères d'argent en matrice de silice [163] de fraction volumique faible (ϕ_v de l'ordre de 3%, $D = 90, 34$ et 22 nm).

Sur la Fig. III.2, les modèles (1) et (3) sont illustrés et comparés au modèle MG simple dans le cas d'une assemblée de particules d'or dans l'air avec $\phi_v = 10\%$. Cette figure est à étudier sur la base de notre étude des effets de taille dans le cas isolé, récapitulée sur la Fig. II.9. Brièvement, on constate que pour des nanoparticules de petite taille (colonne de gauche), l'effet du confinement est le plus marqué et les effets dynamiques intrinsèques sont négligeables. À l'inverse, lorsque les nanoparticules sont de grande taille (colonne de droite), l'effet du confinement diminue tandis que les effets de retard prennent de l'importance. À noter que, même pour des particules de 40 nm, par rapport au modèle MG, le modèle MGc engendre un décalage de l'ordre de 1 nm et une réduction de l'amplitude du pic de l'ordre de 10%. En comparaison avec le cas isolé, Fig. II.8, l'effet du confinement semble légèrement amplifié pour une assemblée.

On retrouve ce que nous observions pour une nanoparticule isolée : l'effet du confinement induit un léger décalage vers le rouge, une diminution et un élargissement du pic ; les effets de retard induisent également un décalage vers le rouge et un élargissement de la LSPR, mais conduisent à une augmentation de l'amplitude du pic plasmon. Qualitativement, ces résultats sont en accord avec ceux des Refs. [163, 165] où l'on trouvera de plus amples détails de description et d'interprétation, il faudra toutefois les considérer avec précaution étant donné notre discussion au sujet des nanoparticules de petites tailles.

Ce formalisme fonctionne pour une assemblée de particules monodisperse. Il s'agit donc là encore d'un cas d'école puisque dans la pratique il existe toujours une dispersion en taille plus ou moins importante. Il est possible de prendre en compte cette caractéristique en intégrant une distribution en taille de nanoparticules. Ce paramètre a été étudié au cours de cette thèse, mais il n'interviendra pas dans la suite du développement. Les résultats de cette étude et une discussion basée sur la littérature [123, 163, 165, 168, 169] sont donnés en Annexe A.17 p.229.

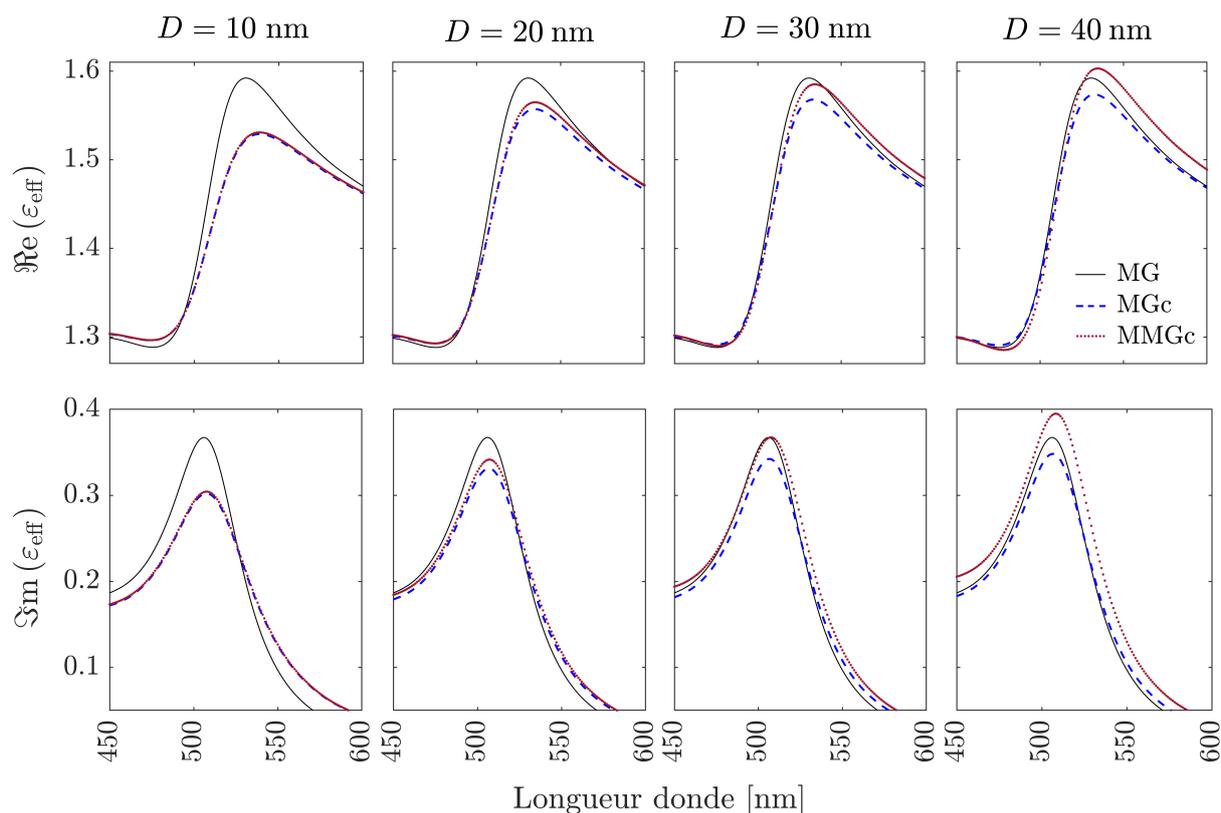


FIGURE III.2 – Partie réelle (1ère ligne) et imaginaire (2ème ligne) de la permittivité effective d’assemblées de nanoparticules d’or, pour différentes tailles de nanoparticules (de gauche à droite). Les permittivités sont modélisées par les modèles MG (courbes noires), MGc (courbes en tirets bleu), MMGc (pointillés rouges). La permittivité de l’or est décrite grâce au modèle de Drude étendu (Eqs. (I.13)) avec confinement (Eq. (II.22)), basé sur les données expérimentales de [92], $\phi_v = 10\%$ et $\varepsilon_m = 1$.

III.1.3 Extension - description des interactions

Nous avons constaté que le modèle de Maxwell Garnett simple (Eq. (III.15)) s’applique à des assemblées de nanoparticules de petite taille réparties de manière isotrope dans une matrice. La première condition est nécessaire pour appliquer l’approximation quasi-statique; la seconde est requise par l’approximation de champ moyen. Nous avons vu comment il est possible de résoudre les problématiques liées à la forme et à la taille des particules.

De façon générale, le modèle de Maxwell Garnett est connu pour ne s’appliquer qu’à des assemblées diluées. La limite d’applicabilité couramment invoquée dans la littérature est $\phi_v < 10\%$ [18, 110, 117, 166]. Néanmoins, certains auteurs affirment que la relation de Maxwell Garnett reste applicable à haute concentration [167, 170–172]. C’est particulièrement le cas de Mallet et ses collaborateurs dans la Ref. [167]. Ces derniers offrent une comparaison intéressante au calcul numérique, il s’agit d’une approche statistique de type Monte Carlo appliquée à des collections de répartitions aléatoires sur des réseaux à

lacunes. D'autres études expérimentales et/ou théoriques [173–176] apportent également des éléments quantitatifs attestant de la bonne applicabilité du modèle pour des densités allant jusqu'à 50%.

L'origine de la divergence de ces avis réside dans le *problème des interactions*. Dans les paragraphes suivants, nous rappellerons les principaux éléments à l'origine de ces questions, puis nous présenterons une autre extension du modèle de Maxwell Garnett permettant de décrire plus fidèlement les interactions. C'est ce modèle que nous mettrons à l'épreuve par des simulations numériques dans la Sec. III.3.

Problématiques La relation des mélanges de Maxwell Garnett ne fait intervenir que le « facteur de remplissage » ϕ_v . De cette façon, elle ne permet de rendre compte ni de la forte sensibilité aux distances interparticules ni de l'organisation spatiale. Pourtant, les distances interparticules influent directement sur l'apparition de couplages locaux intenses pour lesquels les contributions multipolaires ne sont pas négligeables. D'autre part, l'organisation spatiale est à l'origine d'effets collectifs découlant d'un comportement d'ensemble hautement corrélé. Nous savons que la première influence n'est pas décrite dans le cadre d'une approche dipolaire et que la seconde ne peut pas être décrite aisément dans une approche de type champ-moyen. Ces deux influences sont donc omises par construction dans le formalisme de Maxwell Garnett.

À titre illustratif, la Fig. III.3 présente des simulations numériques du champ électrique induit par une assemblée diluée et une assemblée dense.



FIGURE III.3 – Illustration des effets des interactions pour des assemblées plus ou moins diluées. Cartographie de la norme du champ électrique total (simulations grâce à MNPBEM). On observe principalement des interactions entre deux particules à gauche, des corrélations entre trois particules et plus apparaissent à droite.

On constate (à gauche) qu'à grande distance d'une particule à peu près isolée, on retrouve le comportement d'un dipôle. Par contre, lorsque la densité de particules augmente, les

interactions dipolaires ne permettent pas de décrire ce que l'on observe. De fortes corrélations à 3-corps et plus apparaissent à droite.

De plus, lors de l'étude du dimère, nous avons souligné le fait que pour des distances interparticules faibles ($\lesssim 1$ nm), d'une part, des effets non linéaires apparaissent [159] et d'autre part, que le rapport d/D seul ne permet plus de décrire le comportement optique du système (*cf* remarque associée à la Fig. II.17 p.77).

En outre, quelle que soit la taille des particules, lorsque les distances qui séparent les particules sont inférieures à $d = 1$ nm, des comportements non linéaires apparaissent (courants tunnels et réponse optique non linéaire [159]). Or, à *fractions volumiques identiques*, pour des assemblées contenant soit de petites soit de grosses nanoparticules, les distances interparticules ne sont pas les mêmes. Ainsi, pour une assemblée dense contenant de très petites particules, les distances bord à bord sont infimes. Dans ces conditions, il est évident qu'en excluant explicitement le paramètre de taille, l'approche de Maxwell Garnett ne permet pas de décrire la non-linéarité des comportements pourtant attendue.

Pour résumer, s'il est indéniable que la relation des mélanges de Maxwell Garnett traduit un phénomène d'interaction au sein du système [167], ces interactions sont *mal* prises en compte. En effet, il est également indéniable que le formalisme ignore (au moins) trois phénomènes élémentaires :

- l'apparition de corrélations à plusieurs corps au sein du système,
- lorsque le rapport entre les distances caractéristiques est très faible, $d/D \ll 1$, le comportement optique ne peut plus être décrit à l'aide du seul paramètre d/D (phénomène électrodynamique classique),⁷
- le couplage fort à courte distance : on sait que des phénomènes non linéaires apparaissent (phénomènes quantiques).

De ce point de vue, il semble logique qu'une limite liée de près ou de loin à la densité existe.

Considérations théoriques Pour décrire l'organisation d'une assemblée, nous ne sommes pas limités aux paramètres ϕ_v ou d/D . Il est possible de décrire plus fidèlement l'agencement microscopique du système. Cela peut se faire en considérant explicitement une organisation périodique sur des réseaux, en considérant une fonction de distribution en distances interparticules, ou *a minima* en tenant compte d'une distance minimale entre plus proches voisins.

7. On souligne, que pour chaque type d'arrangement périodique (de type cristallographique) le rapport d/D peut s'écrire en fonction de ϕ_v et réciproquement.

Plusieurs approches ont été développées afin d'étudier plus précisément le comportement optique effectif d'un matériau composite dense, [28, 177, 178, 178–182]; celles-ci reposent sur la construction d'une fonction de corrélation. En particulier, dans l'approche proposée par S. Torquato [179], une fonction de corrélation à trois-corps a été calculée pour un système de sphères réparties périodiquement sur des réseaux cubiques simple (CS), cubique centré (CC) et cubique faces centrées (CFC) et pour des systèmes aléatoires de sphères avec ou sans coalescence (« impénétrables » ou « pénétrables »). La permittivité effective qui en résulte est une fonction du paramètre macroscopique ϕ_v , mais aussi d'un paramètre traduisant la microstructure ζ , qui dépend de l'organisation spatiale et qui est lui-même une fonction de ϕ_v . Ce modèle repose également sur l'approximation quasi-statique. Il a permis de retrouver certains résultats d'expériences par Farbman et coll. [183, 184], il s'écrit :

Modèle de Torquato

$$\varepsilon_{\text{Torq.}}(\phi_v, \zeta, \omega) = \varepsilon_m \frac{1 + 2\phi_v\beta(\omega) - 2(1 - \phi_v)\zeta\beta^2(\omega)}{1 - \phi_v\beta(\omega) - 2(1 - \phi_v)\zeta\beta^2(\omega)}. \quad (\text{III.19})$$

où la fonction β (« polarisabilité réduite ») est donnée par l'Eq. (III.16).

En comparaison avec le modèle de Maxwell Garnett, Eq. (III.15b), on constate que des termes correctifs proportionnels à ζ apparaissent au numérateur et au dénominateur. Ce paramètre a été calculé pour différentes organisations [178, 179, 182]. L'Annexe A.18 p. 232 rapporte les valeurs tabulées de ζ pour des organisations CS, CC, CFC et aléatoire (avec et sans coalescence).

Sur la Fig. III.4 à gauche, nous avons rapporté les résultats de la Ref. [179].⁸ Sur cette figure, les marqueurs sont les données tabulées dans cette référence. Les courbes sont issues d'une interpolation polynomiale des données.

Il est intéressant de souligner que ces résultats sont indépendants du matériau considéré, il s'agit d'un paramètre purement structural. Quelle que soit l'organisation considérée, le paramètre ζ augmente avec ϕ_v traduisant une augmentation de l'importance des corrélations. Pour cette raison, nous l'appellerons d'ailleurs *paramètre structural d'interaction*. On constate également l'influence considérable de l'organisation, en particulier pour ϕ_v élevée. D'autre part, on constate que la correction est proportionnelle à β^2 . On s'attend ainsi à une influence de la structure d'autant plus grande que l'amplitude de la LSPR du matériau est importante (*cf* détails sur le paramètre β pp. 43 et 89). Pour se donner une idée, nous avons représenté sur la Fig. III.5 l'évolution du terme $\zeta\beta^2$ à la ré-

8. En ce qui concerne les agencements aléatoires, Miller & Torquato proposent une expression semi-analytique du paramètre ζ dans la Ref. [178]. Elle peut être utile expérimentalement.

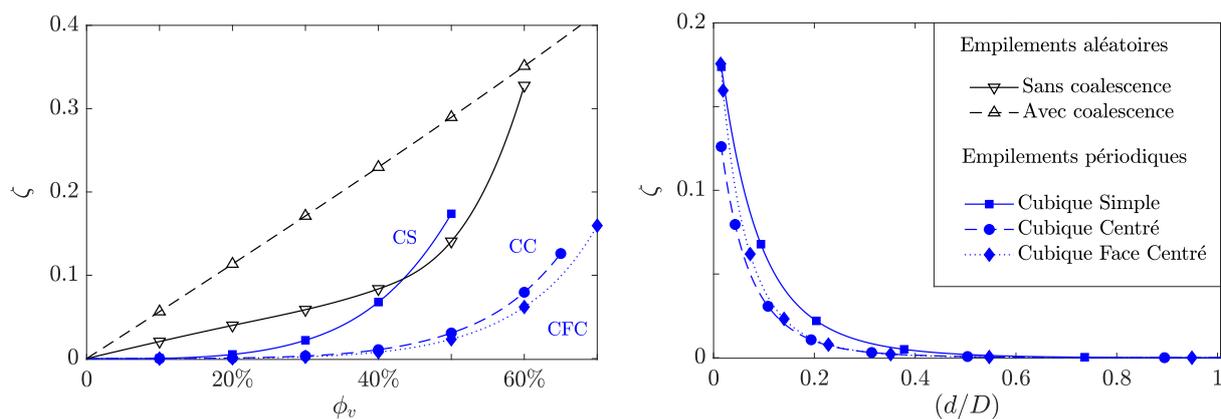


FIGURE III.4 – Évolution du paramètre d’interaction organisationnel ζ en fonction de la fraction volumique d’inclusion (à gauche) et du rapport D/d (à droite), pour différentes organisations spatiales.

sonance de trois métaux plasmoniques typiques pour une assemblée de type CS. Comme on pouvait s’y attendre, selon cette approche, à fraction volumique donnée, l’effet des interactions est plus marqué pour l’argent.

Organisation et distance entre plus proches voisins En ce qui concerne les agencements périodiques (en bleu), *cf* Fig. III.4, on constate que $\zeta(\phi_v)$ augmente plus rapidement pour un réseau CS que pour un réseau CC ou CFC. Cette observation nous semble très intéressante. En effet, les réseaux CC et CFC étant les plus *compacts*, on pourrait s’attendre à ce que les interactions soient plus importantes pour ce type d’agencement, or on constate ici qu’il n’en est rien (*cf* $\zeta_{CS} > \zeta_{CC}$ sur la figure). La base de notre interprétation est la suivante : il faut raisonner à fraction volumique donnée et s’intéresser à la distance entre plus proches voisins. En effet, un agencement présentant une faible

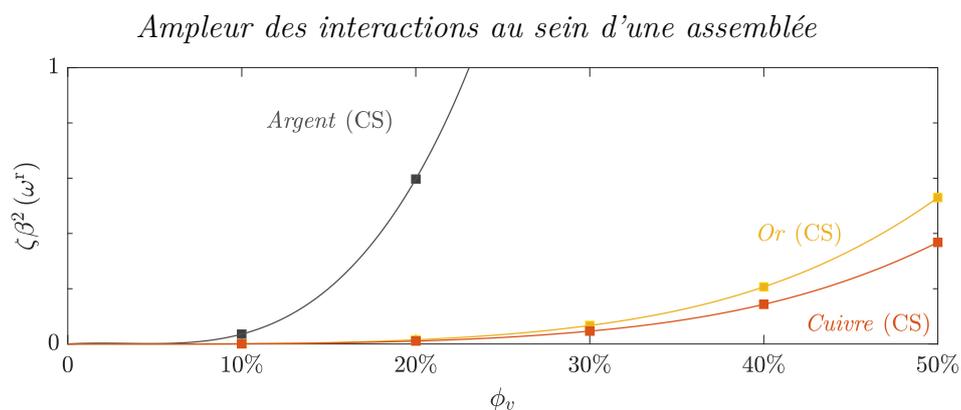


FIGURE III.5 – Évolution du terme correctif $\zeta\beta^2$ pour des assemblées d’argent, d’or et de cuivre. Dans chaque cas, le terme β a été calculé à la résonance des nanoparticules isolées, dans le vide, en utilisant les données expérimentales de permittivité du massif respectivement [92, 93, 95] pour l’argent, l’or et le cuivre, conduisant à $\lambda_{Ag}^r \simeq 350$ nm, $\lambda_{Au}^r \simeq 530$ nm et $\lambda_{Cu}^r \simeq 580$ nm. L’évolution est présentée pour des organisations de type cubique simple (CS).

compacité (*e.g.* CS) implique une distance minimale entre plus proches voisins (d) plus petite qu'un agencement à compacité plus grande (*e.g.* CFC).⁹ De ce point de vue, il semble normal que les interactions augmentent lorsque la compacité diminue.

Pour se donner une idée complémentaire, un rapide calcul de cristallographie permet de lier la fraction volumique à la distance bord à bord entre plus proches voisins d et au diamètre des particules D . Pour les trois structures, on montre que $\phi_v \propto \left(\frac{D}{D+d}\right)^3$, ce qui permet de relier ζ au rapport d/D et de représenter cette dépendance (Fig. III.4 à droite). On constate que les évolutions $\zeta(d/D)$ sont très similaires pour les trois arrangements, ce qui indique également l'influence de tout premier plan de la distance entre plus proches voisins. Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par l'augmentation plus importante de ζ pour une assemblée aléatoire (à gauche, en noir) que pour les systèmes périodiques (à gauche, en bleu). En effet, à *fraction volumique donnée*, statistiquement, la distribution aléatoire génère des distances entre plus proches voisins minimales plus faibles que pour des organisations périodiques d'où une augmentation plus forte de l'effet des interactions lorsque la fraction volumique augmente.

De manière générale, cette observation permet d'envisager la propriété suivante :

Compacité *versus* importance des interactions

Pour un agencement quelconque, à fraction volumique de métal donnée, l'effet attendu des interactions est d'autant plus grand que la compacité de l'organisation est faible (et cela indépendamment de la fraction volumique de métal).

Cette propriété illustre la limite conceptuelle de l'approche macroscopique de Maxwell Garnett et le fait que la fraction volumique *seule* n'est pas suffisante pour établir une limite de validité quantitative. Nous poursuivrons cette discussion à la lumière de nouveaux éléments à la fin de ce chapitre.

Dans les paragraphes suivants, nous étudierons l'influence des interactions sur la position de la résonance. L'étude plus précise des spectres de la permittivité effective grâce à l'Eq. (III.19) sera effectuée lors de la comparaison aux simulations numériques.

9. La fraction volumique maximale d'un empilement périodique est atteinte pour $d = 0$. Pour un réseau CS on a $\phi_v^{\text{CC,max}} = 0.52$, pour un réseau CFC on a $\phi_v^{\text{CFC,max}} = 0.74$. Si on considère un réseau CFC tel que $\phi_v^{\text{CFC}} = 0.52$, nécessairement $d > 0$ d'où, à fraction volumique donnée, $d_{\text{CFC}} > d_{\text{CS}}$: une compacité élevée implique effectivement des distances entre plus proches voisins plus grandes.

III.1.4 Position spectrale de la LSPR, effet de corrélation

On souhaite ici présenter des modèles analytiques pour la détermination de la position spectrale de la résonance qui tiennent compte ou non des corrélations. Ce développement conclura le volet analytique de la première partie de ce manuscrit.

Les formulations des modèles (avec et sans corrélation) sont finalement assez similaires et dans les deux cas, la dépendance spectrale de la permittivité effective découle de celle du terme β , via $\varepsilon(\omega)$ (Eq. (III.16)). On peut alors utiliser le modèle analytique qui convient pour décrire la permittivité des particules et étudier le rôle des différents paramètres physiques microscopiques ($\omega_p, \gamma_p, \varepsilon_\infty, \dots$) sur le comportement optique macroscopique du matériau.

Ici, nous supposons que la permittivité de la matrice est constante et que celle du métal peut être décrite par le modèle de Drude simple Eq. (I.9), même si nous avons vu que son domaine d'applicabilité est restreint (Tab. I.4). Nous ne tiendrons pas compte des effets de confinement et de retard, car l'objectif ici est d'étudier l'effet des corrélations sur le modèle de Maxwell Garnett; il nous faut donc limiter le nombre d'hypothèses à modifier.

Modèle sans corrélations (Maxwell-Garnett) Commençons par le cas le plus simple pour lequel les résultats pré-existent. Nous avons comparé deux approches pour déterminer la fréquence de résonance effective du matériau. Dans les deux cas nous avons utilisé le modèle de Drude Eq. (I.10) et l'avons introduit dans l'Eq (III.15b). Pour une fraction volumique d'inclusion donnée, l'énergie de la résonance effective selon Maxwell Garnett, notée ω_{MG}^r , est associée au maximum du spectre de la partie imaginaire de ε_{MG} . Ce maximum peut être estimé :

- soit en déterminant les racines du dénominateur de l'Eq. (III.15b),
- soit en cherchant précisément les solution de l'équation $\partial_\omega [\text{Im}(\varepsilon_{\text{MG}})] = 0$.

La première approche calculatoire est simple et assez rapide, on obtient :

$$\omega_{\text{MG}}^r(\phi_v) = \frac{\omega_p}{\sqrt{\Lambda_{\text{MG}}}} \left\{ 1 - \frac{\gamma_p^2}{\omega_p^2} \sqrt{\Lambda_{\text{MG}}} \right\}^{1/2}, \quad (\text{III.20})$$

où

$$\Lambda_{\text{MG}}(\phi_v) \equiv \varepsilon_\infty + \varepsilon_m \Xi_{\text{MG}}(\phi_v), \quad \Xi_{\text{MG}}(\phi_v) \equiv \frac{2 + \phi_v}{1 - \phi_v}. \quad (\text{III.21})$$

La seconde approche n'est pas fondamentalement plus compliquée, mais est relativement laborieuse, car le calcul de la dérivée fait appel à plusieurs compositions d'expressions

fractionnelles de grandeurs complexes. La résolution de l'équation se résume ensuite à la recherche des zéros d'un polynôme rationnel. On obtient :¹⁰

$$\omega_{\text{MG}}^r(\phi) = \left\{ \frac{1}{6\Lambda_{\text{MG}}} \left[\sqrt{(\gamma_{\text{p}}^2 \Lambda_{\text{MG}} - 2\omega_{\text{p}}^2)^2 + 12\omega_{\text{p}}^4 - (\gamma_{\text{p}}^2 \Lambda_{\text{MG}} - 2\omega_{\text{p}}^2)} \right] \right\}^{1/2} \quad (\text{III.22})$$

À notre connaissance, cette deuxième approche n'était pas proposée dans la littérature. Toutefois, dans les deux cas, en considérant un faible amortissement plasmon, $\gamma_{\text{p}} \ll \omega_{\text{p}}$, en première approximation, les Eqs. (III.20) et (III.22) conduisent à un résultat identique et simple :

$$\omega_{\text{MG}}^r(\phi_v) \simeq \frac{\omega_{\text{p}}}{\sqrt{\varepsilon_{\infty} + \varepsilon_{\text{m}} \Xi_{\text{MG}}(\phi_v)}}. \quad (\text{III.23})$$

Pour des paramètres correspondant à l'or et à l'argent, dans une matrice de permittivité réelle comprise entre 1 et 10, nous avons comparé les valeurs obtenues pour ω_{MG}^r grâce aux trois relations Eqs. (III.20), (III.22) et (III.23), elles sont identiques à 10^{-3} eV près, quelle que soit la fraction volumique d'inclusion. Cette excellente adéquation entre les trois approches renforce la légitimité calculatoire des deux approches et notamment celle du développement limité invoqué. Cette validation était une étape importante, car nous l'avons ensuite appliquée au modèle tenant compte des corrélations.

Modèle avec corrélations (Torquato) À partir du formalisme de Torquato, Eq. (III.19), un calcul similaire a été effectué. Pour garantir la fiabilité du calcul, nous avons appliqué l'approche basée sur la résolution de l'équation $\partial_{\omega} \text{Im}(\varepsilon_{\text{Torq.}}) = 0$. En régime de faible amortissement $\gamma_{\text{p}} \ll \omega_{\text{p}}$, la résolution de cette équation est possible et conduit à 3 solutions réelles positives $\omega_{\text{Torq.}}^r(\phi_v, \zeta)$, correspondant à 3 extrema. La solution de plus basse énergie est celle dont nous allons discuter, celle de plus haute énergie correspond à un maximum secondaire (sur lequel nous reviendrons à la Sec. III.3), et la troisième correspond donc au minimum entre les deux maxima et ne nous intéresse pas.

En posant $\zeta = 0$, nous sommes supposés retrouver la résonance du modèle de Maxwell Garnett, $\omega_{\text{Torq.}}^r(\phi_v, \zeta = 0) = \omega_{\text{MG}}^r(\phi_v)$, Eq. (III.23). Parmi les trois solutions trouvées, la seule qui satisfait cette condition est :

$$\omega_{\text{Torq.}}^r(\phi_v, \zeta) \simeq \frac{\omega_{\text{p}}}{\sqrt{\varepsilon_{\infty} + \varepsilon_{\text{m}} \Xi_{\text{Torq.}}(\phi_v, \zeta)}} \quad (\text{III.24})$$

où

10. Calculs effectués au renfort d'un logiciel de calcul formel (Wolfram Mathematica).

$$\Xi_{\text{Torq.}}(\phi_v, \zeta) = \frac{2 + \phi_v - 2(1 - \phi_v)\zeta}{1 - \phi_v - 2(1 - \phi_v)\zeta} - \frac{1}{2} \frac{3\phi_v - 4(1 - \phi_v)\zeta - 3\sqrt{\phi_v^2 + 8(1 - \phi_v)\zeta}}{1 - \phi_v - 2(1 - \phi_v)\zeta}. \quad (\text{III.25})$$

L'expression du paramètre $\Xi_{\text{Torq.}}$ est lourde. Cependant, on retrouve une expression générale pour ω^r . Finalement :

Énergie du plasmon effectif d'une assemblée de nanosphères

$$\omega^r(\phi_v) = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_\infty + \varepsilon_m \Xi(\phi_v)}}, \quad (\text{III.26})$$

où la fonction Ξ dépend du modèle employé :

| | | | |
|------------------------|-------------------------------------|------------------|-------------------------------|
| $\Xi =$ | 2 | Particule isolée | (assemblée infiniment diluée) |
| $\Xi(\phi_v) =$ | $\frac{2+\phi_v}{1-\phi_v}$ | Maxwell Garnett | (assemblée diluée) |
| $\Xi(\phi_v, \zeta) =$ | $\Xi_{\text{Torq.}}(\phi_v, \zeta)$ | Torquato | (assemblée dense) |

Ces relations ne tiennent pas compte des effets de taille (confinement et retard) ou de dispersion en taille.

Validation et comparaison des modèles avec et sans corrélations Sur la Fig. III.6 la longueur d'onde de résonance effective d'une assemblée de particules d'argent en fonction de la fraction volumique d'inclusion est représentée. La permittivité de la matrice a été choisie élevée $\varepsilon_m = 7$, cela assure l'applicabilité du modèle de Drude, cf Eq. (II.12) et discussion associée. Pour cette illustration, la dépendance $\zeta(\phi)$ intervenant dans le formalisme de Torquato correspond à celle d'un arrangement CS (cf Fig. III.4), mais la concordance est identique pour les autres arrangements.

Les courbes continues noires et oranges correspondent respectivement aux expressions analytiques des Eqs. (III.23) et (III.24). Les cercles noirs et oranges correspondent aux données que l'on obtient en déterminant graphiquement la position du maximum des spectres de la permittivité effective déduit des Eqs. (III.15b) et (III.19).¹¹

On constate que les résultats obtenus sont en parfaite adéquation. D'autres vérifications ont permis de confirmer que l'erreur relative est toujours $< 1\%$ en appliquant le développement limité : tant que $0 \leq \phi_v < 0.52$, $\varepsilon_m \geq 1$ et $\omega_p \gg 10\gamma_p$.

11. Cette « détermination graphique » a été effectuée numériquement grâce à la fonction *findmaximum* de W. Mathematica.

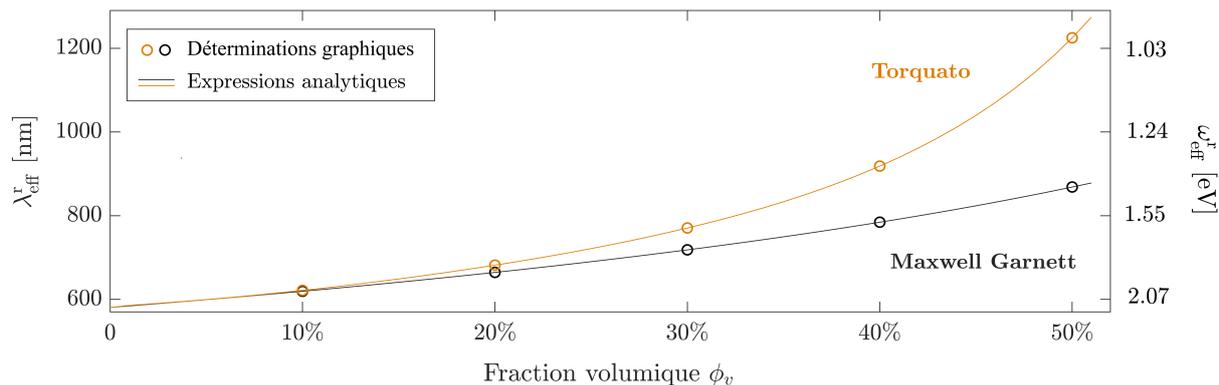


FIGURE III.6 – Longueur d’onde de la LSPR λ_{eff}^r d’une assemblée de nanoparticules d’or organisées sur un réseau CS dans une matrice de permittivité élevée ($\epsilon_m = 7$) en fonction de la fraction volumique d’inclusion selon les deux formalismes analytiques étudiés : (en noir) le formalisme de Maxwell Garnett, (en orange) le formalisme de Torquato. Les courbes continues correspondent aux modèles analytiques que nous avons obtenus. Les cercles (noirs et oranges) sont issus de déterminations graphiques de la position de la résonance grâce aux modèles de permittivité effective proposés par ces auteurs (respectivement Eqs. (III.23) et (III.19)).

Concernant les tendances, l’augmentation de la fraction volumique induit un décalage vers le rouge de la LSPR et la prise en compte des corrélations conduit à une augmentation de ce décalage.

D’après ces comparaisons, le modèle de Maxwell Garnett semble effectivement inadapté lorsque la fraction volumique augmente. Nous allons maintenant le vérifier numériquement.

III.1.5 Récapitulatif de section

Dans la section qui s’achève, nous nous sommes intéressés à la modélisation analytique du comportement d’une assemblée de nanoparticules. Le formalisme de Maxwell Garnett, basé sur la théorie des milieux effectifs, a été présenté en détail. Nous avons effectué une brève revue des différents raffinements qui, couplés au formalisme de Maxwell Garnett, se proposent de prendre en compte la forme et la taille. (Un point sur l’importance de la dispersion en taille des particules a également été effectué dans l’Annexe A.17). Nous avons prêté une attention particulière à l’analyse des hypothèses et approximations sous-jacentes.

Concernant la densité de métal, nous avons entamé notre discussion de fond sur la prise en compte des interactions. En lien avec notre étude sur le dimère au chapitre précédent, nous avons vu que l’existence d’effets liés au champ proche induit et aux comportements non linéaires pour de courtes distances interparticules mettent en évidence les défauts de l’approche de Maxwell Garnett, avec ou sans correction en taille. L’étude du formalisme

proposé par Torquato et ses collaborateurs nous a permis de comprendre l'influence de l'organisation spatiale de l'assemblée. De plus, nous avons souligné l'importance cruciale de la compacité et de la distance entre plus proches voisins, indépendamment de la fraction volumique, notamment lorsque celle-ci est élevée.

Pour finir, nous avons proposé un modèle semi-analytique permettant d'obtenir directement la position spectrale du mode plasmon dans une assemblée dense, Eq. (III.26). Ce modèle est basé sur le paramètre d'interaction organisationnel ζ et est à comparer à celui déduit du modèle de Maxwell Garnett Eq. (III.23) et au cas quasi-statique isolée Eq. (II.7).

Nous allons maintenant aborder l'approche numérique que nous avons mise au point. Elle nous servira notamment à estimer la validité des différents modèles que nous avons présentés et la validité de celui que nous avons introduit. Nous présenterons l'approche numérique et nous détaillerons les éléments qui nous ont permis de la valider. Cette comparaison servira à la fois d'étude de référence et de support à une discussion plus approfondie concernant la prise en compte des interactions.

III.2 Approche numérique

Cette section rapporte l'un des points importants de l'accomplissement du travail de thèse.

III.2.1 Généralités : problématiques et objectifs

En calcul numérique comme en analytique, la difficulté associée à la modélisation d'une assemblée de nanoparticules consiste à traiter le problème des interactions dans un système à la fois dense et contenant de nombreux éléments diffusants. Pour ce type de système, il faut tenir compte des phénomènes de multi-diffusions en compétition, ce qui implique de capter la physique sous-jacente très riche [185–189].

Différentes approches ont été proposées. Nous venons de présenter des approches analytiques de type milieux effectifs et nous avons vu qu'elles reposent sur des approximations qui ne permettent pas toujours d'assurer une fiabilité suffisante des prédictions. Dans un registre similaire, des approches semi-analytiques ont été proposées. La GMM (*generalized multi-particle Mie theory*) [190–192] est une des plus célèbres, mais il en existe d'autres [186, 189]. Ces dernières permettent de tenir compte des corrélations entre nanoparticules et notamment des contributions multipolaires aux interactions. Elles ont permis de retrouver certains résultats expérimentaux pour des assemblées de tailles finies relativement

denses [193]. Toutefois, ces approches semi-analytiques demeurent limitées à des organisations d'assemblées spécifiques, à des formes de nanoparticules simples et surtout à des assemblées contenant peu de nanoparticules ou impliquant des contraintes de périodicité strictes.

Pour augmenter la fiabilité des prédictions et étendre le champ descriptif, plusieurs approches numériques ont été développées au fil des années. Mentionnons à nouveau la DDA [84, 194–196], la méthode FDTD [7, 197, 198] et MNPBEM [63] que nous avons déjà évoquées. On trouve également la CMD (*coupled-dipole method*) [191, 199] et la méthode *T-matrix* [200, 201]. De façon générale, ces méthodes tiennent compte des corrélations, des contributions multipolaires et offrent une flexibilité suffisante pour traiter des systèmes de géométries complexes et/ou rassemblant différents matériaux. Malheureusement, à cause d'un coût calculatoire élevé, lorsque le système est en forte interaction, le nombre d'inclusions que peut contenir l'assemblée est limité à quelques dizaines [193].

Principale problématique et objectif Lorsqu'il s'agit de simuler numériquement le comportement optique d'une assemblée dense, la difficulté majeure se manifeste sous la forme d'un conflit entre deux nécessités qui résultent sur un coût calculatoire considérable.

(1) D'une part, les interactions dipolaires sont de longue portée. Pour une assemblée de taille finie (c'est-à-dire un « agrégat » de nanoparticules), cela induit notamment un effet de forme de l'assemblée. Un agrégat en forme de cube contenant quelques dizaines de nanoparticules ne présentera pas la même réponse qu'un agrégat en forme de boule. Une bonne illustration est proposée par Russier et Pileni dans l'étude théorique [202] concernant des agrégats 2D d'une trentaine de nanoparticules et la vérification expérimentale associée [203]. Pour simuler un matériau macroscopique - c'est-à-dire une « assemblée infinie » du point de vue analytique, il faut faire en sorte que cet effet de forme soit négligeable. *A priori*, la seule possibilité consiste à simuler une grande quantité de nanoparticules. De plus, à volume d'assemblée fixé, si on souhaite augmenter la densité, il est nécessaire d'augmenter encore le nombre de nanoparticules. *Simuler un grand nombre de nanoparticules* constitue la première nécessité impliquant un coût calculatoire élevé.

(2) D'autre part, nous avons vu que lorsque les nanoparticules sont proches les unes des autres, les interactions multipolaires ne sont plus négligeables. Or, du point de vue numérique, la description des interactions multipolaires requiert une modélisation très fine de chaque particule, ce qui augmente évidemment le coût calculatoire. La *finesse de modélisation de chacune des nanoparticules* constitue la deuxième nécessité induisant de nouveau un coût calculatoire élevé.

Dans cette section, nous proposons une méthode de simulation qui permet de résoudre ce conflit et d’approcher numériquement le cas théorique d’une assemblée à la fois dense et infinie.

III.2.2 Choix du système de référence et de la méthode

Choix du métal Nous allons nous intéresser à des assemblées de nanoparticules d’argent qui, en comparaison à d’autres métaux plasmoniques, présentent les résonances de sections efficaces optiques les plus importantes [81], et les champs électriques locaux les plus intense (*cf* Fig. III.5). Concrètement, du point de vue numérique, parmi l’ensemble des systèmes que nous avons étudiés et que nous envisageons d’étudier, il s’agit donc du pire des cas puisqu’il présente les interactions inter-particules les plus fortes. Le modèle que nous utilisons pour décrire la permittivité du métal dépend aussi de la permittivité de la matrice.¹²

Choix de la matrice Les résultats sont généralement présentés pour une matrice de permittivité diélectrique élevée. Cela permet d’assurer la fiabilité des modèles analytiques de référence avec lesquels nous avons effectué les comparaisons (Eq. (II.12)). En outre, nous savons que l’augmentation de la permittivité de la matrice engendre une augmentation de l’amplitude des LSPR individuelles (Eq. (II.6a)), conduisant à une augmentation de l’importance des corrélations (voir Eq. (III.19) et discussion relative au terme $\zeta\beta^2$). Nous étudions ainsi, là encore, le cas le plus défavorable du point de vue des interactions.

Néanmoins, nous savons que cette caractéristique n’est pas la plus pertinente expérimentalement : le verre, l’eau, l’air ou la majorité des polymères ont des permittivités diélectriques faibles. Nous présenterons donc les éléments qui nous permettent d’assurer la fiabilité de l’extension de notre méthode à une matrice de permittivité quelconque.

Lorsque la permittivité est suffisamment élevée (au sens de l’Eq. (II.12)), la permittivité du métal est ici décrite par le modèle de Drude simple Eq. (I.9) et les paramètres du Tab. I.3, sans confinement. Dans le cas contraire, c’est le modèle de Drude étendu Eqs. (I.13) qui est utilisé, employant les mêmes paramètres.

Choix de la méthode numérique Les calculs numériques seront effectués grâce à MNPBEM. En comparaison avec les méthodes DDA et FDTD, l’approche BEM permet de ne discrétiser que les interfaces entre les matériaux ce qui augmente considérablement les possibilités de calcul. Par ailleurs, les calculs numériques seront effectués en mode « stat » (quasi-statique) afin de permettre une comparaison avec les approches analytiques. Nous

12. Il est à noter que des particules d’aluminium seraient en fait un choix plus pertinent car la LSPR est plus marquée. Cela pourrait justifier de futurs développements.

avons vu que les modèles de Maxwell Garnett et de Torquato reposent tous les deux sur l'hypothèse quasi-statique.

Choix des caractéristiques géométriques et organisationnelles Nous nous intéresserons à des assemblées de nanoparticules monodisperses. Pour s'affranchir le plus possible des effets de taille, le diamètre des nanoparticules sera fixé à 20 nm. Cela correspond à un ordre de grandeur pour lequel les effets de retard et de confinement sont faibles (*cf* la discussion de la Sec. II.1.4 p. 62 et notamment la Fig. II.9). L'organisation spatiale de l'assemblée sera de type cubique simple (CS). En effet, les résultats de Torquato indiquent qu'une organisation CS est plus sensible aux interactions (*cf* Fig. III.4 à gauche). En pratique, cela facilite également la programmation et les représentations. Nous reviendrons sur les autres possibilités de calcul (autres organisations périodiques 3D et structures 2D) dans la section consacrée aux perspectives.

III.2.3 Présentation de l'approche numérique

Étude d'une nanoparticule représentative La première idée au centre de notre approche consiste à ne pas s'intéresser à l'assemblée dans son ensemble mais seulement à un *volume élémentaire* noté \mathcal{V} , contenant une seule nanoparticule et dont les dimensions sont celles d'une maille élémentaire du réseau.¹³ De cette façon, la fraction volumique de métal dans ce volume est identique à celle d'une assemblée qui serait infinie. Une illustration est proposée sur la Fig. III.7.

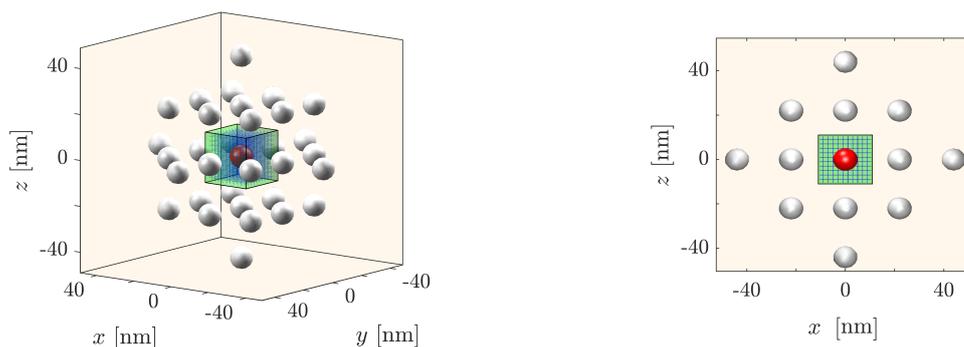


FIGURE III.7 – Assemblée contenant 33 nanoparticules réparties sur un réseau type CS. La nanoparticule centrale est représentée en rouge, le volume élémentaire en vert et la grille de points pour le calcul du champ en bleu. La figure de droite est une coupe dans le plan $y = 0$ de celle de gauche.

13. Les agencements spatiaux de nanoparticules sont parfois appelés des « super-réseaux » [192, 204, 205]. Cela permet de distinguer l'organisation des nanoparticules de celle des atomes qui les constituent. Suivant les cas, *réseau* d'atomes et *super-réseau* de nanoparticules peuvent indépendamment être périodiques (*cf* les réseaux de Bravais) ou non.

La particule qui va nous intéresser est représentée en rouge, le volume \mathcal{V} est représenté en vert. En pratique, pour que les grandeurs physiques dans ce volume élémentaire soient représentatives d'une assemblée (c'est-à-dire un matériau macroscopique), il doit être entouré d'un nombre suffisamment grand d'autres particules. Pour une densité donnée, il suffit de trouver le nombre de particules à partir duquel l'ajout d'autres particules, plus lointaines, n'a plus d'influence sur les propriétés optiques du volume élémentaire central. Un tel système constituerait finalement une modélisation (locale) satisfaisante d'un matériau macroscopique. Nous avons donc simulé des agrégats contenant de plus en plus de nanoparticules afin de déterminer cette limite.

Distribution de maillage Dans des conditions habituelles de simulation, chaque particule de l'assemblée est modélisée de la même manière. Dans notre cas, puisque nous étudions des systèmes en forte interaction, les surfaces des particules doivent être discrétisées très finement ce qui limite forcément le nombre de nanoparticules que l'on peut simuler numériquement.

Les études du comportement optique dans des cas simples (particule isolée, dimère, *etc*) sous MNPBEM nous ont permis de déterminer les conditions dans lesquelles les champs rayonnés proche et lointain sont correctement décrits : pour décrire correctement le champ lointain un maillage relativement grossier suffit (60 facettes) ; pour décrire correctement le champ proche et notamment la forte composante multipolaire, un maillage plus fin est nécessaire (225 voire 400 facettes), *cf* Tab. II.1. Puisque nous ne nous intéressons qu'à une seule particule, nous avons proposé d'utiliser une distribution en maillage telle que la finesse du maillage diminue lorsque la distance à la particule d'intérêt augmente. Une illustration en 2D de cette idée est présentée sur la Fig. III.8.

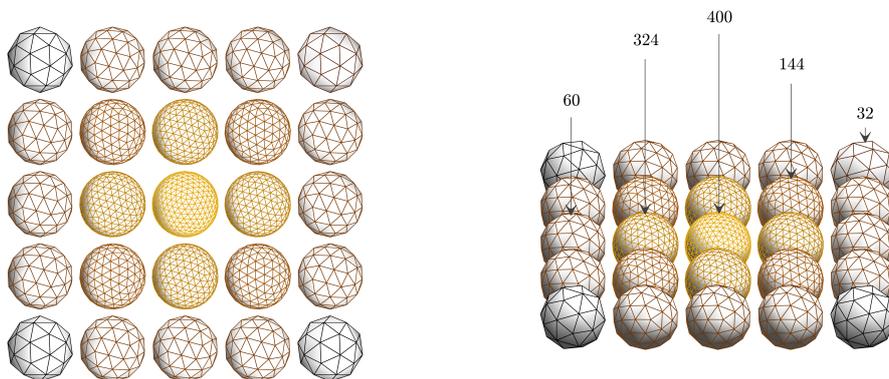


FIGURE III.8 – Représentation en 2D d'une distribution de maillage des surfaces des nanoparticules. Des exemples pour les nombres de facettes utilisées sont indiqués sur la figure de droite.

Comme nous l'avons déjà souligné, le poids du calcul numérique évolue de façon quadratique avec le nombre total de facettes N_v [63]. Par conséquent, cette méthode

augmente considérablement les potentialités de calcul. Cependant, ce que nous gagnons en possibilités, nous le perdons en fiabilité. En procédant ainsi, on décrit mal une partie des interactions. Conceptuellement, cette approche revient en fait à dissocier 3 contributions au comportement d'ensemble pourtant corrélé :

- le champ lointain rayonné par l'ensemble des nanoparticules (dipolaire),
- le champ proche rayonné par ses plus proches voisines (dipolaire et multipolaire),
- le rôle indirect des interactions (quelles que soient leurs natures) entre des nanoparticules lointaines dont l'influence se transmet à la nanoparticule centrale.

A priori, nous simulons correctement les deux premières contributions mais nous supposons que la troisième est relativement faible et de portée limitée. Tout compte fait, il s'agit là encore d'une façon approximative de tenir compte des corrélations. Nous discuterons de sa validité lorsque nous présenterons les résultats d'optimisation.

Calcul numérique de la permittivité effective Nous souhaitons effectuer des comparaisons avec les formalismes de type milieux effectifs que nous avons présentés. Pour cela, il nous faut définir une permittivité effective qui puisse être calculée numériquement. Nous avons vu que la fraction volumique ϕ_v dans le volume \mathcal{V} (Fig. III.7) est représentative d'une assemblée infinie. En adéquation avec la théorie des milieux effectifs, la méthode que nous employons consiste à moyennner spatialement le champ électrique et le déplacement électrique dans ce volume pour en déduire la permittivité effective à partir de l'Eq. (III.4).

Pour ce faire, nous avons choisi un ensemble (discret) de points répartis uniformément dans \mathcal{V} . Localement, la valeur de la permittivité $\tilde{\varepsilon}$ (scalaire) en chaque point est donnée par :

$$\tilde{\varepsilon}(\mathbf{r}, \omega) = \begin{cases} \varepsilon(\omega) & \text{si } \|\mathbf{r}\| \leq D/2, \\ \varepsilon_m & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{III.27})$$

La permittivité du métal ε est calculée grâce au modèle de Drude simple, Eq. (I.10). Puis, grâce à MNPBEM, nous simulons le champ électrique total $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ en chaque point (l'ensemble de points en question est représenté par la grille bleue sur la Fig. III.7). On déduit ensuite le déplacement électrique local $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ en chaque point grâce à l'Eq. (I.4). Soit ici :

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega). \quad (\text{III.28})$$

En effectuant une simple moyenne arithmétique sur l'ensemble des points de \mathcal{V} , on obtient directement le champ électrique moyen $\bar{\mathbf{E}}$ et le déplacement électrique moyen $\bar{\mathbf{D}}$ dans le volume.

L'hypothèse centrale des modèles de type milieux effectifs est qu'il existe une permittivité effective ϵ_{eff} vérifiant l'Eq. (III.4). En supposant que le matériau est isotrope, $\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{\text{eff}} \mathbb{1}_3$, où ϵ_{eff} est la permittivité effective (scalaire) du matériau. En projetant l'équation précédente sur n'importe laquelle des directions $\alpha = x, y$ ou z , on montre que ϵ_{eff} vérifie :

$$\sum_{\mathbf{r} \in \mathcal{V}} D_{\alpha}(\mathbf{r}, \omega) = \epsilon_0 \epsilon_{\text{eff}} \sum_{\mathbf{r} \in \mathcal{V}} E_{\alpha}(\mathbf{r}, \omega), \quad (\text{III.29})$$

où D_{α} et E_{α} sont les composantes cartésiennes des champs dans la base usuelle $(\mathbf{u}_x, \mathbf{u}_y, \mathbf{u}_z)$.

Dans ce qui va suivre, les systèmes que nous étudierons respecteront systématiquement des symétries planaires par rapport aux trois plans principaux passant par l'origine.¹⁴ Nous avons choisi de plus de considérer une polarisation selon \mathbf{u}_z . Dans ces conditions, on montre aisément que $\bar{\mathbf{D}}$ et $\bar{\mathbf{E}}$ sont colinéaires et dirigés selon \mathbf{u}_z . D'où $\bar{D}_{\alpha} = \bar{E}_{\alpha} = 0$ dans les deux autres directions. Le seul cas où l'Eq. (III.29) a un intérêt est donc pour $\alpha = z$.

Finalement, la permittivité effective du volume \mathcal{V} est obtenue en effectuant un simple rapport de sommes¹⁵ :

$$\epsilon_{\text{eff}}(\omega) = \frac{\bar{D}_z(\omega)}{\epsilon_0 \bar{E}_z(\omega)} = \frac{\sum_{\mathbf{r} \in \mathcal{V}} D_z(\mathbf{r}, \omega)}{\epsilon_0 \sum_{\mathbf{r} \in \mathcal{V}} E_z(\mathbf{r}, \omega)} \quad (\text{III.30})$$

Pour résumer, de façon explicite, lorsque l'assemblée est soumise à un rayonnement de pulsation ω , la permittivité effective du volume \mathcal{V} , de fraction volumique ϕ_v , est calculée numériquement grâce à la relation suivante :

Permittivité effective d'une assemblée (approche numérique)

$$\epsilon_{\text{eff}}(\omega) = \frac{\sum_{\mathbf{r} \in \mathcal{V}} \tilde{\epsilon}(\mathbf{r}, \omega) E_z(\mathbf{r}, \omega)}{\sum_{\mathbf{r} \in \mathcal{V}} E_z(\mathbf{r}, \omega)} \quad (\text{III.31})$$

où

- ω est choisi en entrée,

14. Une assemblée « infinie », vérifie ces symétries. Nous ne perdons donc pas en généralité en effectuant cette restriction.

15. Pour une organisation cubique simple et impliquant les symétries planaires évoquées plus haut, en pratique, les sommes ne sont en fait effectuées que pour $x \geq 0$ et $y \geq 0$, ce qui a permis de réduire le poids du calcul numérique par un facteur 4.

- $\tilde{\varepsilon}(\mathbf{r}, \omega)$ est obtenue directement grâce à l'Eq. (III.27) en fonction de ω ,
- E_z est calculé numériquement en chaque point \mathbf{r} grâce à MNPBEM.

Il ne reste qu'à déterminer le nombre de nanoparticules, le maillage de surface des nanoparticules, ainsi que la densité de points dans le volume \mathcal{V} permettant d'obtenir une évaluation fiable des moyennes dont nous avons besoin. Il s'agit en fait d'une étude d'optimisation et de convergence dont nous allons maintenant présenter les grandes lignes.

III.2.4 Optimisation et validation de la méthode numérique

Rappelons que notre système de référence est une assemblée de nanoparticules d'argent organisée sur un réseau CS dans une matrice de permittivité diélectrique élevée. Pour éviter toute ambiguïté, nous insistons sur le fait que la méthode que nous venons de présenter implique deux discrétisations de natures différentes :

- Les surfaces des nanoparticules sont discrétisées. Il s'agit d'une collection de facettes élémentaires. Nous y faisons référence en tant que *distribution de maillage*.
- Le volume élémentaire est discrétisé. Il s'agit d'un ensemble de points répartis uniformément au sein du volume \mathcal{V} contenant la particule centrale. Nous y faisons référence en tant que *grille*.

Nous cherchons ici à déterminer les caractéristiques optimales de ces deux discrétisations. L'étude de la distribution du maillage nous permettra également de mieux décrire l'importance relative des interactions de plus ou moins longue portée au sein d'un agrégat.

Optimisation de la grille et de la distribution de maillage Nous avons commencé par déterminer le nombre de points de la grille permettant d'atteindre la convergence lors du calcul des champs moyens (c'est-à-dire les sommes de l'Eq. (III.29)). Nous avons considéré un agencement cubique de 5^3 nanoparticules, dont la distribution de maillage (facettes) était la plus fine possible tout en minimisant le temps de calcul nécessaire. Puisque nous cherchons à obtenir des spectres, nous souhaitons obtenir les résultats pour une seule longueur d'onde en moins d'une heure. La permittivité effective a été simulée pour différentes fractions volumiques et à plusieurs longueurs d'onde voisines de la longueur d'onde de résonance du système LSPR préalablement estimée.

La fraction volumique maximale a été fixée à $\phi_v = 0.45$. Pour des particules de 20 nm de diamètre en organisation CS, cela correspond à une distance interparticule minimale d'environ 1 nm.¹⁶ Comme l'illustre la Fig. III.9, nous avons progressivement diminué le nombre de points.

16. On rappelle que la limite théorique pour un empilement CS de sphères dures (cas de contact) est $\phi_v^{\max, \text{CS}} = 0.52$.

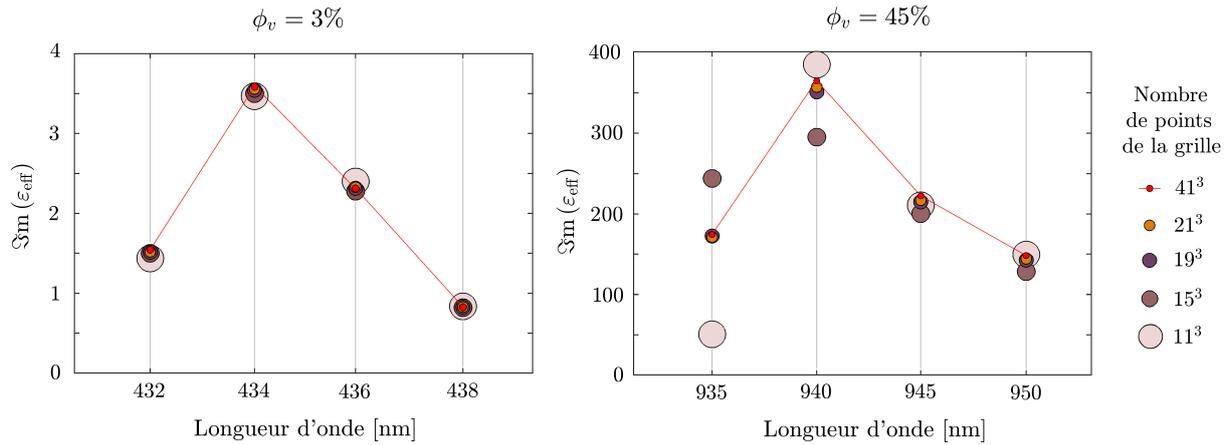


FIGURE III.9 – Évolution et convergence de la permittivité effective en fonction de la densité de points de calcul pour une fraction volumique faible (à gauche) et élevée (à droite) pour des longueurs d'onde voisines des LSPR respectives. Les points de la grille sont distribués régulièrement dans le repère cartésien ($\Delta_x = \Delta_y = \Delta_z = \text{cste.}$).

On constate qu'à faible fraction volumique (à gauche), on obtient une résonance à 434 nm.¹⁷ La convergence est atteinte rapidement, l'utilisation d'une grille contenant 15^3 points aboutit au même résultat qu'avec une grille de 41^3 points à 3% près quelle que soit λ . À forte fraction volumique (à droite), on obtient une résonance à 940 nm. La convergence est plus lente. 21^3 points aboutit au même résultat que 41^3 points à 3% près, quelle que soit λ . Cette convergence plus lente est logique, elle reflète le fait que les variations locales du champ électrique sont plus importantes qu'à fraction volumique faible.

Cette illustration est donnée pour la partie imaginaire de la permittivité effective (Eq. (III.31)), mais les résultats sont tout à fait similaires pour la partie réelle. L'étude approfondie est disponible par ailleurs.

Conclusion : une grille contenant 21^3 points a été retenue. Nous avons vérifié que pour $\phi_v \leq 40\%$, cela permet de s'approcher d'une précision de l'ordre de 1 nm sur λ^r et de l'ordre de 2% sur $\max[\text{Im}(\epsilon_{\text{eff}})]$.

Nous avons ensuite étudié l'influence du maillage. La finesse de la distribution de maillage limite les possibilités de calcul, il n'était donc pas possible d'obtenir des valeurs de référence pour un « grand » agrégat avec un maillage très fin. Nous avons donc procédé par itération en partant d'un agrégat cubique en $3 \times 3 \times 3$ et en ajoutant des nanoparticules de plus en plus lointaines (sans briser les symétries, précieuses en termes de temps de

17. La résonance correspond au maximum du spectre de $\text{Im}(\epsilon_{\text{eff}})$.

calcul). À chaque ajout de nouvelles particules, nous avons veillé à utiliser les maillages les plus fins possibles. Des agrégats types sont présentés sur la Fig. III.10.

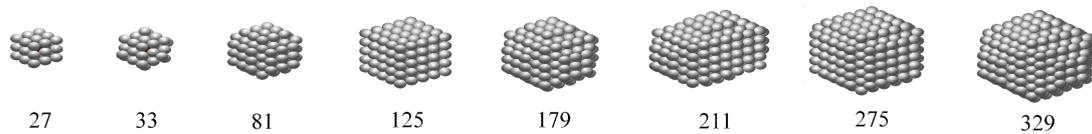


FIGURE III.10 – Exemples d’agrégats étudiés pour l’optimisation et les études de convergence. Le nombre de nanoparticules qu’ils contiennent est indiqué en dessous.

La Fig. III.11 donne un exemple de résultats obtenus pour un agrégat cubique en $5 \times 5 \times 5$.¹⁸ Les résultats pour la partie réelle de la permittivité sont similaires.

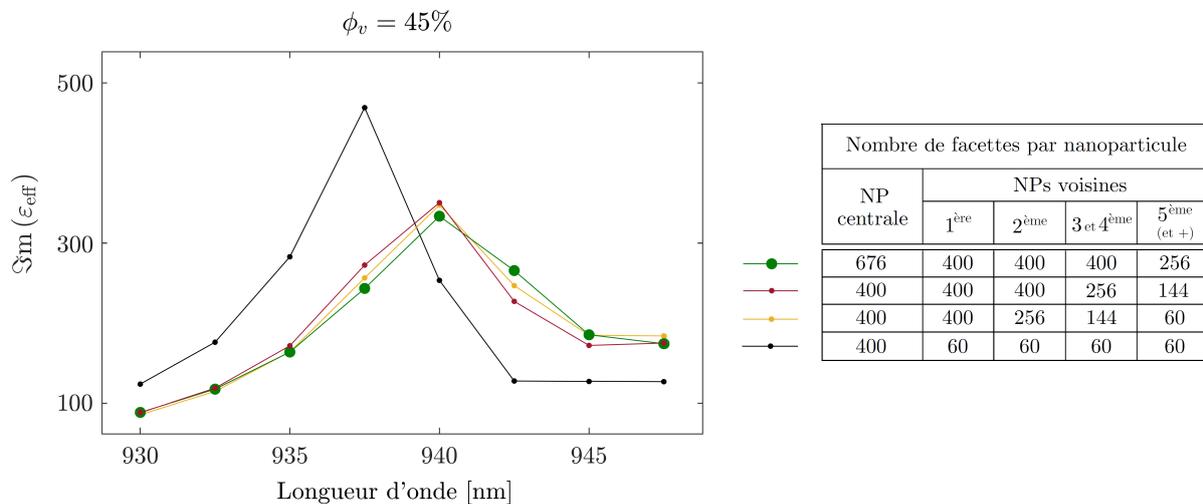


FIGURE III.11 – Évolution de la permittivité effective en fonction de la longueur d’onde au voisinage de la résonance pour différentes distributions de maillage de surface dans un système en forte interaction. Les valeurs très élevées de la permittivité effective découlent de la valeur de la permittivité de la matrice (*cf* proportionnalité Eqs. (III.15) et (III.19)).

Sur cette figure, il faut comparer chaque courbe au système le plus fin que nous ayons pu simuler : la courbe verte. Qualitativement, trois observations nous semblent intéressantes :

(1) En comparant avec la courbe noire, on constate que si les premières voisines sont grossièrement modélisées (60 facettes), cela induit un décalage de la résonance. Il découle de la mauvaise description des interactions dipolaires.

18. Les résultats que nous avons obtenus pour des agrégats plus grands sont qualitativement similaires. Cependant, le temps de calcul étant beaucoup plus important, les vérifications n’ont été effectuées qu’à deux voire trois longueurs d’onde. Les graphiques obtenus sont donc moins évocateurs et ne seront pas reportés ici.

(2) En comparant avec la courbe rouge, on retrouve le fait qu'un maillage de 400 facettes pour la particule centrale est suffisant même lorsque le système est en forte interaction [110, 145].¹⁹

(3) La comparaison entre les courbes verte et jaune nous semble la plus intéressante. On constate qu'à partir des 4^{èmes} particules voisines, l'utilisation d'un maillage plus fin que 60 facettes n'est pas impératif.²⁰ Sur le plan technique, cela signifie que les interactions entre deux particules lointaines peuvent être modélisées grossièrement sans que cela n'ait d'influence significative sur le comportement de la nanoparticule centrale. Cette observation renforce la légitimité de notre approche. Par ailleurs, cela permet aussi d'évaluer le nombre de particules que l'on peut simuler à puissance de calcul donnée. Enfin, sur le plan théorique, cela illustre une potentielle estimation de la portée des corrélations.

Conclusion : nous avons sélectionné la distribution de maillage correspondant à la courbe jaune (400 400 256 144 144 60 60 60 *etc*). Nous estimons ainsi une précision de l'ordre de 5% pour l'amplitude de la permittivité effective et de l'ordre de 1 nm pour la position spectrale de la résonance.

Cette étude d'optimisation permet également d'illustrer la différence de point de vue avec l'approche analytique de Torquato pour laquelle l'approximation centrale consiste à prendre en compte les corrélations, mais limitées à des corrélations à 3 corps [179]. En ce qui nous concerne :

Conclusion sur la prise en compte des corrélations

Nous considérons que *toutes* les corrélations doivent être prises en compte (c'est-à-dire jusqu'à $N_{\text{NP-corps}}$ où N_{NP} est le nombre total de nanoparticules) mais que leur influence diminue lorsque la distance qui sépare chaque particule de la région d'intérêt augmente, ce qui permet de modéliser grossièrement les champs proches rayonnés par les particules lointaines.

Influence du nombre de particules Les paramètres d'entrée permettant de modéliser les assemblées ayant été déterminés, nous avons pu étudier l'influence du nombre de particules.

19. L'étude détaillée est disponible par ailleurs. Quantitativement, nous trouvons des erreurs < 1 nm sur la position et $< 5\%$ sur l'amplitude.

20. Les erreurs sont les mêmes que celles données dans la note précédente et cette observation a été confirmée pour des agrégats contenant un plus grand nombre de particules, dans la limite $\phi_v < 45\%$.

La Fig. III.12 présente l'évolution de la longueur d'onde de résonance λ_{eff}^r pour un nombre de particules croissant (*cf* Fig. III.10) et pour différentes fractions volumiques de métal. Les erreurs indiquées ont été définies en comparant à l'agrégat le plus grand que nous avons simulé ($N_{\text{max}} = 329$ nanoparticules), c'est-à-dire :

$$\text{Variation absolue} \equiv \left| \lambda_{\text{eff},N}^r - \lambda_{\text{eff},N_{\text{max}}}^r \right| \quad (\text{III.32})$$

et

$$\text{Variation relative} \equiv \frac{\left| \lambda_{\text{eff},N}^r - \lambda_{\text{eff},N_{\text{max}}}^r \right|}{\lambda_{\text{eff},N_{\text{max}}}^r}. \quad (\text{III.33})$$

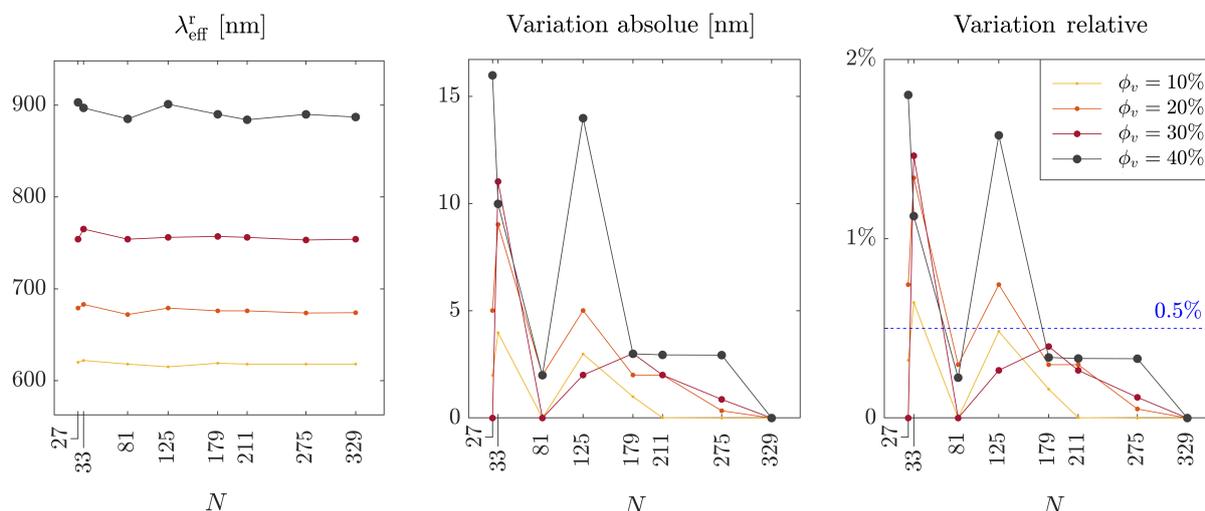


FIGURE III.12 – Convergence de la longueur d'onde de résonance effective du volume \mathcal{V} en fonction du nombre total de nanoparticules et de la fraction volumique de métal (à gauche). Les erreurs absolues (au centre) et relatives (à droite) sont définies Eqs. (III.32) et (III.33) respectivement.

De façon qualitative, on constate (figure de gauche) que la position de la LSPR effective de l'assemblée dépend assez peu du nombre de nanoparticules. En fait, le paramètre crucial est la fraction volumique. De façon plus quantitative (figure centrale), quelle que soit la fraction volumique, en comparant le plus petit agrégat (27 NPs) et le plus grand (329 NPs), le décalage n'excède pas une quinzaine de nanomètres. D'autre part (figure de droite), à partir de 179 particules, la variation relative reste $< 0.5\%$. Notre approche de calcul sur un « volume élémentaire » situé au centre d'un agrégat de taille fini semble donc relativement bien adaptée à l'étude de la position spectrale de la LSPR.

En revanche, en ce qui concerne la valeur de la permittivité effective à la résonance, nos résultats semblent moins satisfaisants.

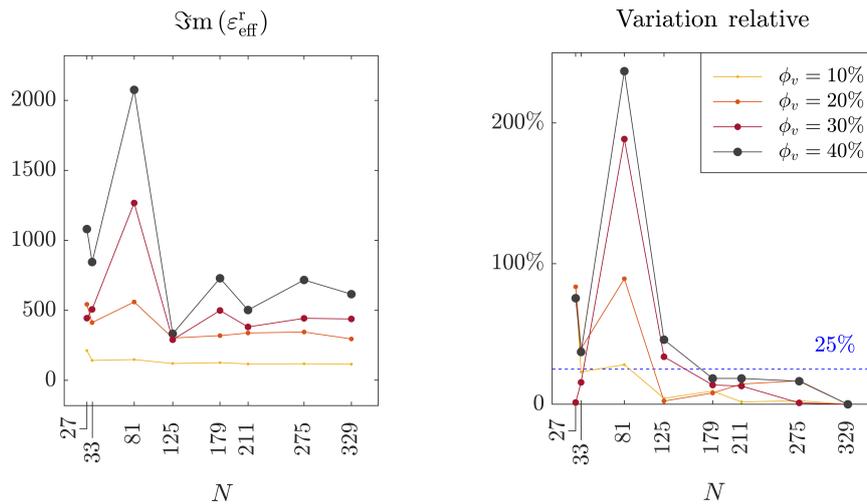


FIGURE III.13 – Convergence de la permittivité effective du volume \mathcal{V} à la résonance en fonction du nombre total de nanoparticules et de la fraction volumique de métal (à gauche). Les erreurs absolues (au centre) et relatives (à droite) sont définies de la même façon que précédemment (*cf* Eqs. (III.32) et (III.33)).

De la même façon que pour la longueur d'onde de résonance, la Fig. III.13 présente la partie imaginaire de la permittivité à la résonance $\varepsilon_{\text{eff}}^r$ et la variation relative associée. Les résultats sont tout à fait similaires pour la partie réelle. Qualitativement (figure de gauche), on observe bien un début de convergence. Quantitativement, les choses sont moins évidentes, une variation de l'ordre de 20% demeure, notamment pour une fraction volumique élevée. Nous y reviendrons dans la section consacrée aux perspectives. Les interprétations relatives à l'amplitude de la résonance seront donc effectuées avec précaution.

Conclusion sur la validité de la méthode numérique

En utilisant une grille de 21^3 points, la distribution de maillage définie précédemment (400 400 256 144 60) et 329 particules, nous parvenons à modéliser le comportement effectif d'une assemblée dense de fraction volumique $\phi_v \leq 45\%$ avec une précision de l'ordre de 3 nm ($\sim 0.5\%$) sur la position du pic principal et 25% sur l'amplitude de la résonance. Notre approche numérique basée sur le calcul de la permittivité effective d'un volume élémentaire est bien adaptée pour étudier qualitativement la validité des modèles analytiques concernant la position de la LSPR effective d'une assemblée « infinie ».

Extension à d'autres systèmes Nous avons vérifié que les précisions que nous présentons sont systématiquement améliorées lorsque la fraction volumique d'inclusions est

$< 45\%$ et/ou si un autre matériau que l'argent est considéré et/ou si la matrice est de permittivité diélectrique plus faible.

III.3 Résultats et discussion

Dans cette section nous comparons les résultats des simulations numériques aux modèles analytiques que nous avons présentés : Maxwell Garnett (III.15b) et Torquato Eq. (III.19). Nous étudierons les tendances générales, puis nous nous concentrerons sur la position spectrale de la LSPR. Nous verrons que les simulations numériques sont en bon accord avec les prédictions de Torquato *et al*, ce qui nous permettra de proposer des limites de validité du modèle de Maxwell Garnett en termes de fraction volumique d'inclusions et d'organisation spatiale.

III.3.1 Comparaison des approches

Tendances générales Ici, nous présentons succinctement les spectres de permittivité effective obtenus par notre méthode numérique et nous les comparons qualitativement aux modèles analytiques.

Nous présentons là encore le cas le plus défavorable : des assemblées de particules d'argent, en organisation cubique simple (CS) et en matrice de permittivité élevée. Sur la Fig. III.14, la partie réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) de la permittivité effective d'une assemblée sont représentées. Elles sont décrites grâce aux trois approches que nous avons présentées :

- le formalisme analytique de Maxwell Garnett (en noir), Eq. (III.15b),
- le formalisme analytique de Torquato (en orange), Eq. (III.19),
- l'approche numérique que nous venons de présenter (en bleu), Eq. (III.31), appliquée à un agrégat de 329 nanoparticules.

Observations générales sur la réponse optique d'une assemblée

Pour les trois approches, on observe un pic principal. Lorsque ϕ_v augmente on observe un décalage vers le rouge de ce dernier. Ce décalage a déjà été décrit pour le dimère (Fig. II.16), il découle de l'augmentation des interactions.

On observe également une augmentation de l'amplitude du pic lorsque ϕ_v augmente. Cette augmentation est plus marquée que pour le dimère (Fig. II.16).

Enfin, l'approche de Torquato et notre approche numérique prédisent un pic secondaire. Son amplitude augmente lorsque ϕ_v augmente mais reste toujours plus faible

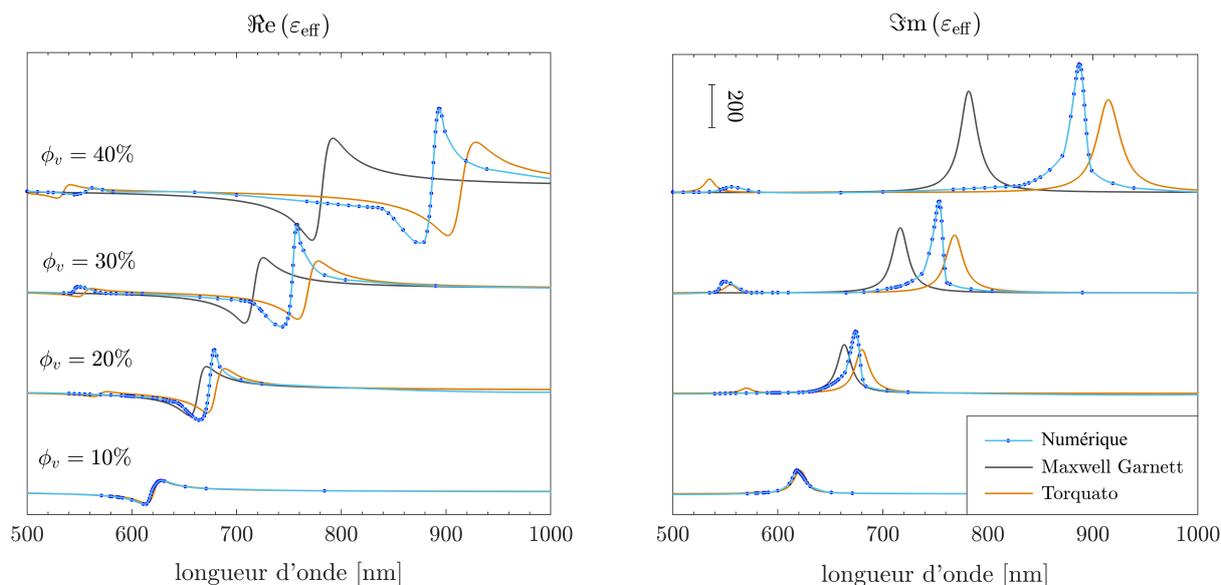


FIGURE III.14 – Résultats des simulations numériques de la dépendance spectrale de la permittivité effective d'une assemblée, pour différentes fractions volumiques de métal. Comparaison aux modèles analytiques. Partie réelle à gauche, partie imaginaire à droite. Particules d'argent de 20 nm de diamètre en matrice de permittivité élevée, $\epsilon_m = 7$. L'échelle en ordonnée est indiquée par le segment vertical.

que celle du pic principal (rapport d'amplitude de l'ordre de 15%). Le pic secondaire se décale vers le bleu lorsque ϕ_v augmente. Cette excitation n'est pas décrite par l'approche de Maxwell Garnett.

Nature des deux modes de résonance plasmon L'approche numérique et l'approche analytique de Torquato permettent toutes les deux de décrire l'excitation de deux modes plasmon, mais l'un des avantages de l'approche numérique est la possibilité d'étudier la nature des excitations plasmoniques par l'intermédiaire des densités de charge surfacique. Ainsi, dans ce paragraphe, nous étudions plus en détail la nature des deux excitations.

Sur la Fig. III.15, nous avons représenté les charges de surface induites à la longueur d'onde d'excitation du pic principal. Pour cette illustration un agrégat de 179 nanoparticules a été considéré, il est représenté en entier à gauche. La figure de droite est un agrandissement sur les 27 nanoparticules centrales. On retrouve ici l'excitation dipolaire collective et uniforme à laquelle nous nous attendions : cette excitation correspond bien au « mode uniforme ».

Sur la Fig. III.16, nous avons représenté les charges de surfaces associées à l'excitation de haute énergie (deuxième mode). L'agrégat étudié est le même qu'à la figure précédente, il est représenté en entier à gauche. Son étude graphique en 2D est plus compliquée. Des représentations dans les deux plans principaux xy et xz sont données au centre (centre

gauche et droite respectivement). La figure de droite est un agrandissement sur les trois nanoparticules centrales dans la direction x .

L'interprétation associée est incertaine, nous nous contenterons de donner des pistes de réflexion. Sur la nanoparticule centrale, on observe quatre pôles de charge, on peut donc penser à une excitation quadripolaire. Sur les nanoparticules qui l'entourent, on en observe plutôt huit, on peut donc penser à une excitation octopolaire. Sur les représentations planes, on devine une périodicité des charges de surface portées par chaque nanoparticule, on peut donc penser à une excitation collective, de nature non uniforme ou périodique.²¹

L'intérêt pratique de cette excitation dans l'UV est moindre, dans cette étude son principal intérêt est en fait de renforcer les deux approches en question et de souligner une fois encore l'importance des corrélations multiples. Dans ce qui suit, nous nous concentrerons sur l'excitation uniforme de plus basse énergie.

Écarts entre les approches Ici, nous étudions plus précisément le pic principal de la Fig. III.14 tel qu'il est décrit par les trois approches qui nous intéressent.

Pour $\phi_v = 10\%$, les trois approches sont en très bonne adéquation (écart relatif sur l'amplitude et la position de la LSPR $< 1\%$). Cela permet de valider notre approche numérique, au moins dans un cas avec peu d'interactions.

Pour $\phi_v > 10\%$, concernant l'amplitude de la résonance, lorsque ϕ_v augmente, l'approche numérique décrit une augmentation plus importante qu'avec les approches analytiques. Cependant, la précision de la méthode numérique ne permet pas de discuter des

21. Nous n'avons pas effectué de nouvelles simulations numériques qui permettraient de mettre en évidence une telle excitation à fractions volumiques plus faibles, cf Fig. III.14 Soit les longueurs d'onde considérées initialement n'étaient pas les bonnes, soit le second pic n'apparaît pas numériquement pour $\phi_v \leq 20\%$.

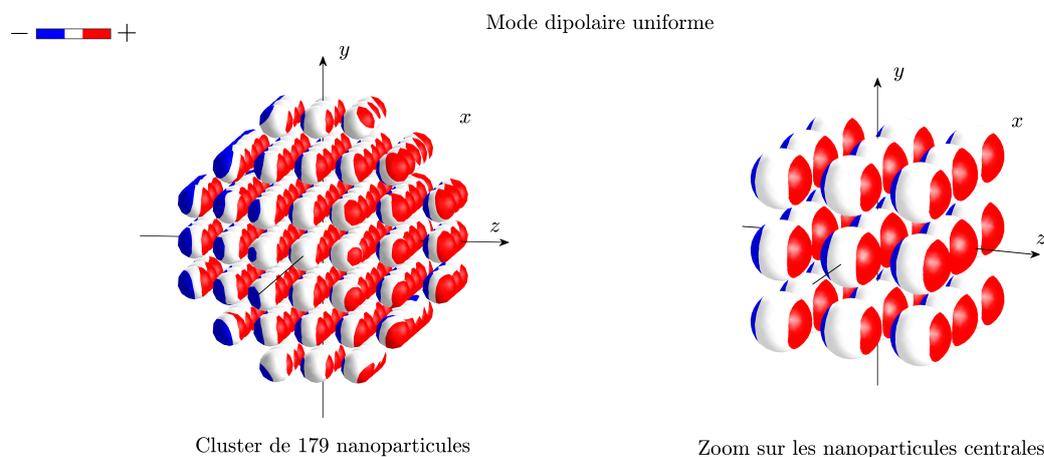


FIGURE III.15 – Représentation des charges de surface pour le pic de basse énergie. Cas d'un agrégat de 179 nanoparticules, $\phi_v = 30\%$, $\epsilon_m = 7$, $\lambda = 753$ nm. Champ incident polarisé selon z .

écarts en amplitude de façon quantitative (Fig. III.13). Il est probable que cette imprécision conduise à une surestimation de la permittivité à la résonance par notre méthode. En revanche, en comparant le modèle de Maxwell Garnett à celui de Torquato, on constate que ce dernier décrit une permittivité plus faible à la résonance. Ce comportement nous semble être cohérent avec l'idée d'un amortissement plasmon supplémentaire découlant d'interactions plus importantes. Dans ce qui suit, nous nous concentrerons sur les longueurs d'onde à la résonance.

L'évolution de la position de la LSPR en fonction de ϕ_v , est représentée à gauche sur la Fig. III.17 pour les trois approches.

En ce qui concerne les données issues de l'approche numérique (en bleu), on rappelle que lors de l'étude de convergence, nous avons vu que lorsque le nombre de particules augmente de 179 à 329, les variations de λ^r sont inférieures à 3 nm. Si l'on considère que les barres d'erreurs de la méthode numérique devraient être de ± 3 nm, alors elles seraient plus petites que les points bleus.

À propos des écarts entre les approches, on constate que le décalage vers le rouge, lorsque ϕ_v augmente, est plus marqué en utilisant Torquato qu'en utilisant notre approche numérique. Pour l'approche de Maxwell Garnett, l'inverse est observé. Concrètement, en se basant sur l'approche numérique, l'approche de Maxwell Garnett sous-estime l'effet des interactions tandis que celle de Torquato les surestime légèrement. De façon plus quantitative, sur la figure de droite, l'écart absolu entre les λ_{eff}^r analytiques et numérique est représenté. On constate que, pour une assemblée d'argent d'arrangement CS en matrice de permittivité élevée et jusqu'à $\phi_v = 15\%$, les écarts en λ_{eff}^r entre les approches sont inférieurs à 5 nm. Mais lorsque la densité augmente, les écarts deviennent importants :

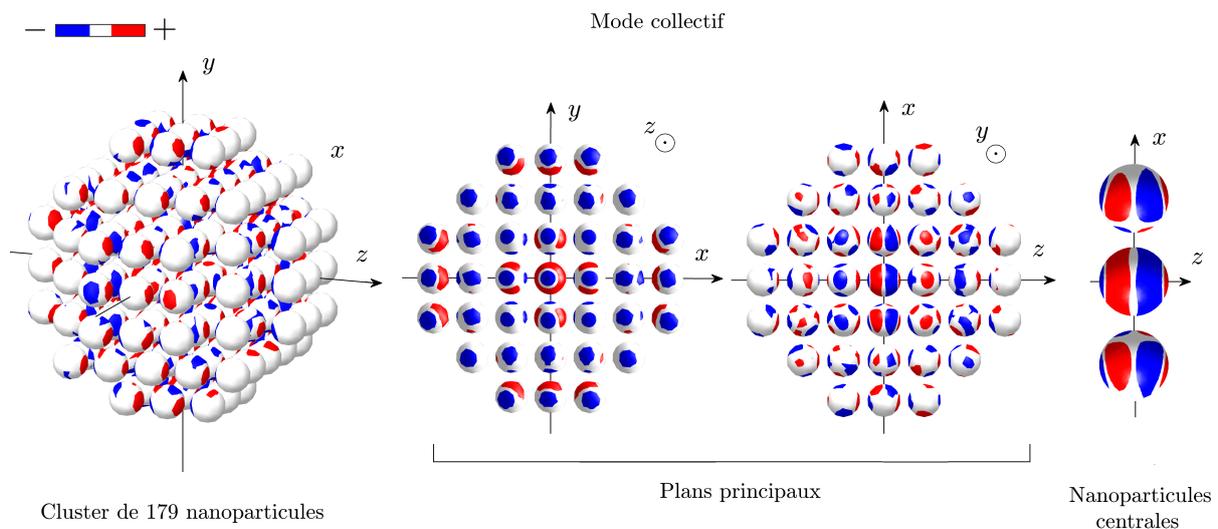


FIGURE III.16 – Représentation des charges de surface pour le pic de haute énergie. Cas d'un agrégat de 179 nanoparticules, $\phi_v = 30\%$, $\varepsilon_m = 7$, $\lambda = 540$ nm. Champ incident polarisé selon z .

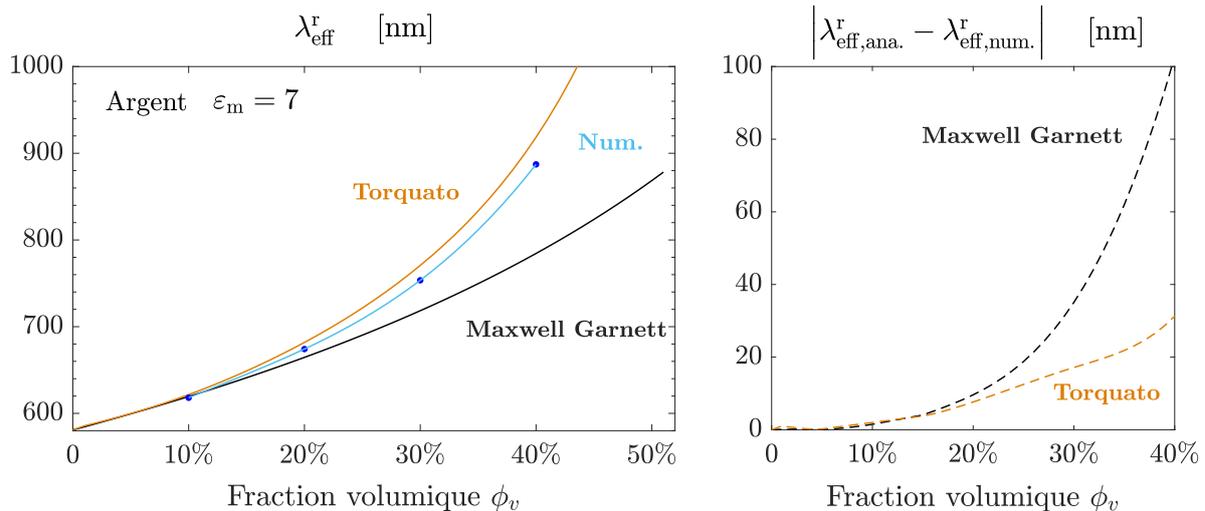


FIGURE III.17 – À gauche, évolution de la position spectrale du pic principal en fonction de la fraction volumique d’inclusions pour les trois approches étudiées. À droite, évolution de l’écart absolu (en nanomètre) entre les approches analytiques et notre méthode numérique déduit de la figure de gauche. Particules d’argent, $D = 20$ nm, organisation CS et $\varepsilon_m = 7$.

pour $\phi_v = 40\%$, l’écart entre Maxwell Garnett et l’approche numérique est de 100 nm contre 30 nm pour l’approche de Torquato.

Conclusions sur la validité des approches analytiques

L’accord entre la description analytique de Torquato et notre approche numérique est meilleur qu’avec le modèle de Maxwell Garnett (déjà visible sur la Fig. III.14). En outre, le modèle de Torquato et col. et nos résultats de simulations suggèrent que les corrélations induisent un effet collectif responsable d’une excitation secondaire de haute énergie, probablement d’ordre multipolaire. La bonne adéquation dans la description de l’excitation du mode dipolaire uniforme doublée d’une description similaire d’un deuxième pic de plus haute énergie, permettent une validation mutuelle des deux approches ; cela renforce notre confiance dans les valeurs du paramètre d’interaction organisationnel ζ (cf Annexe A.18 p. 232).

Influence de la nature des matériaux L’étude de référence pour l’argent dans une matrice de permittivité élevée nous garantit des précisions similaires (ou meilleures) pour l’or et/ou pour des matrices de permittivité plus faible. Nous pouvons donc changer le métal et la matrice à paramètres numériques identiques.²²

22. Les simulations pour l’or ont été effectuées en utilisant les résultats expérimentaux d’Olmon et coll. [92] pour le massif. Nous rappelons que, pour d’autres matériaux que l’argent dans matrice de permittivité élevée, il faut être vigilant quant au choix du modèle pour la permittivité du métal. En général, dans le cadre de simulations numériques, le plus simple est d’utiliser directement les données

Sur la Fig. III.18, nous avons représenté la position spectrale du mode uniforme pour les trois approches et pour trois systèmes. De gauche à droite, nous avons rapporté une assemblée : d'argent dans une matrice de permittivité élevée, d'or dans une matrice de permittivité élevée et d'or dans l'air.

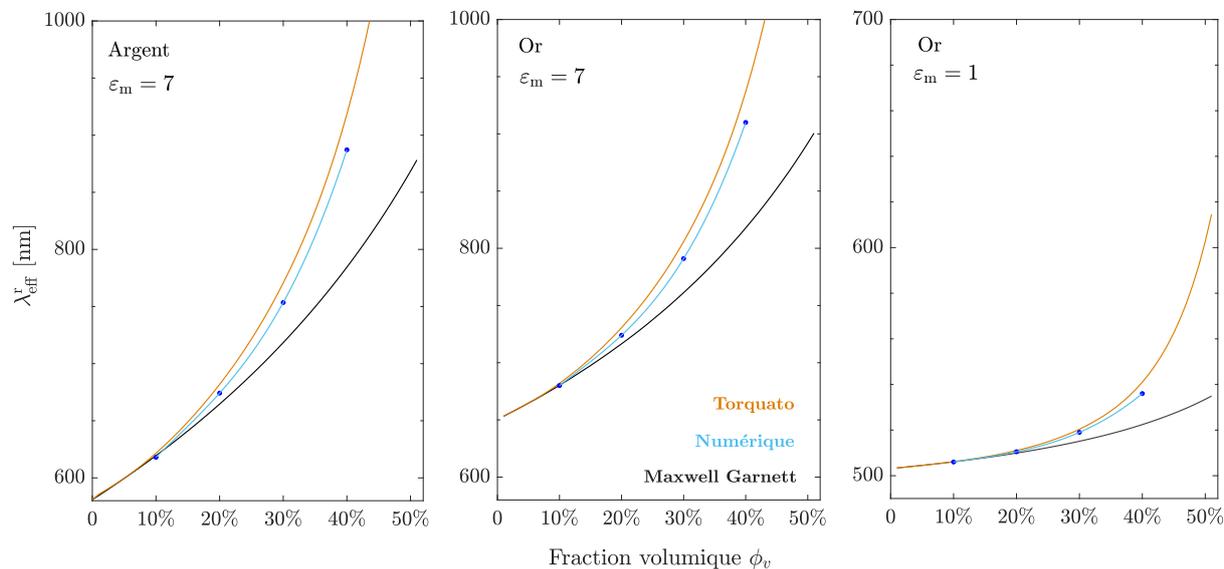


FIGURE III.18 – Influence de la fraction volumique sur la position spectrale du mode uniforme selon les trois approches étudiées. De gauche à droite, le matériau change puis la matrice.

Remarque : Les barres d'erreurs de la méthode numérique ne sont pas représentées, elles seraient plus petites que les points bleus utilisés.

De manière générale, *indépendamment de la nature des matériaux*, on constate que :

- si $\phi_v \rightarrow 0$, on retrouve le cas d'une particule isolée,
- si ϕ_v augmente, le mode dipolaire uniforme se décale vers le rouge,
- l'adéquation entre notre approche numérique et l'approche de Torquato est la meilleure,
- Maxwell Garnett sous-estime l'effet des interactions.

Plus spécifiquement, on peut étudier l'influence de la nature du métal en comparant les figures de gauche et du centre (pour les lesquelles ϵ_m est fixé). On constate que le décalage (relatif) vers le rouge est plus marqué pour l'argent. Ce résultat était prévisible, cf discussion relative à la Fig. III.5. On souligne que ce résultat met en lumière l'influence de la nature du métal sur les écarts entre les différents modèles et donc sur leur validité (nous y reviendrons à la Sec. III.3.2 p. 123). Concrètement, à ϕ_v et ϵ_m fixés, les écarts relatifs sur λ_{eff}^r entre les modèles sont légèrement plus importants pour l'argent que pour l'or.

expérimentales. Au besoin, des données brutes peuvent être corrigées pour y intégrer des effets de taille finie.

On peut également étudier l'influence de la nature de la matrice en comparant les figures du centre et de droite (pour lesquelles ε est fixé). On constate que le décalage (relatif) vers le rouge augmente lorsque ε_m augmente. Ce résultat était également prévisible, voir le rôle du paramètre ε_m dans les Eqs. (III.15b), (III.16) et (III.19) (respectivement p. 88, 89 et 96). Ce résultat met également en lumière l'influence de la permittivité de la matrice sur les écarts entre les différents modèles et donc sur leur validité (nous y reviendrons à la Sec. III.3.2 p. 123). Concrètement, à ϕ_v et ε fixés, les écarts relatifs sur λ_{eff}^r entre les modèles sont nettement plus importants que la permittivité de la matrice est grande.

Enfin, en se basant uniquement sur l'approche numérique, le Tab. III.1 rapporte des données quantitatives concernant les influences respectives du métal, de la matrice et de la fraction volumique. Il permet de se donner une idée du rôle respectif de ces paramètres.

| | Métal | Argent | Or | | Fraction volumique |
|----------------------|--|--------|-----|-----|--------------------|
| | Matrice | 7 | 7 | 1 | |
| Nanoparticule isolée | Référence [nm] $\lambda_{(0)}^r$ | 580 | 653 | 503 | 0% |
| Assemblée | Décalage $\frac{\lambda_{\text{eff}}^r - \lambda_{(0)}^r}{\lambda_{(0)}^r}$ | 16% | 10% | 1% | 20% |
| | | 52% | 39% | 6% | 40% |

TABLEAU III.1 – Influence de la nature des matériaux sur le décalage vers le rouge du mode uniforme lorsque la fraction volumique augmente prédit par l'approche numérique. Les valeurs renseignées correspondent aux points bleus de la Fig. III.18.

Influence de la taille des particules Nous ne l'avons pas rapporté ici par souci de concision, mais nos études ont confirmé l'une des hypothèses du modèle de Maxwell Garnett : la taille se simplifie du modèle (voir le paragraphe « Effet de taille » p. 91). Nos simulations pour différents diamètres ont montré que lorsque les distances interparticules sont supérieures à ~ 1 nm, le décalage en longueur d'onde du pic plasmon ne dépend que de $\phi_v \propto (D/d)$, ce qui nous semble tout à fait remarquable sur le plan théorique. Cependant, ces simulations ont été effectuées dans l'approximation quasi-statique et lorsque la taille des particules augmente, des effets dynamiques devraient conduire à une disparition de cette propriété.

Pour finir, nous donnons les conclusions générales que nous avons pu tirer des comparaisons entre les approches analytiques et notre approche numérique.

Conclusions générales déduites de l'approche numérique

Tous les modèles ont des tendances similaires :

- une augmentation de ϕ_v engendre une augmentation des interactions et du décalage vers le rouge,
- une augmentation de ε_m engendre une augmentation des interactions et du décalage vers le rouge,
- une amplification des LSPR (par exemple en remplaçant l'or par l'argent) engendre une augmentation des interactions et du décalage vers le rouge.

Pour des assemblées diluées, le comportement effectif est décrit de la même façon par les trois approches. Lorsque la densité augmente, l'accord entre nos simulations numériques et l'approche analytique de Torquato est relativement bon, indépendamment des matériaux considérés. Néanmoins, l'écart entre les deux augmente lorsque ϕ_v augmente. Pour finir, le modèle de Maxwell Garnett sous-estime l'effet des interactions d'autant plus que ϕ_v augmente.

Nous reviendrons sur les possibilités d'amélioration dans la section consacrée aux perspectives.

III.3.2 Problème des interactions et validité du modèle de Maxwell Garnett

Cette section conclura notre discussion des interactions dans une nanostructure plasmonique.

Dans la section précédente, nous avons validé l'approche analytique de Torquato *et al.*, Eq. (III.19). Dans cette section, nous laissons de côté la méthode numérique et nous utilisons l'approche de Torquato comme référence pour étudier la validité du modèle de Maxwell Garnett, Eq. (III.15b). En particulier, nous souhaitons établir des limites qualitatives pour le formalisme en ce qui concerne la position spectrale de la LSPR effective d'une assemblée, voir résumé dans l'Eq. (III.26).

Nous avons mentionné le fait que la limite de validité du modèle de Maxwell Garnett usuellement acceptée est $\phi_v \simeq 10\%$ et que cette limite est controversée. Au cours de cette étude, nous cherchions notamment un critère plus quantitatif. Un tel critère n'a pas pu être déterminé analytiquement, mais nous allons voir que le métal, la matrice et le type d'agencement doivent être considérés « au premier ordre ».

Grâce aux dépendances $\zeta(\phi_v)$, illustrées sur la Fig. III.4 p. 97 (à gauche), nous pouvons comparer les deux formalismes analytiques qui nous intéressent et proposer une estimation plus spécifique des limites du formalisme de Maxwell Garnett. Pour ce faire, introduisons l'écart relatif entre les longueurs d'onde de résonance décrite par les deux modèles, définis dans l'Eq. (III.26) par :

$$\text{Écart relatif attendu} \equiv \frac{|\lambda_{\text{MG}}^r - \lambda_{\text{Torq.}}^r|}{\lambda_{\text{MG}}^r}.$$

Sur la Fig. III.19, nous présentons le cas de l'or. La figure du dessous, pour l'argent, sera introduite ensuite. En comparant les graphiques de gauche et de droite, on retrouve le rôle important de la matrice. À la matrice de permittivité fixée, à droite par exemple, on constate également le rôle crucial de l'organisation spatiale.

Quand peut-on faire confiance au modèle de Maxwell-Garnett
en termes de position spectrale de la LSPR ?

À gauche, on voit par exemple que pour une organisation de type CS, le modèle de Maxwell Garnett semble bien adapté pour décrire le comportement d'assemblées organisées dans une matrice de permittivité faible (vide, air, *etc*) et cela même pour des fractions volumiques élevées : jusqu'à 30% en métal, l'erreur commise est inférieure à 2%. Pour des agencements de type CC ou CFC, tout autre paramètre identique, la validité semble s'étendre jusqu'à 50%. À l'inverse, il semble ne pas être adapté pour des assem-

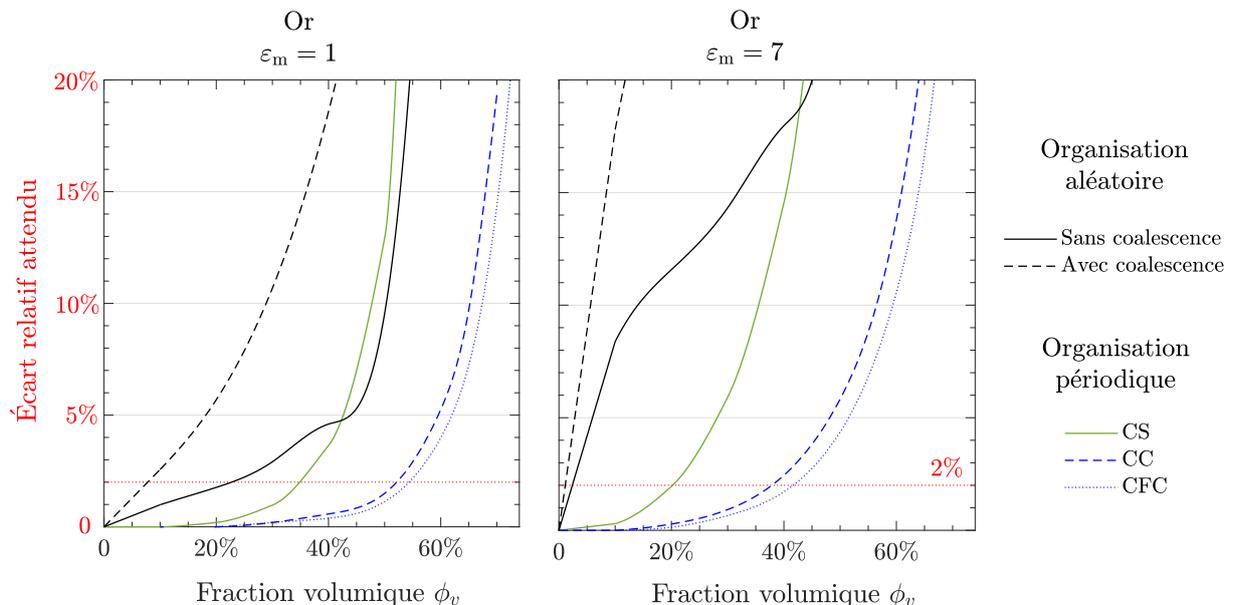


FIGURE III.19 – Diagramme de fiabilité de la formule de Maxwell Garnett pour une assemblée de particules d'or en fonction de la fraction volumique d'inclusions, pour différente permittivité de la matrice, faible (à droite) et élevée (à gauche) et pour différentes organisations spatiales d'assemblées. Étude en termes de longueur d'onde de résonance par comparaison avec l'approche de Torquato.

blées diluées d'organisations aléatoires. Nous insistons donc à nouveau sur l'influence probablement fondamentale de la distance minimale entre plus proches voisins à ϕ_v fixée (c'est-à-dire de la compacité).

En outre, à droite, pour une matrice de permittivité diélectrique élevée (ici $\varepsilon_m=7$), on constate que les limites de validité de 2 nm en position de la LSPR, sont systématiquement réduites. Elle est réduite à 20% pour une assemblée CS d'or et à 40% pour des assemblées CC et CFC d'or.

En complément, la Fig. III.20 présente un même diagramme de validité dans le cas d'assemblées d'argent. On observe globalement des tendances similaires, mais les limites de validité - tout autre paramètre identique - sont systématiquement plus basses pour l'argent que pour l'or, ce qui est attendu (*cf* Fig. III.5).

Les diagrammes des Figs. III.19 et III.20 permettent de choisir le modèle adapté pour la fonction Ξ lors de l'application de l'Eq. (III.26).

Conclusion sur l'influence de la fraction volumique de métal

Enfinement, nous pensons que c'est l'omission des paramètres importants que sont la nature des matériaux et l'organisation spatiale qui sont à l'origine de prises de positions apparemment contradictoires dans la littérature. Nous avons cité précédemment plusieurs références dans lesquelles les auteurs affirment que le formalisme de

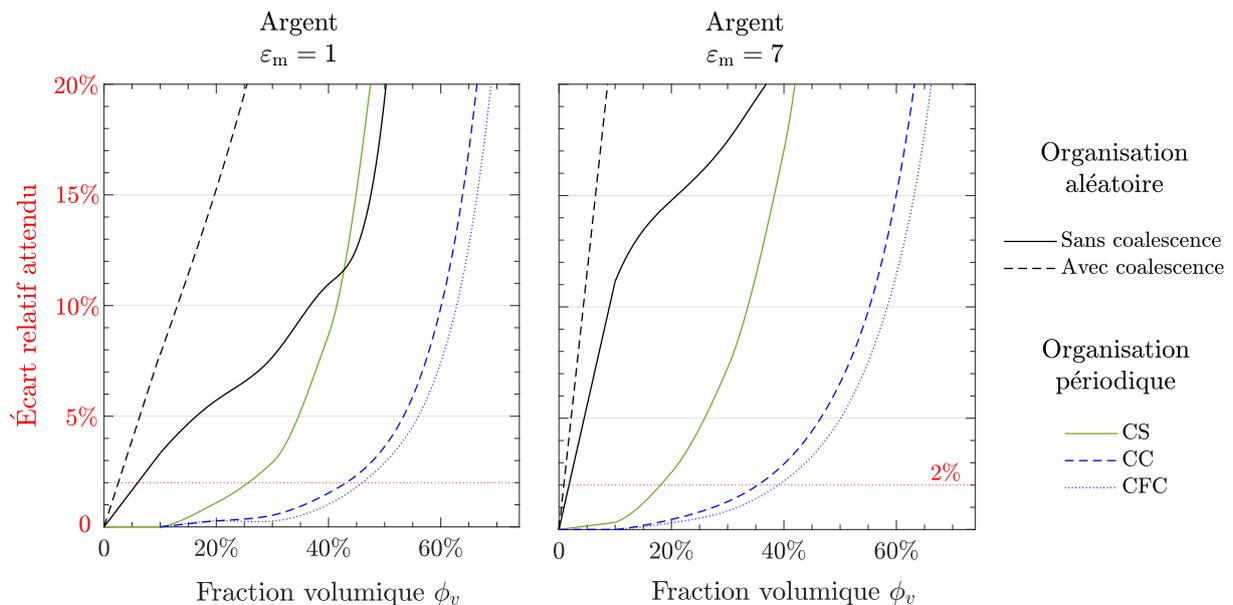


FIGURE III.20 – Diagramme de fiabilité de la formule de Maxwell Garnett pour une assemblée de particules d'argent en fonction de la fraction volumique d'inclusions, pour différente permittivité de la matrice, faible (à droite) et élevée (à gauche) et pour différentes organisations spatiales d'assemblées. Étude en termes de longueur d'onde de résonance par comparaison avec l'approche de Torquato.

Maxwell Garnett s'applique même dans le cas d'assemblées très denses et d'autres où les auteurs affirment à l'inverse que ce modèle est dépassé dès 0.5% en métal. En fait, ces prises de position ne sont pas contradictoires. Une étude au cas par cas pourrait permettre d'expliquer les adéquations ou les divergences observées pour chaque système... mais nous passons ici sur les perspectives que nous détaillerons après avoir discuté des limites de cette étude.

III.3.3 Limites de notre approche numérique

Nous avons mentionné le fait que le manque de précision de la méthode numérique concernant l'amplitude de la résonance limite la fiabilité d'une partie de nos conclusions. Dans ce paragraphe, nous discutons brièvement des autres limites dont l'étude sera renvoyée aux perspectives.

La limite la plus critique de notre étude concerne la dynamique : l'ensemble des simulations numériques a été effectué dans l'approximation quasi-statique (mode « stat »). Pour décrire un agrégat (ou une assemblée infinie) grâce à une approche théorique solide, il faudrait tenir compte des effets dynamiques (« effets de retard »). À ce sujet, les choses se compliquent puisque les approches de Maxwell Garnett et de Torquato reposent également sur l'approche quasi-statique (*cf* Eq. (5) de [66]). Nous n'aurions donc aucun modèle analytique avec lequel comparer. Nous pourrions penser au modèle de Mie-Maxwell Garnett, Eq. (III.18a). Celui-ci inclut l'expression dynamique de Mie de la polarisabilité d'une sphère. Mais ce modèle ne tient compte que des effets dynamiques *intrinsèques* : ceux qui apparaissent même pour une particule isolée et qui découlent de l'homogénéité du champ en son sein. Or nous savons que le rôle des effets dynamiques *extrinsèques*, liés aux interactions entre les particules, est également crucial. Nous avons notamment évoqué le fait que la dynamique extrinsèque conduit à un effet de forme dans le cas d'agrégats de taille finie [202, 203]. Certes, la comparaison entre les modèles de Mie-Maxwell Garnett et notre approche numérique en mode « retardé », pourrait être intéressante. Mais, d'une part, nous venons de montrer que Maxwell Garnett est limité même en quasi-statique, d'autre part, les conclusions ne sauraient être solides puisque le formalisme analytique ne tient compte que d'une partie des effets dynamiques et qu'il n'est pas possible de dissocier les deux grâce à MNPBEM. Dans cette étude nous avons souhaité « comparer des approches comparables », d'où le choix de l'approche quasi-statique. En outre, les simulations numériques sont réalisables en mode dynamique (nous l'avons vérifié), mais le temps de calcul est multiplié par un facteur 10.

Le temps de calcul et la ressource en mémoire constituent d'ailleurs la deuxième limite que nous devons mentionner. Pour cette étude, nous avons accès à un serveur de calcul.

Les simulations présentées ont été effectuées en parallèle sur une cinquantaine de processeurs et le stockage des charges de surface d'un agrégat de 329 particules, nécessitaient 140 Go de RAM. Dans ces conditions (considérables), le calcul de la permittivité effective de l'agrégat pour une seule longueur d'onde prend environ une heure : un seul point bleu de la Fig. III.18. De plus, avant d'effectuer ce calcul, il faut avoir pu estimer au préalable la position de la LSPR. Or, d'une part, cette estimation est difficile à automatiser, d'autre part, son coût calculatoire est souvent plus important encore que le calcul final.

Enfin, non sans rapport avec le coût calculatoire de notre méthode, une limite importante de la méthode numérique concerne la simulation de système désordonnés (plus pertinent sur le plan expérimental). Ce sujet sera rapidement abordé en perspective.

III.3.4 Récapitulatif de section

Dans cette section nous avons comparé les résultats de nos simulations numériques et des modèles analytiques relativement simples. Le centre de notre réflexion était l'étude des interactions au sein d'une assemblée et notamment des corrélations. Nous avons à notre disposition :

- Le modèle de Maxwell Garnett : Eqs. (III.15), son domaine d'applicabilité est controversé. Disons qu'il était connu pour s'appliquer *au moins* à des assemblées diluées. Nous avons expliqué en quoi ce modèle ne tient compte que des interactions dipolaires à deux corps.
- Le modèle de Torquato : Eq. (III.19), celui-ci tient compte des interactions multipolaires et des corrélations (jusqu'à trois corps).
- Les simulations numériques grâce à notre méthode de volume élémentaire et de distribution de maillage, Eq. (III.31). Cette méthode tient compte des interactions multipolaires et des corrélations à N corps. Les approximations effectuées ont été discutées dans la Sec. III.2.4 consacrée à l'optimisation de la méthode.

Les comparaisons avec les modèles analytiques nous ont permis de valider notre approche numérique : nous sommes en mesure d'obtenir le champ et le potentiel moyen dans un agrégat modélisant une assemblée infinie. Elles nous ont également permis de discuter de la validité des modèles analytiques.

Inversement, la problématique consistant à chercher une limite au modèle de Maxwell Garnett en termes de densité de métal est biaisée, même en première approximation. En effet, la matrice et l'organisation spatiale de l'assemblée ont une influence capitale et ne peuvent être omises par commodité. Les Figs. III.19 et III.20 résument les domaines d'applicabilité du modèle de Maxwell Garnett pour des assemblées de particules d'or et d'argent dans différentes matrices.

III.4 Conclusion du volet A

Conclusion partielle de chapitre Sur la base des conclusions des deux premiers chapitres, la conclusion du chapitre III refferme également le volet A de notre étude concernant la réponse optique. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au comportement optique d'assemblées de nanoparticules plasmoniques. Nous avons d'abord revu en détail les approches de type milieu effectif les plus couramment employées. Celles-ci permettent de décrire l'influence de la taille et de la forme des objets constituant l'assemblée (modèle de Maxwell Garnett et ses extensions). Chaque étape de ce chapitre a été l'occasion d'une discussion sur la prise en compte des interactions et, à ce sujet, le modèle de Torquato a été présenté ; il permet de tenir compte de l'organisation spatiale de l'assemblée par l'intermédiaire du paramètre d'interaction organisationnel ζ . Nous avons produit un résultat analytique original pour la position spectrale du mode dipolaire effectif d'une assemblée dense, Eq. (III.24).

Nous souhaitons effectuer des simulations numériques pour étudier plus en détail le comportement effectif de ce type de système. Lorsqu'il s'agit d'étudier des assemblées à la fois « grandes » (en termes de nombre de particules) et denses, les méthodes numériques dont nous disposons sont toujours limitées ou manquent de flexibilité. Nous avons donc mis au point une méthode qui permet de limiter le coût du calcul. En ce qui concerne la position du mode dipolaire effectif, cette méthode a été validée, même dans le cas des particules d'argent en matrice de permittivité élevée, pour lesquelles les interactions sont extrêmement élevées.

Finalement, les comparaisons entre calculs analytiques et numériques ont permis de mieux comprendre le rôle des interactions dans un agrégat contenant de nombreuses particules et notamment de souligner l'importance de l'organisation spatiale et de la matrice.

Perspectives Nous verrons dans la seconde partie de ce manuscrit que notre étude du comportement optique et les méthodes numériques que nous avons présentées et proposées s'insèrent de façon globale à nos travaux de recherche. Cependant, certaines perspectives sont indépendantes de la seconde partie de notre étude, ici, nous présentons succinctement les perspectives des études concernant le comportement optique de nanostructures. Nous y reviendrons en fin de manuscrit lorsque nous dresserons les perspectives générales de notre travail.

La flexibilité du code sur lequel repose la méthode numérique que nous avons présentée laisse envisager de nombreuses études qui nous semblent intéressantes. Certaines ont déjà été évoquées :

(1) Étude de l'influence de l'organisation spatiale. L'ensemble de nos conclusions et notamment l'adéquation entre les simulations numériques et le modèle de Torquato seraient plus solides si des simulations étaient effectuées pour d'autres agencements. À ce stade, l'organisation aléatoire est exclue d'office, car cela impliquerait la multiplication du nombre d'agrégats simulés afin de générer des configurations aléatoires et d'en déduire une moyenne. En revanche pour des agencements organisés sur des réseaux cubique centré et cubique face centré, le code est d'ores et déjà opérationnel.

(2) Étude de l'influence des effets de retard. Cela consisterait à effectuer les simulations sans approximation quasi-statique. À ce sujet, outre la comparaison éventuelle au modèle de Mie-Maxwell Garnett, nous serions intéressés par l'étude de la convergence en nombre de particules : est-il possible d'estimer une limite au-delà de laquelle l'effet de forme de l'agrégat n'est plus perceptible ? Cette étude serait déjà intéressante à faible fraction volumique de métal et donc totalement réalisable en termes de temps de calcul. L'outil numérique est entièrement opérationnel.

(3) Nous souhaitons également étudier la convergence de notre méthode numérique pour des films de nanoparticules. Étant donné le nombre de particules que l'on peut considérer, il est quasiment certain qu'une convergence nette serait atteinte. Cela permettrait d'une part d'ajouter un ordre de grandeur aux résultats concernant l'effet de forme des agrégats 2D proposés dans la littérature [202, 203]. D'autre part, il serait possible d'obtenir une estimation bien plus quantitative de la portée des interactions dans une nanostructure dense. Là aussi, l'outil numérique est entièrement opérationnel.

(4) De façon générale, une comparaison entre la méthode numérique proposée ici et les autres méthodes connues de la communauté (DDA, FDTD, *etc*) serait intéressante.

(5) Étude de l'influence du rapport D/d . Cela pourrait peut-être permettre de relier le comportement optique d'une assemblée à celui d'un simple dimère en lien avec la loi proposée par Jain et ses collaborateurs, la *plasmon ruler equation* dont nous avons parlé au chapitre précédent, Eq. (II.24). Les contours de cette étude demeurent à établir.

Quel que soit l'intérêt de ces différentes études, il s'agit là de perspectives, car nous achevons ici le premier volet de notre étude. Celui-ci concernait la réponse optique d'une nanostructure ; cette réponse apparaît quelques picosecondes après la création d'un plasmon. Nous allons maintenant nous intéresser à un phénomène qui en découle et qui apparaît quelques femtosecondes plus tard : la génération d'électrons chauds.

Deuxième partie

Génération d'électrons chauds

Transition et précisions sur le contexte

Rappel de définition

Nous appelons « porteur chaud », l'électron ou le trou chaud faisant partie d'une paire électron-trou qui peut être créée lors de la relaxation d'un plasmon. Les énergies des « électrons chauds » sont supérieures aux énergies issues d'excitations thermiques à température ambiante, en particulier elles sont supérieures à l'énergie du niveau de Fermi à 0 K. La distribution d'énergie des porteurs chauds est athermale [45, 69].

Contexte et développement théorique

Implication des électrons chauds (rappel) Le développement théorique des mécanismes de génération d'électrons chauds s'est accéléré au début des années 2010 en lien avec d'intéressantes perspectives d'applications en photovoltaïque et en photocatalyse [206]. Plusieurs approches qualitatives ont d'abord été proposées, elles suggèrent que la génération d'électrons chauds est un canal de libération de l'énergie emmagasinée par le plasmon [207].

Les électrons chauds sont notamment d'intérêt en photocatalyse assistée par plasmon [16, 69, 76, 77] et en photocatalyse plasmonique directe [16, 55, 74–78]. Malheureusement, les temps de relaxation des porteurs chauds sont trop courts pour que leurs comportements soient directement mesurés par un protocole expérimental [69]. Des approches théoriques sont donc développées.

Modèles *ab initio* et leurs limites Pour les métaux massifs ou de très petites particules, des modèles *ab initio* sont étudiés. Ils sont basés sur les approches TD-DFT et TD-DFTB (TD-DF *tight binding*). Pour les nanoparticules, ces approches sont toutefois limitées à de très petites tailles de nanoparticules [54, 57], le problème central étant de décrire le comportement d'une grande quantité de particules élémentaires en interaction. La Fig III.21 présente la quantité d'électrons de conduction dans une particule d'argent en fonction de son diamètre et résume la principale difficulté.

La taille maximale accessible actuellement grâce aux modèles *ab initio* est une particule d'argent de 3.4 nm de diamètre [80]. Mais nous avons vu que les effets de confinement limitent la quantité d'énergie lumineuse absorbée. Pour de si petites particules, cela réduit considérablement la quantité d'énergie valorisable à travers les électrons chauds.

Modèles semi-analytiques Au cours de cette thèse, nous nous sommes donc intéressés à une seconde catégorie de modèles. En 2013, Govorov et coll. utilisent une descrip-

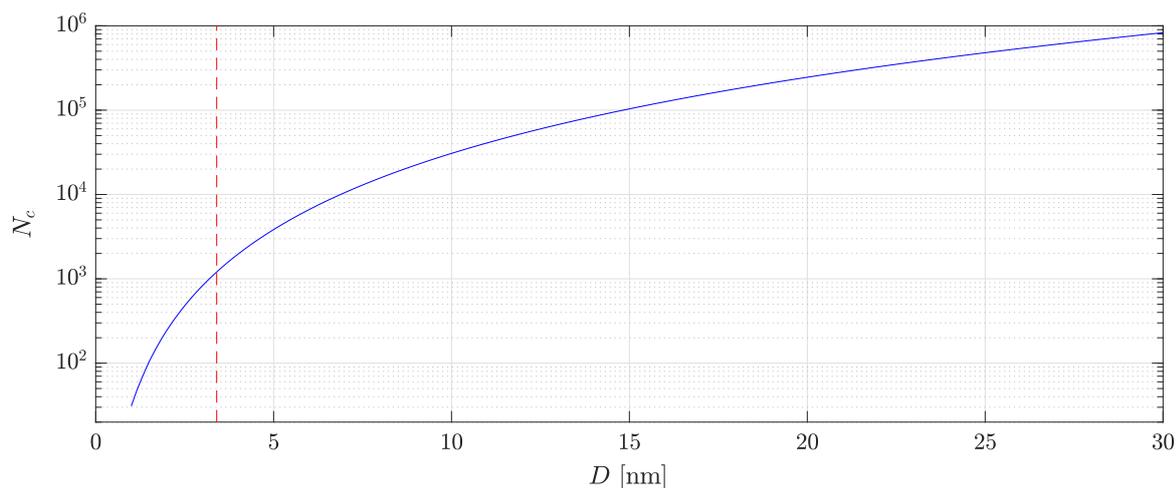


FIGURE III.21 – Évolution du nombre d'électrons de conduction dans une nanoparticule d'argent en fonction de son diamètre. Les tirets indiquent la limite actuellement atteinte en TD-DFTB [80].

tion microscopique du phénomène et proposent un modèle qui permet une description qualitative de l'excitation d'électrons chauds par le plasmon [53], alors inaccessible expérimentalement [47]. Plusieurs améliorations ont ensuite été proposées par cette équipe [47, 49, 208, 209], sur lesquels nous reviendrons ponctuellement. Une autre proposition a été faite par Manjavacas et coll. en 2014 [50]. Le principal intérêt de ces approches est qu'elles permettent de décrire la génération d'électrons chauds dans des particules dont le diamètre peut atteindre 40 nm : gamme de taille où les effets de confinement sont beaucoup moins importants, *cf* Fig II.8.

Les points de vue adoptés par les deux équipes ne sont pas tout à fait identiques (nous y reviendrons Sec. IV.3.1), mais les formalismes finaux sont semblables. De façon générale, ces modèles font intervenir une description hybride classique/quantique du mécanisme de génération. La figure III.22 schématise l'idée générale de ces approches qui peut être résumée en trois points :

- (1) L'état fondamental de la nanoparticule est décrit par une modélisation quantique de sa configuration électronique.
- (2) La réponse optique induite par le rayonnement est décrite grâce au formalisme classique (Maxwell).
- (3) La modification de la configuration électronique fondamentale sous l'influence du rayonnement est décrite par la théorie quantique des perturbations dépendantes du temps.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons présenté des méthodes analytiques et numériques qui permettent de traiter le point (2). Nous allons maintenant étudier la configuration électronique. Nous commencerons par la configuration électronique fon-

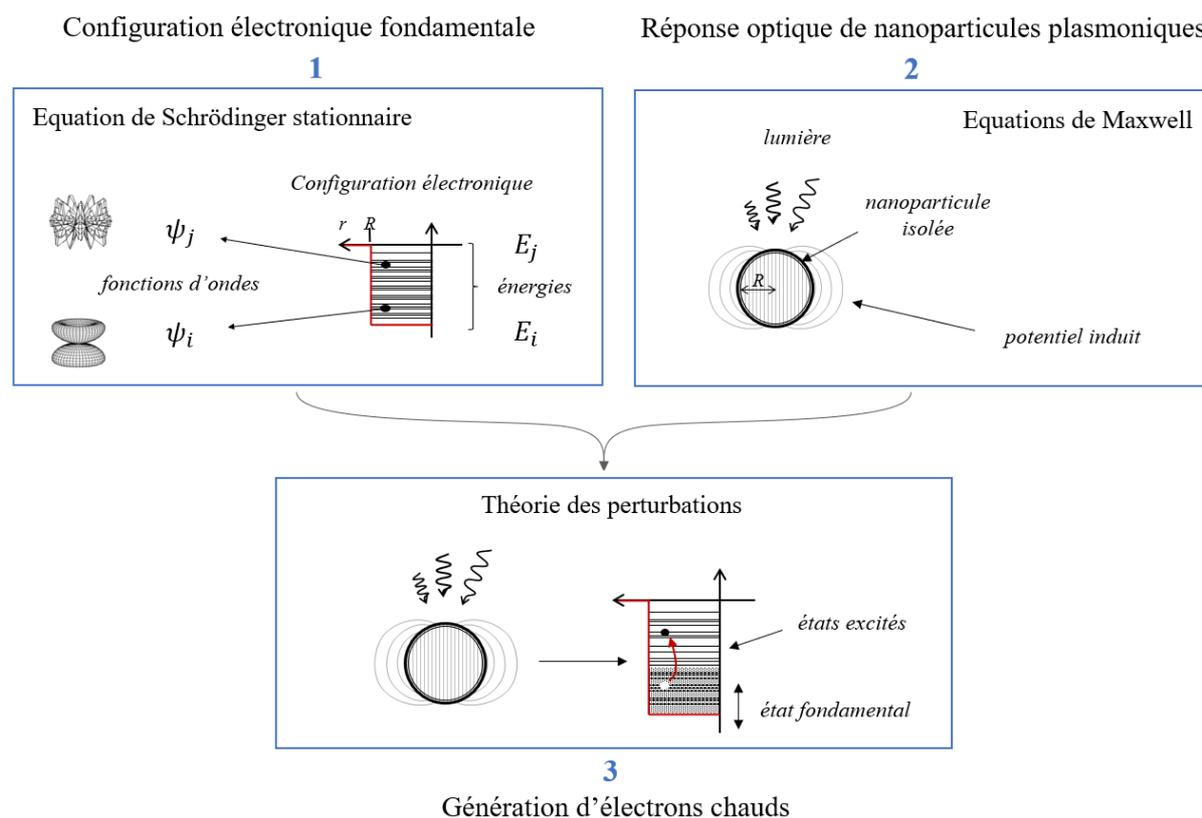


FIGURE III.22 – Représentation schématique du modèle de génération d'électrons chauds retenu.

damentale d'une nanoparticule (1) puis nous présenterons le formalisme qui permet de décrire la génération d'électrons chauds (3). Le cas d'une nanoparticule isolée sera notre étude de référence (Chap. IV) puis nous étudierons le cas du dimère (Chap. V).

Le cas de particules d'argent dans la gamme de taille 2 à 20 nm de diamètre sera étudié. Il y a deux principaux intérêts à ce choix :

- Un intérêt applicatif : à dimension fixée, parmi les métaux nobles les nanoparticules d'argent présentent les efficacités d'absorption les plus importantes (*cf* Ch. II et III).
- Un intérêt calculatoire : l'excitation des électrons de cœur (transition interbande) de l'argent implique l'irradiation par des photons d'énergies plus élevées (de l'ordre de 3.8 eV) [93]. Cette caractéristique permet d'abord de ne considérer que les électrons de conduction dans les calculs et ensuite d'approcher la contribution des électrons de cœur par un potentiel de type **jellium**.²³.

23. Les modèles *ab initio* en DFT permettant d'atteindre les dimensions les plus importantes sont également basés sur des modèles de type jellium [16]

L'objectif de ces travaux est à la fois de se rapprocher d'une description quantitative de systèmes expérimentalement accessibles, et à la fois d'étudier théoriquement l'influence de différents paramètres (nature du rayonnement, caractéristiques physicochimiques et géométriques du système) sur le mécanisme de génération [47, 50]. Cela permettra de comprendre et d'imaginer des protocoles expérimentaux initiant de futures applications industrielles [12, 16, 47].

CHAPITRE IV

Génération d'électrons chauds par une nanoparticule isolée

Dans ce chapitre, nous présenterons le modèle de génération d'électrons chauds tel que nous l'avons construit et interprété, et nous préciserons ses approximations. Cela donnera lieu à une discussion des formalismes existants. Nous présenterons ensuite les améliorations que nous avons proposées, en lien avec l'étude de la réponse optique de nanostructures présentée dans les trois chapitres précédents.

Nous introduirons les observables qui nous ont permis d'étudier la génération d'électrons chauds et notamment d'étudier leur répartition spatiale, ce qui constitue une des avancées de notre étude. En guise d'application, nous nous intéresserons d'abord au cas d'une particule isolée qui nous servira de support de comparaison avec de l'existant. Globalement, ce chapitre présente notre formalisme analytique et pose les bases qui nous seront utiles au chapitre suivant sur l'influence des interactions interparticules.

Principaux objectifs du Chapitre IV

1. Présenter et discuter la configuration électronique fondamentale (sans irradiation) d'une nanoparticule.
2. Présenter les bases théoriques d'un modèle de génération d'électrons chauds applicable à des particules de diamètre > 3 nm.
3. Interpréter les différents temps caractéristiques qui interviennent dans ce modèle.
4. Étudier le mécanisme de génération d'électrons chauds dans le cas simple de la particule isolée et confronter nos résultats à d'autres travaux.

IV.1 Configuration électronique d'une nanoparticule au repos

L'état d'un système contenant N particules de positions $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$ et \mathbf{r}_N est décrit par la fonction d'onde Ψ dont l'évolution au cours du temps est régie par l'équation de Schrödinger, elle s'écrit ([210] p. 222) :

$$j\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t), \quad (\text{IV.1})$$

où \mathcal{H} est l'hamiltonien du système qui relie les déplacements au sein du système aux échanges d'énergie. Lorsque N est grand, compte tenu des interactions mutuelles, la résolution de l'équation de Schrödinger est impossible analytiquement.

IV.1.1 Équation de Schrödinger et approximations

Cette section est consacrée à une méthode de résolution de cette équation pour une particule d'argent.¹

Nous considérons une particule sphérique isolée et en dehors de toute perturbation extérieure, c'est-à-dire à température nulle et « dans le noir ». Nous présenterons ensuite les caractéristiques de la configuration électronique fondamentale obtenue.

Il s'agit ici de :

- clarifier et discuter les approximations employées,
- établir formellement la décomposition des états électroniques qui est à la base du modèle de génération d'électrons chauds,
- étudier la distribution des niveaux d'énergie (quantification),
- étudier les fonctions d'onde décrivant les états accessibles (orbitales).

Plusieurs approximations permettent de simplifier l'équation de Schrödinger, nous présentons les plus courantes.

Noyaux immobiles & approximation de cœur gelé Les masses des électrons sont très faibles par rapport à celles des noyaux ; ces derniers peuvent donc être considérés immobiles (approximation de Born-Oppenheimer). On ne s'intéresse donc qu'aux électrons.

1. **Remarque** : Une place importante sera consacrée à l'explicitation formelle de la base d'états propres utilisée et notamment les valeurs propres. Il s'agira de paragraphes assez calculatoires, mais cette étape nous semble toutefois nécessaire puisque ces coefficients seront au cœur du traitement perturbatif et des interprétations associées. Nous pensons que ces éléments de démonstration permettront de comprendre et justifier les choix nous avons effectués et ainsi défendre le modèle que nous utilisons.

On suppose de plus que seuls les électrons périphériques des atomes sont susceptibles d'interagir avec les photons. Pour l'argent, nous avons vu que le seuil interbande ($4d \rightarrow 5s$), est de ~ 3.5 à 3.8 eV. Dans le visible, cette hypothèse est donc vérifiée.² Nous ne nous intéresserons qu'aux électrons de conduction. Notons que pour une particule d'argent de 5 nm de diamètre, $N_e \simeq 5 \cdot 10^4$ et $N_c \simeq 10^3$.

Finalement, nous appelons *configuration électronique fondamentale*, la configuration électronique du cortège d'électrons de conduction à température nulle et en dehors de toute perturbation. Compte tenu de la gamme de taille qui nous intéresse, la quantité d'électrons de conduction reste considérable, voir Fig. III.21.

Électrons indépendants En pratique, il existe une interaction coulombienne et une interaction d'échange qui lie les électrons du système, mais nous considérons que les électrons de conduction n'interagissent pas. C'est une hypothèse abrupte étant donné que l'origine même du plasmon découle des interactions entre électrons, elle est cependant nécessaire à l'établissement du formalisme. Dans ces conditions, la seule interaction d'un électron avec l'extérieur résulte donc de la présence d'un réseau d'ions immobiles, modélisé par un potentiel $V(\mathbf{r}, t)$.

On peut donc associer une énergie E et une fonction d'onde ψ à chaque électron. En notant m_e la masse d'un électron, Les fonctions d'onde vérifient alors l'équation de Schrödinger monoélectronique, (Ref. [210] p. 33) :

Équation de Schrödinger monoélectronique

$$j\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t). \quad (\text{IV.2})$$

Ici, $\mathcal{H}_0 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(\mathbf{r}, t)$ est l'opérateur hamiltonien monoélectronique à l'état fondamental.

On peut tenir compte des interactions entre électrons grâce à des méthodes de type DFT. Une comparaison entre cette approche et une approche basée sur la DFT a été effectuée dans [50]. Les résultats finaux ont montré que l'influence des interactions sur les taux totaux de génération d'électrons chauds est faible. Ce résultat renforce notre hypothèse.

Régime stationnaire On se place en régime permanent, $V(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r})$, et on cherche une solution particulière de l'Eq. (IV.2) sous la forme :

2. Certains l'appliquent à l'or dans [211] et [49], ce qui est discutable.

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) X(t) , \quad (\text{IV.3})$$

On obtient une solution générale pour la partie temporelle X et une équation découplée pour la partie spatiale φ :

$$\mathcal{H}_0 \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r}) , \quad (\text{IV.4})$$

où E est l'énergie et \mathcal{H}_0 est un hamiltonien monoélectronique qui s'écrit en fonction de $V(r)$ (les détails sont donnés en Annexe A.19 p. 232).

Pour $V(\mathbf{r})$ quelconque, une résolution générale n'est pas possible, mais pour une particule sphérique, d'autres simplifications sont possibles.

IV.1.2 Cas d'une nanoparticule sphérique

Potentiel à symétrie sphérique Pour une nanoparticule sphérique isolée, on considère une symétrie sphérique du potentiel, $V(\mathbf{r}) = V(r)$. Ce qui permet de découpler $\varphi(\mathbf{r})$ [210] :

$$\varphi(\mathbf{r}) = R_l(r) Y_l^m(\theta, \phi) , \quad (\text{IV.5})$$

À droite, les Y_l^m sont les harmoniques sphériques, avec l le nombre quantique azimutal et m le nombre quantique magnétique tel que $-l \leq m \leq l$. Leurs expressions sont rappelées dans l'Annexe A.22 p. 234. À gauche, R_l est la partie radiale indexée sur l dont l'équation d'évolution ne dépend que de r . On simplifie encore l'équation de Schrödinger (Annexe A.20 p. 233), on obtient finalement :

$$\left[\frac{1}{r} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right) - l(l+1) \frac{1}{r^2} + \mathbf{k}^2(r) \right] R_l(r) = 0 , \quad (\text{IV.6})$$

où \mathbf{k} est homogène à un nombre d'onde, défini par :

$$\mathbf{k}^2(r) \equiv \frac{2m_e}{\hbar^2} [E - V(r)] . \quad (\text{IV.7})$$

Une dernière approximation sur la nature du potentiel permet de mener le calcul à son terme.

Potentiel jellium Pour une particule d'argent, les électrons de conduction interagissent peu avec les noyaux, cf Sec. A.3, on peut alors considérer que l'interaction de ces électrons avec le réseau d'ions est lisse et homogène par morceau. Elle modélise un « bain diffus » d'ions positifs. C'est le *modèle du jellium* illustré à la Fig. IV.1. Le potentiel associé s'écrit :

Modèle du jellium

$$V(\mathbf{r}) \equiv V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{si } r \leq \frac{D}{2} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{IV.8})$$

où V_0 est la profondeur du puits de potentiel. Il existe d'autres manières de modéliser le potentiel jellium, elles permettent notamment de modéliser plus fidèlement les effets de surface.

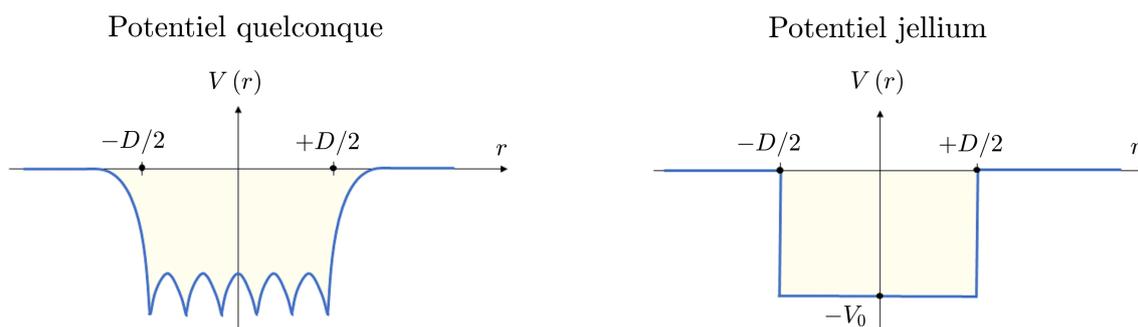


FIGURE IV.1 – Illustration de l'approximation jellium. Évolution du potentiel ressenti par un électron de conduction à l'état fondamental en fonction de la coordonnée radiale. À gauche, un potentiel quelconque de forme relativement complexe. À droite, un potentiel jellium uniforme à l'intérieur et à l'extérieur de la nanoparticule.

Remarque : illustration de principe, en pratique la variable r est positive.

Expression des parties radiales Nous cherchons à décrire les états liés, *i.e.* tels que $E < 0$ et $(-V_0) + E < 0$.³ Les nombres d'ondes $\alpha \equiv k$ ($r < D/2$) et $\kappa \equiv k$ ($r \geq D/2$) sont caractéristiques de $\varphi(r)$ à l'intérieur et à l'extérieur de la particule respectivement. Étant donnée l'approximation jellium, ils sont constants, ce qui permet d'obtenir l'expression générale des parties radiales :⁴

Expressions des parties radiales

$$R_l(r) = \begin{cases} A_l j_l(\alpha r) & \text{si } r \leq \frac{D}{2} \\ B_l h_l^{(1)}(j\kappa r) & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{IV.9})$$

Les précisions du calcul sont données dans l'Annexe A.21 p. 234. On rappelle que j_l est la fonction de Bessel sphérique de première espèce et de paramètre l et que $h_l^{(1)}$ est la fonction

3. Puisque le potentiel d'extraction des électrons de conduction est $W_F \simeq 4.5$ eV, l'énergie des photons du visible n'est pas suffisante pour arracher des électrons à la particule.

4. Ce choix découle du comportement asymptotique des fonctions j_l et $h_l^{(1)}$.

sphérique de Hankel de premier degré et de paramètre l . Ces fonctions sont rappelées et illustrées en Annexe, Fig. A.3 p. 217. A_l et B_l sont des coefficients de raccordement déduits des conditions aux limites et de la normalisation. Leurs expressions sont encombrantes, cf Annexe A.23 p. 234.

IV.1.2.1 Loi de quantification de l'énergie

La loi de quantification de l'énergie dans le puits de potentiel est obtenue en imposant la continuité de R_l et de sa dérivée au bord de la particule grâce à l'Eq. (IV.9). Les coefficients A_l et B_l (qui s'écrivent grâce aux fonctions de Bessel sphériques) se simplifient en partie, et on obtient finalement :

Loi de quantification de l'énergie

$$\alpha \frac{j_{l-1}\left(\frac{\alpha D}{2}\right)}{j_l\left(\frac{\alpha D}{2}\right)} = \kappa \frac{h_{l-1}\left(\frac{\kappa D}{2}\right)}{h_l^{(1)}\left(\frac{\kappa D}{2}\right)}. \quad (\text{IV.10})$$

Puisque α et κ sont fonction de E (Eq. (A.29)), pour chaque valeur de l , cette équation admet un nombre fini de solutions E_{n_l} , où n_l est un index permettant d'indexer les solutions possibles à l donné.⁵

Sur la Fig. IV.2, nous avons représenté l'évolution des parties gauche et droite de l'Eq. (IV.10) dans le cas particulier $l = 2$ pour $D = 10$ nm et $V_0 = 10$ eV⁶. Les solutions de l'Eq. (IV.10) correspondent aux points d'intersection entre les deux fonctions.

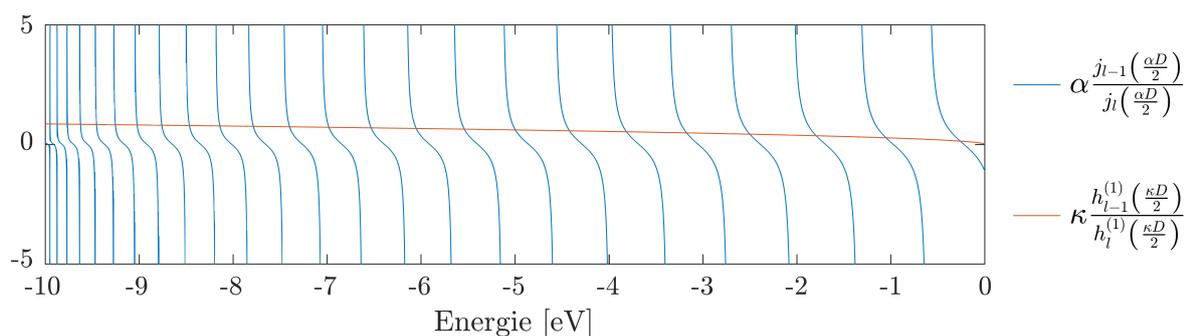


FIGURE IV.2 – Évolution des parties gauche et droite de l'Eq. (IV.10) dans le cas $l = 2$. α et κ dépendent de l'énergie selon l'Eq. (A.29). $D = 10$ nm et $V_0 = 10$ eV.

On peut alors réécrire les expressions des nombres d'onde :

5. C'est une des particularités du modèle par rapport à l'atome d'hydrogène, *defacto* les solutions sont indexées sur l et sur n_l dépendant de l . On parlera d'état (l, n_l) .

6. Cette valeur est déduite du potentiel d'extraction, $W_F = 4.5$ eV, la démarche permettant de l'obtenir est expliqué au paragraphe « Méthode de résolution semi-analytique » p. 144.

$$\alpha_{n_l} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_{n_l} - V_0)} \quad (\text{IV.11a})$$

$$\kappa_{n_l} = \sqrt{-\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{n_l}} \quad (\text{IV.11b})$$

qui dépendent du niveau d'énergie considéré E_{n_l} et de la profondeur du puits de potentiel V_0 . Sur cette figure, $l = 2$, on constate 23 intersections, soit 23 solutions pour $l = 2$. Cette résolution est effectuée pour chaque valeur de l . On observe que quand l augmente, le nombre de solution diminue. On obtient ainsi une valeur l_{\max} au delà de laquelle il n'y a plus de solution.

Pour un système donné (*i.e.* D et V_0 fixés), l'Eq. (IV.10) permet de déterminer l'ensemble des niveaux d'énergie E_{n_l} accessibles pour chaque valeur de l ainsi que les parties radiales R_{n_l} . Finalement, à chaque niveau d'énergie E_{n_l} sont associés $2l + 1$ états dégénérés correspondant aux m compris entre $-l$ et $+l$.

IV.1.2.2 Bilan et solution générale pour une nanoparticule sphérique

Pour résumer, chaque état est défini par le triplet (l, n_l, m) associé à un niveau d'énergie E_{n_l} solution de l'Eq. (IV.10) et à une fonction d'onde $\psi_{l,n_l,m}$ qui s'écrit :

Expression des fonctions d'ondes électroniques

$$\psi_{l,n_l,m}(\mathbf{r}, t) = X_0 \varphi_{l,n_l,m}(\mathbf{r}) e^{-j\frac{E_{n_l}}{\hbar}t}, \quad (\text{IV.12})$$

avec

$$\varphi_{l,n_l,m}(\mathbf{r}) = R_{n_l}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{IV.13})$$

et

$$R_{n_l}(r) = \begin{cases} A_{n_l} j_l(\alpha_{n_l} r) & \text{si } r \leq \frac{D}{2}, \\ B_{n_l} h_l^{(1)}(j\kappa_{n_l} r) & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{IV.14})$$

Les coefficients A_{n_l} et B_{n_l} sont définis de façon unique pour un couple (l, n_l) donné (*cf* Annexe A.23 p. 234).

En indexant sur k l'ensemble des états électroniques ψ_k , la solution générale de l'équation de Schrödinger s'écrit comme une combinaison linéaire des états élémentaires :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_k b_k \psi_k(\mathbf{r}, t), \quad (\text{IV.15})$$

ou encore :

Solution générale de l'équation de Schrödinger stationnaire

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_k c_k(t) \varphi_k(\mathbf{r}), \quad (\text{IV.16})$$

avec

$$c_k(t) = b_k e^{-j \frac{E_{n_l} t}{\hbar}}, \quad (\text{IV.17})$$

Les coefficients b_k et c_k interviendront lors du traitement perturbatif.

IV.1.3 Étude des états électroniques au repos

IV.1.3.1 Méthode de résolution de la loi de quantification

Remplissage électronique et profondeur du puits A 0 K, les électrons se répartissent par énergie croissante sur les niveaux accessibles, deux électrons par niveau. Le niveau occupé le plus bas est d'énergie proche de $-V_0$. Le dernier niveau occupé est le niveau de Fermi, d'énergie e_F (*énergie de Fermi*).

Nous n'avons pas accès à une valeur V_0 qui soit directement issue de résultats expérimentaux pour des nanoparticules. Mais nous pouvons relier V_0 au potentiel d'extraction d'un électron W_F , qui est une grandeur mesurable, Tab. A.1.^{7,8}. Pour illustrer ces paramètres, la Fig. IV.3, présente une distribution des niveaux que l'on pourrait obtenir en résolvant l'Eq. (IV.10).

Pour l'argent massif, les mesures donnent $W_F = 4.5$ eV [212]. Nous considérons que c'est également le cas pour une nanoparticule et que sa taille n'a pas d'influence significative [50, 211]. C'est une approximation. Nous savons en effet que W_F varie légèrement pour de petites nanoparticules d'argent [213, 214], mais les particules qui nous intéressent sont relativement grosses par rapport à celles étudiées dans ces travaux, ($D > 2$ nm).

Méthode de résolution semi-analytique Comme il n'existe pas de solution analytique pour l'Eq. (IV.10) (intersections des courbes sur la Fig. IV.2), on résout cette équation numériquement pour une valeur de V_0 donnée.⁹ Il ne reste donc qu'à déterminer la valeur de V_0 qui permette de faire coïncider l'énergie de Fermi calculée au potentiel

7. W_F est aussi appelée « fonction de travail ». Pour un atome ou une molécule, elle est équivalente au « potentiel d'ionisation ».

8. A 0K, la distribution des niveaux d'énergie est telle que l'énergie du dernier niveau occupé est égale au potentiel d'extraction.

9. Les fonctions concernées sont déduites des fonctions *Besselj* et *Besselk* sous Matlab .

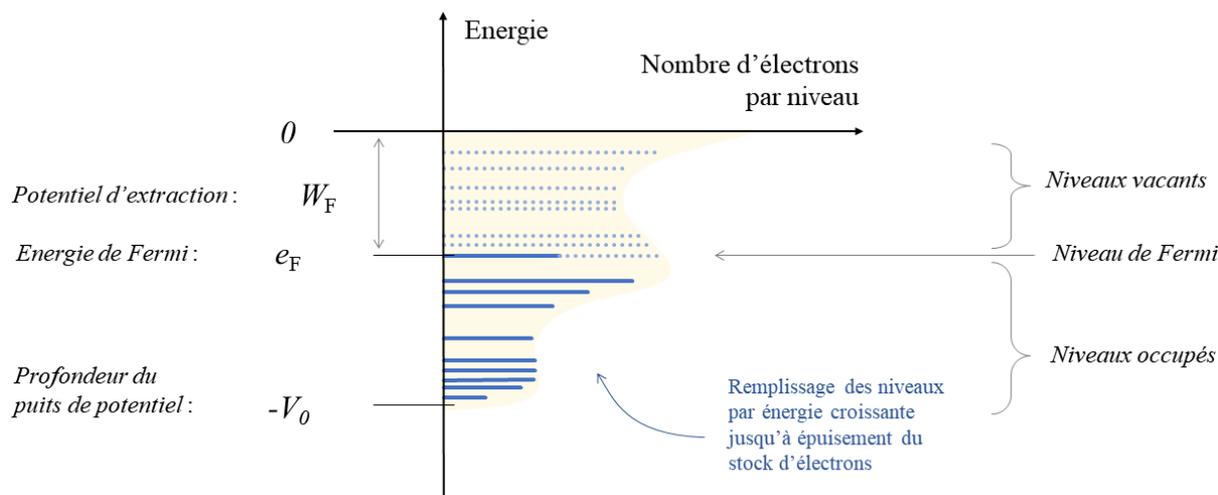


FIGURE IV.3 – Illustration du remplissage d'un ensemble de niveaux discrets dans un puits de potentiel de profondeur V_0 . A l'état fondamental, le potentiel d'extraction correspond à l'énergie minimale qu'il faut fournir à un électron pour l'extraire du puits de potentiel.

d'extraction attendu. Pour ce faire, nous avons procédé par dichotomie. Étant donné que e_F est une fonction croissante de V_0 , il suffit de procéder comme suit :

- choisir une valeur de V_0 ,
- résoudre numériquement l'Eq. (IV.10) pour obtenir les niveaux d'énergies et leurs dégénérescences,¹⁰
- procéder au remplissage des niveaux jusqu'à épuisement du nombre d'électrons,
- comparer la valeur de e_F obtenue et la valeur de W_F expérimentale,
- modifier la valeur de V_0 à la hausse ou à la baisse...

et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une valeur telle que $e_F = -W_F$ à la précision souhaitée.¹¹ Les valeurs que nous avons obtenues pour V_0 sont de l'ordre de 10 eV pour des nanoparticules dont le diamètre est compris entre 2 et 20 nm.

Nous pouvons maintenant discuter les principales propriétés qui en découlent. Nous allons étudier (1) l'évolution de la répartition des niveaux d'énergie et la dégénérescence en fonction du diamètre, (2) les caractéristiques géométriques des orbitales. Ces propriétés auront un lien direct avec la génération d'électrons chauds.

IV.1.3.2 Répartition des niveaux d'énergies

Sur la colonne de gauche de la Fig. IV.4, sont présentées les distributions en niveaux d'énergie pour différents diamètres. En abscisse, on retrouve l'énergie des niveaux acces-

10. La résolution numérique a été effectuée grâce à la fonction *fzero* de Matlab.

11. La précision que nous avons fixée est $3.6 \cdot 10^{-5}$ eV. Cela correspond à un écart d'énergie de 10^{-5} en unité atomique (qui sont celles employées lors de la programmation) ; ce choix est relativement arbitraire.

sibles (relativement à l'énergie de Fermi : $E - e_F$). Les niveaux d'énergie occupés sont représentés en bleu ($E - e_F \leq 0$) et les états vacants sont en gris.

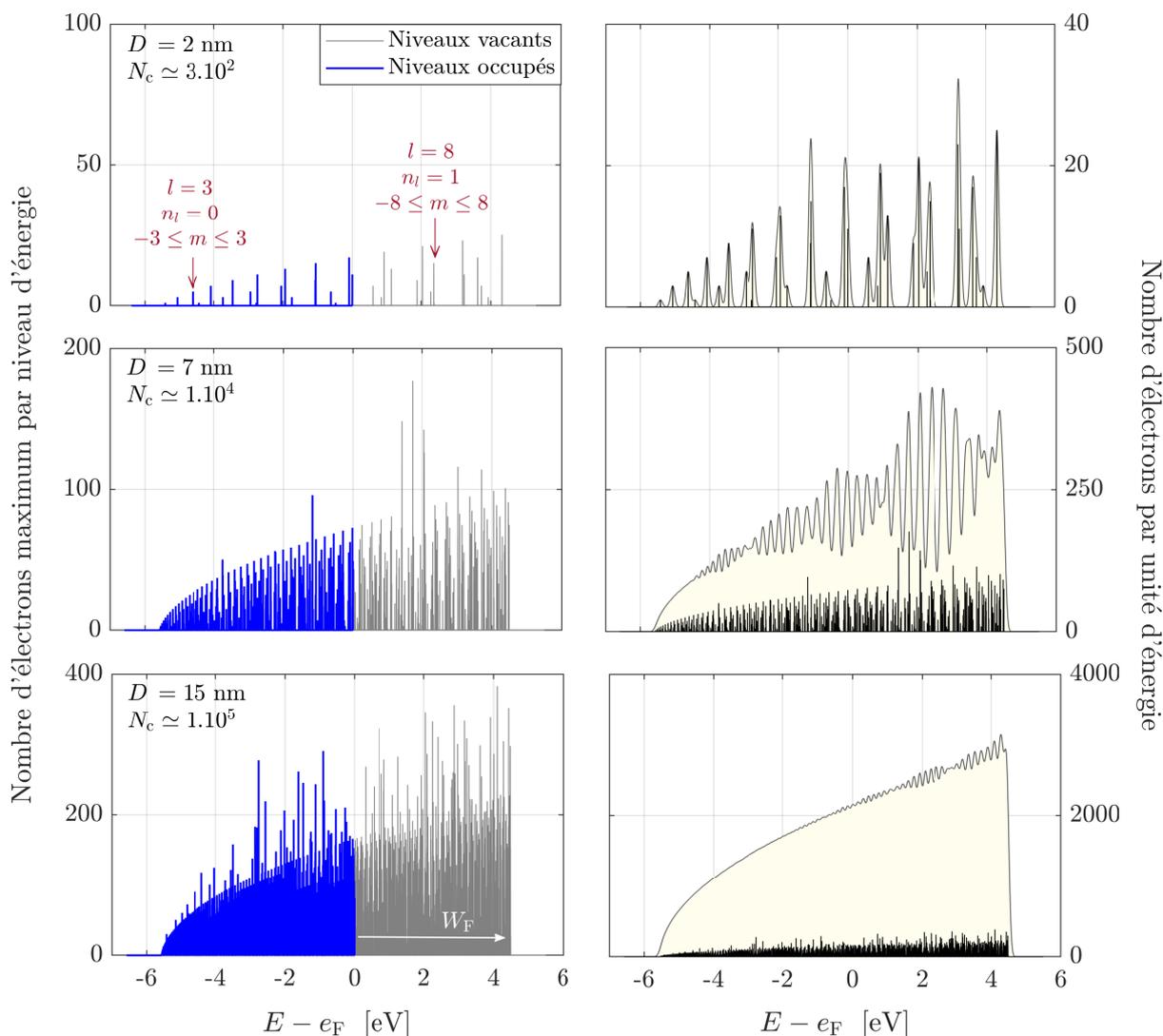


FIGURE IV.4 – À gauche, répartition des niveaux d'énergie accessibles. À droite, densités d'états électroniques par unité d'énergie pour différentes tailles, $D = 2, 7$ et 15 nm). À droite l'histogramme de la distribution des niveaux a été représentée sous les densités d'états pour guider la lecture. Le paramètre de convolution gaussienne pour le calcul de la DOS est $\sigma = 10$ meV. On rappelle que N_c est le nombre d'électrons de conduction.

Remarques : cette figure est à visée illustrative ; pour tenir compte des états de spins opposés, il suffit de multiplier par 2 les données.

Dégénérescence Nous avons vu qu'à un couple (l, n_l) , sont associés $2l + 1$ états de même énergie (Eq. (IV.5)). Le nombre d'états accessibles sur un même niveau E_{n_l} est appelé dégénérescence. Globalement, plus l'énergie augmente, plus il existe de niveaux dégénérés, mais il existe des états faiblement dégénérés dont l'énergie est élevée. Ces états

sont associés à des couples (l faible, n_l élevé). Le Tab. IV.1 donne des exemples des valeurs maximales de n_l et l , la Fig. IV.4 donne deux exemples (en rouge).

| Diamètre | Niveaux occupés ($E_{n_l} \leq e_F$) | | Tous les niveaux ($E_{n_l} < 0$) | |
|----------|---|--------------|---------------------------------------|--------------|
| | l^{\max} | n_l^{\max} | l^{\max} | n_l^{\max} |
| 2 nm | 8 | 4 | 12 | 5 |
| 10 nm | 53 | 19 | 73 | 26 |
| 20 nm | 111 | 38 | 152 | 52 |

TABLEAU IV.1 – Exemple de valeurs maximales de n_l et l pour différentes tailles de nanoparticules.

En comparaison avec le cas plus connu de la boîte cubique 3D, une différence notable réside dans le fait que le couple (n_l, l) n'est dégénéré que $2l + 1$ fois. Ici, il n'y a pas de dégénérescence systématique et, dans la gamme de taille étudiée, il n'y a pas non plus de dégénérescence accidentelle.¹²

Densités d'états Qualitativement, on retrouve ici un résultat établi pour d'autres systèmes (par exemple la boîte cubique 3D) : le nombre d'électrons par unité d'énergie augmente lorsque la taille de la boîte augmente. La Fig. IV.5 montre l'évolution de l'écart moyen entre deux niveaux successifs en fonction du diamètre (moyenne arithmétique de l'écart d'énergie entre niveaux successifs). Un ajustement des résultats obtenus (cercles bleus), permet de retrouver une évolution $1/D^2$, bien connue pour la boîte 3D cubique.

En réalité, les électrons interagissent entre-eux et avec leur environnement ce qui conduit à un élargissement des niveaux inversement proportionnel à la durée de vie de l'état considéré ([215] p. 13). On rend compte de cet élargissement en effectuant une convolution gaussienne des distributions discrètes. On obtient une *densité d'électrons par unité d'énergie* ou DOS (pour *density of states*).

La colonne de droite de la Fig. IV.4, présente les DOS associées aux distributions discrètes (courbes noires au-dessus de l'aire beige). On illustre ainsi la frontière entre deux échelles : des distributions discrètes pour de petites tailles $D \lesssim 5$ nm et des distributions en bandes d'énergies pour de plus grandes tailles.

12. Dans le cas d'une boîte cubique 2D de profondeur infinie, on montre, par exemple, que la distribution des niveaux vérifie : $E_{n,p} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} (n^2 + p^2)$, soit $E_{n,p} = E_{p,n}$. Deux états distincts peuvent donc avoir la même énergie. Cela découle des symétries du système, on parle de « dégénérescence systématique ». Avec cette loi, on constate également que $E_{5,5} = E_{7,1}$, ne découlant pas directement des symétries du système, on parle de « dégénérescence accidentelle », Ref. [210] p. 201.

Pour le calcul des DOS, le paramètre d'élargissement des niveaux a été fixé à $\sigma = 10$ meV, soit une durée de vie $\tau_e \simeq 60$ fs, ce qui est un ordre de grandeur acceptable [50] (nous y reviendrons à la Sec. IV.2.3.2).

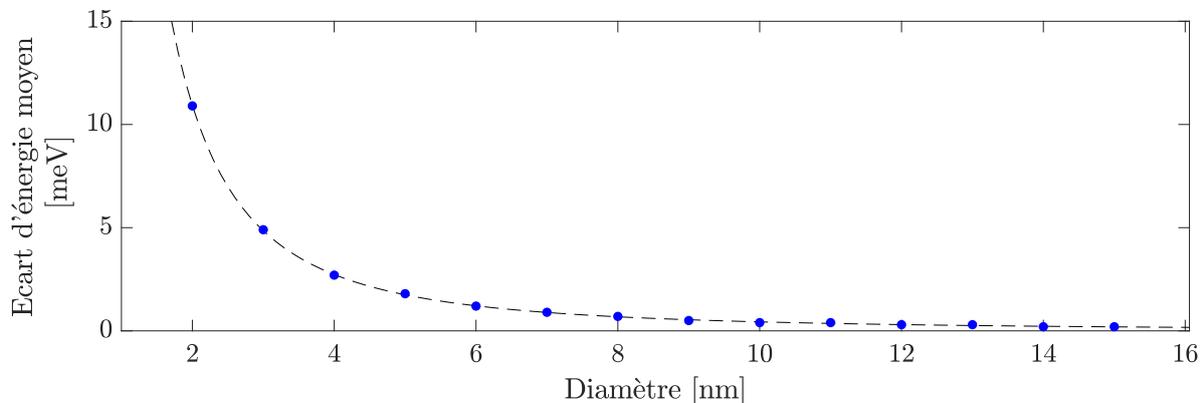


FIGURE IV.5 – Évolution de l'écart d'énergie moyen entre deux niveaux successifs (meV) en fonction du diamètre. Les points bleus sont les résultats bruts de nos calculs, la courbe en tirets noirs est un ajustement en $1/D^2$.

IV.1.3.3 Géométrie des orbitales

Cette étude est nécessaire pour comprendre la répartition spatiale des électrons chauds. En outre, l'étude des caractéristiques géométriques des fonctions d'onde a été cruciale lorsque nous avons dû effectuer des intégrations numériques faisant intervenir les fonctions d'onde. Nous allons voir que les orbitales présentent des allures très différentes, complexifiant ainsi l'approche numérique, car nécessitant un maillage très fin de l'espace.

Si l'on s'intéresse à un état donné, l et n_l fixés, les caractéristiques géométriques des orbitales sont déduites des Eqs. (IV.13) et (IV.14). Les parties radiales et angulaires étant découplées, nous séparons les deux études.

Évolution des parties radiales Sur la Fig. IV.6 nous représentons les parties radiales associées à différentes valeurs de l . Ici $D = 2$ nm, mais les propriétés énoncées sont généralisables aux plus grandes tailles :

- lorsque l augmente, le nombre de niveaux accessibles diminue : la valeur de n_l maximale est atteinte pour l faible, ici pour $l = 0$ et $l = 1$,
- pour une valeur de l donnée, le nombre de nœuds et de ventres augmente avec l'énergie (*i.e.* la valeur de n_l),
- pour une valeur de n_l (resp. l) donnée, lorsque l (resp. n_l) augmente, le maximum de la partie radiale se rapproche du bord de la nanoparticule.

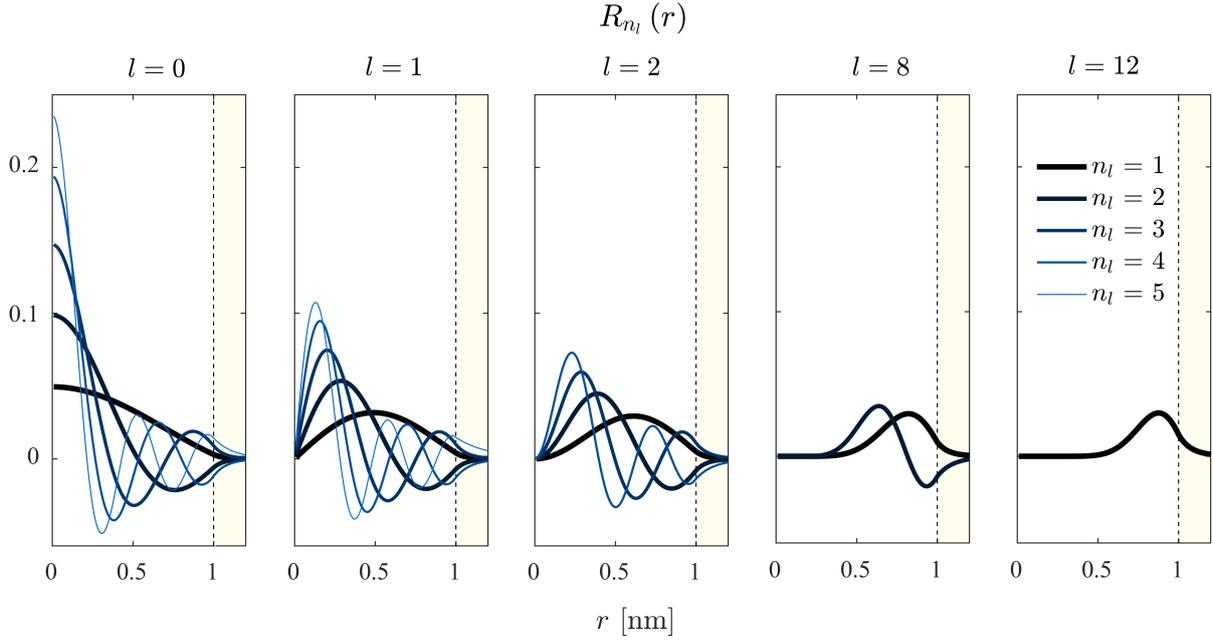


FIGURE IV.6 – Représentation de l'ensemble des parties radiales associées à différentes valeurs de l permises pour $D = 2$ nm, cf Tab. IV.1. Les lignes en pointillés représentent le bord de la particule.

Débordement des fonctions d'onde L'étude de la partie radiale des fonctions d'onde permet d'étudier qualitativement le débordement des fonctions d'onde (*spillout*), ce qui sera notamment intéressant lors de l'étude concernant le dimère. Sur la figure précédente, on voit que les parties radiales des fonctions d'onde prennent des valeurs non nulles à l'extérieur de la particule (aires beiges) traduisant des probabilités de présence des électrons de conduction non nulles dans cette région.

Pour quantifier le débordement d'une fonction φ_k , nous étudions la proportion de la densité de présence située à l'extérieur de la particule, définie par :

$$s_k \equiv \frac{\iiint_{\|\mathbf{r}\| \geq D/2} d^3\mathcal{V} |\varphi_k(\mathbf{r})|^2}{\iiint d^3\mathcal{V} |\varphi_k(\mathbf{r})|^2} = \int_{D/2}^{\infty} r^2 dr |R_k(r)|^2. \quad (\text{IV.18})$$

D'après l'Eq. (IV.14), $s_k = s_{n_l}$, on a plus simplement :

$$s_{n_l} = |B_{n_l}|^2 \int_{D/2}^{\infty} r^2 dr \left| h_l^{(1)}(j\kappa_{n_l} r) \right|^2. \quad (\text{IV.19})$$

Nous avons vu que la position du maximum se rapproche du bord de la particule lorsque n_l augmente. De même que le *spill-out* atomique, on s'attend donc à ce que le débordement augmente avec l'énergie du niveau. La comparaison entre E_{n_l} et s_{n_l} donnée à la Fig. IV.7 à gauche, montre que c'est globalement le cas, mais il ne s'agit pas d'une augmentation monotone. Les irrégularités observées découlent de l'alternance de niveaux

de n_l différents. Plus précisément, à n_l donné, il augmente avec l et, à l donné, il augmente avec n_l .

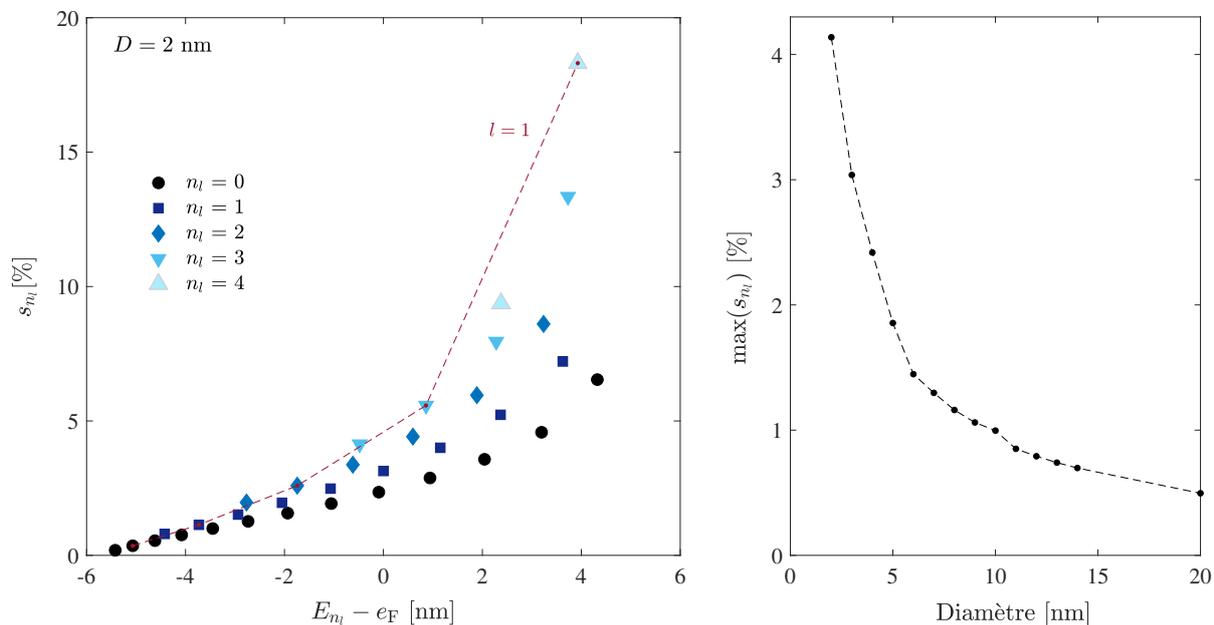


FIGURE IV.7 – À gauche, évolution du spillout en fonction de l'énergie du niveau, $D = 2$ nm, la forme des marqueurs est associée aux n_l différents. À droite, *spill-out* maximal des orbitales occupées ($E_{n_l} < e_F$) en fonction du diamètre des nanoparticules.

Le cas d'une particule de 2 nm de diamètre qui vient d'être illustré est généralisable à de plus grandes tailles, la seule différence notable concerne l'amplitude du débordement. La Fig. IV.7 à droite, présente l'évolution du spillout maximal atteint par les niveaux occupés en fonction du diamètre. On constate que le débordement maximal diminue quand la taille de la nanoparticule augmente.¹³ Ce phénomène est corrélé à la discrétisation des niveaux d'énergie (Fig. IV.4) et découle d'une répulsion des électrons plus importante lorsque l'espace disponible diminue (confinement), en lien avec le principe d'exclusion de Pauli. Nous savons d'ailleurs que pour les plus petites tailles, les électrons des couches s subissent une répulsion plus importante de la part des électrons d induisant une augmentation du *spillout* [87]. Ce phénomène pourrait être décrit grâce à une description plus fidèle du puits de potentiel, par exemple, en utilisant un potentiel jellium en créneau (un « jellium en oignon »), modélisant un gradient de potentiel décroissant avec r et non nul à l'extérieur proche de la particule.

13. On ne retrouverait pas cette monotonie pour de plus petites tailles. Lorsque le nombre d'atomes diminue, le gap d'énergie entre les niveaux augmente et le remplissage des couches donne lieu à d'importantes discontinuités dans l'évolution du débordement ([87], pp 263).

Évolution des parties angulaires Les parties angulaires sont les harmoniques sphériques, Eq. (IV.13). Certaines sont représentées en module carré sur les Figs. IV.8 et IV.9.

On représente ici la fonction polaire $[r(\theta, \phi) \mapsto \|Y_l^m(\theta, \phi) + jY_l^{-m}(\theta, \phi)\|^2]$ pour chaque couple (l, m) . Ces représentations paramétriques permettent d'identifier les directions selon lesquelles la densité de probabilité de présence est élevée (orange). Lorsque les indices sont faibles, on retrouve les orbitales usuelles en atomistique, voir Fig. IV.9.

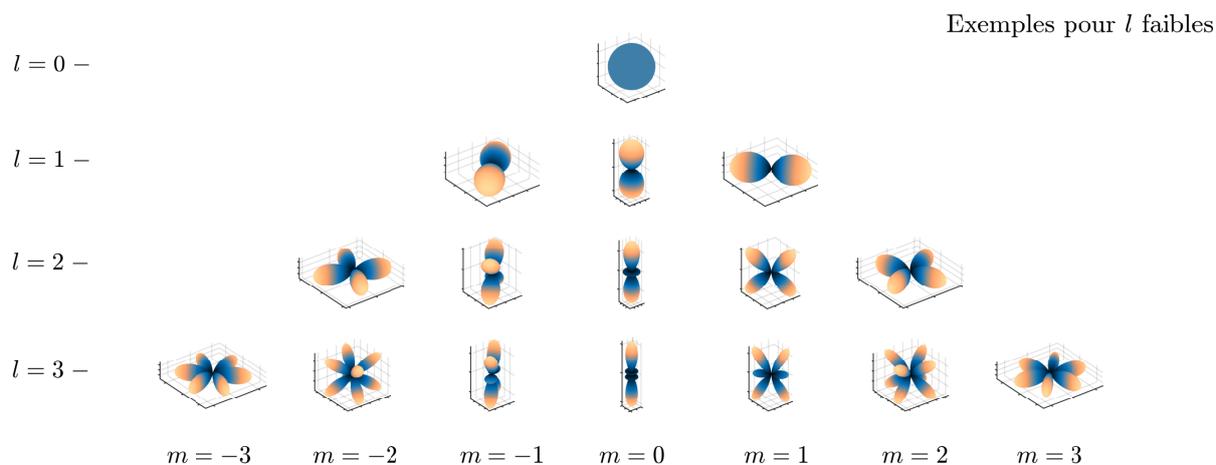


FIGURE IV.8 – Représentation usuelle des harmoniques sphériques d'indices l et m faibles que l'on retrouve en physique atomique.

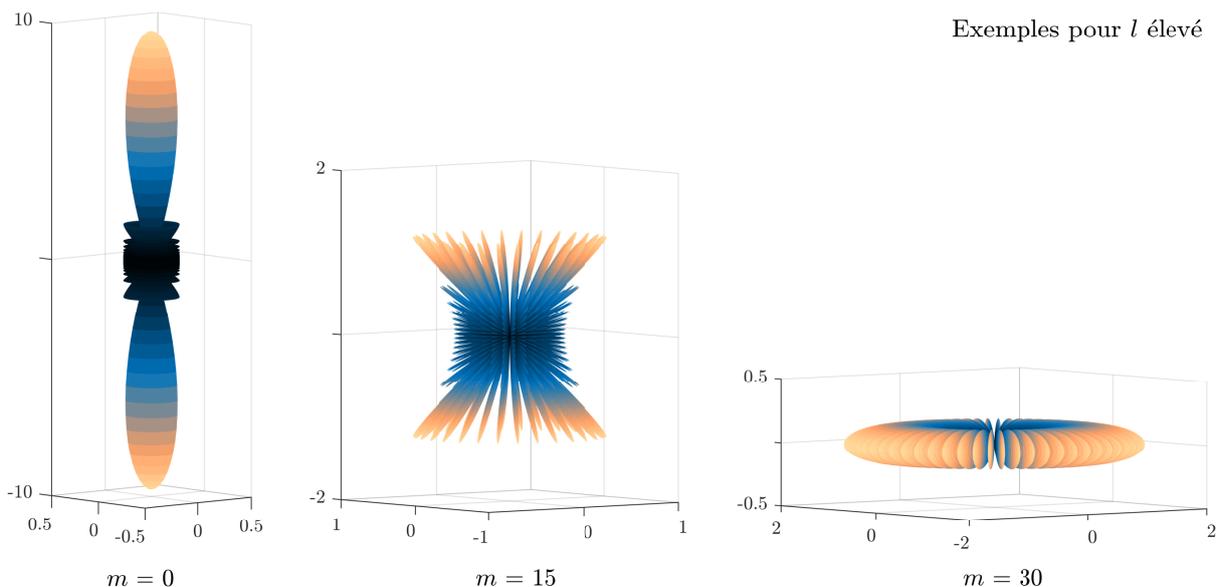


FIGURE IV.9 – Représentation des harmoniques sphériques d'indices l élevés pour différentes valeurs de m . Il est nécessaire d'utiliser un nombre élevé de points de calcul pour capturer les variations de ces fonctions. Ici, $l = 30$.

Lorsque le diamètre de la particule est grand, des indices l élevés sont atteints lors du remplissage électroniques (*cf* Tab. IV.1). Les harmoniques sphériques associées sont plus exotiques et présentent des variations spatiales importantes. Leurs allures sont complexes à appréhender numériquement (Fig. IV.9). Ces fonctions nous intéresseront particulièrement lorsque nous décrirons les états excités d'énergies élevées (électrons chauds).

IV.1.3.4 Densités électroniques à l'état fondamental

La densité électronique totale ρ au point \mathbf{r} , s'écrit :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (\text{IV.20})$$

Elle correspond au nombre d'électrons par unité de volume à un instant donné. Au repos, elle est indépendante du temps. Puisque les électrons sont supposés indépendants, elle s'écrit alors :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}) \equiv \sum_k N_k \|\varphi_k(\mathbf{r})\|^2, \quad (\text{IV.21})$$

où la somme sur k s'effectue sur les niveaux occupés N_k est l'occupation de l'état φ_k .

Il nous sera utile de définir d'autres critères de densité. En intégrant sur un demi-disque faisant un angle θ par rapport au plan yz , on obtient la densité directionnelle réduite, ρ_θ . En intégrant sur une coquille de rayon r centré sur la particule, on obtient la densité radiale, ρ_r . Enfin, en intégrant sur l'extérieur de la particule, on obtient le débordement moyen réduit des électrons, S . Ces trois grandeurs s'écrivent :

$$\rho_\theta(\theta) \equiv \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\infty d\phi dr r^2 \rho(\mathbf{r})}{N_c}, \quad (\text{IV.22})$$

$$\rho_r(r) \equiv \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\phi d\theta \sin\theta \rho(\mathbf{r}), \quad (\text{IV.23})$$

$$S \equiv \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_{\frac{D}{2}}^\infty d\phi d\theta dr r^2 \sin\theta \rho(\mathbf{r})}{N_c} = \frac{\sum_k N_k s_k}{N_c}. \quad (\text{IV.24})$$

Le fait que les parties radiales et angulaires soient découplées facilite le calcul de ces intégrales.

A l'état fondamental (dans le noir et à température nulle), l'occupation N_k du niveau k est décrite grâce à la distribution de Fermi. On a ici : $N_k = 2\mathcal{F}_k^0 = 2\mathcal{F}^0(E_k)$, où le « 2 » rend compte du spin. Si n_l indexe le niveau dégénéré d'énergie E_{n_l} , on a :

$$\mathcal{F}_{n_l}^0 = \mathcal{F}^0(E_{n_l}) = \begin{cases} (2l+1) & \text{si } E_{n_l} < e_F, \\ N_{e_F}^0/2 & \text{si } E_{n_l} = e_F, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{IV.25})$$

$N_{e_F}^0$ est le nombre d'électrons sur le niveau de Fermi (qui peut être partiellement occupé) divisé par la dégénérescence.

Les expressions des fonctions d'onde permettent de calculer directement ces densités à l'état fondamental, nous les noterons ρ^0 , $\rho_{\theta,\phi}^0$, ρ_θ^0 , ρ_r^0 , et S^0 .

Pour étudier la relation entre l'énergie des électrons et leur répartition spatiale, nous définissons la densité d'électrons dont les énergies sont comprises entre E_1 et E_2 , notée $\rho^{[E_1, E_2]}$:

$$\rho^{[E_1, E_2]}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{k|E_1 \leq E_k \leq E_2} N_k \|\psi_k(\mathbf{r})\|^2. \quad (\text{IV.26})$$

De la même manière, nous utiliserons les observables précédentes (radiale, angulaire, à l'état fondamental ou non, *etc*) en tenant compte d'une gamme d'énergie particulière.

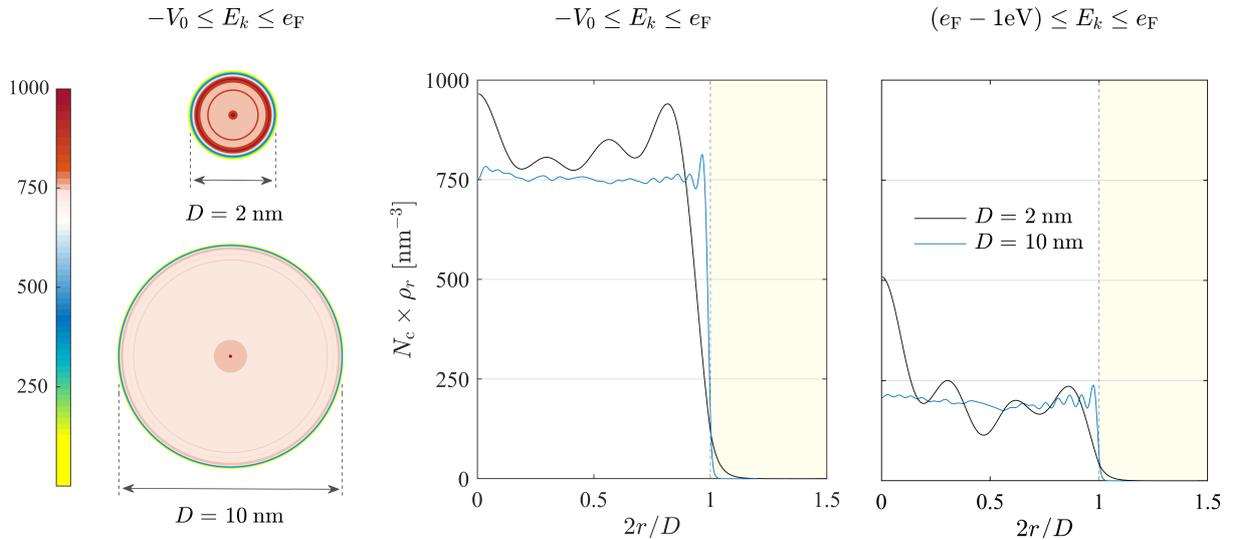


FIGURE IV.10 – Illustration des observables définies précédemment : densités à l'état fondamental. Les représentations sont expliquées dans le texte ci-contre.

A titre d'illustration et de conclusion, la Fig. IV.10 illustre l'influence de la taille des particules sur la répartition des électrons à l'état fondamental. Trois grandeurs sont représentées :

- à gauche, les « cartographies » de densités électroniques totales dans le plan médian $\rho^0(r, \theta, \phi = 0)$,
- au centre, les densités électroniques radiales totales ρ_r^0 ,
- à droite, les densités radiales en prenant en compte uniquement les électrons proches du niveau de Fermi : $e_F - 1\text{eV} \leq E \leq e_F$.

On compare $D = 2$ et 10 nm sur les mêmes graphes en normalisant la coordonnée radiale $r \rightarrow 2r/D$.

Pour les plus petites tailles, on observe des oscillations de la densité de charge appelées oscillations de Freidel, [87]. Le phénomène disparaît lorsque le diamètre augmente. À l'état fondamental, étant donné la symétrie centrale du système, les densités angulaire et directionnelle sont évidemment homogènes, quel que soit le diamètre. À droite, on constate que pour les plus petites particules, une partie importante des électrons d'énergie élevée est concentrée au centre de la particule. On constate également que le débordement des fonctions d'ondes est (relativement) plus important pour les plus petites tailles, en cohérence avec le détail concernant le *spill-out* p. 149 et suivantes.

IV.1.4 Récapitulatif de section

Dans cette section, nous avons présenté un modèle pour décrire la configuration électronique d'une nanoparticule d'argent. Le calcul repose sur plusieurs approximations qui ont été précisées. Nous ne nous intéressons notamment qu'aux électrons de conduction supposés indépendants et subissant l'action d'un potentiel jellium (carré-sphérique). Ce modèle est presque entièrement analytique, seule la loi de quantification est résolue numériquement.

Ce modèle nous a permis d'étudier la configuration électronique. Nous avons présenté les distributions en énergie en fonction de la taille. La géométrie des orbitales a également été présentée. Nous avons finalement introduit et illustré différentes grandeurs basées sur la densité électronique utiles pour étudier la répartition spatiale des électrons.

Nous allons maintenant présenter un modèle permettant d'étudier les modifications de cette configuration fondamentale induites par un rayonnement incident.

IV.2 Modélisation de la génération d'électrons chauds

Dans cette section, nous présentons notre modèle du phénomène de génération d'électrons chauds. Il est inspiré de celui suggéré par Manjavacas et coll. dans [50]. Le modèle

invoqué a été recomposé et discuté d'après la théorie générale des perturbations (cf C. Cohen Tannoudji [210]). Le formalisme final est similaire à celui proposé par Govorov et coll. dans [47, 49]. Nous comparerons ces modèles et discuterons des améliorations proposées. Un schéma général du modèle a été donné en introduction, Fig. III.22 p. 135.

IV.2.1 Théorie des perturbations dépendantes du temps

IV.2.1.1 Position du problème

Les valeurs propres (E_k) et les fonctions propres (φ_k) de $\hat{\mathcal{H}}_0$ viennent d'être présentées. Supposons qu'à $t < 0$, le système est dans un état φ_i . Nous commencerons par déterminer la probabilité que l'incidence d'un rayonnement induise une transition de cet état vers un état φ_f différent. Nous déduirons ensuite le taux de transitions instantanées Γ_{if} de l'état φ_i vers l'état φ_f .

Équation de Schrödinger dépendante du temps On considère un hamiltonien modifié par l'ajout d'une dépendance temporelle apparaissant pour $t = 0$:

$$\check{\mathcal{H}}_0(t) \equiv \mathcal{H}_0 + W(t) , \quad (\text{IV.27})$$

où $W(t)$ est la perturbation appliquée à l'électron. Dans notre contexte, la perturbation correspond à l'action du potentiel électrique sur l'électron ($e \times V_{\text{tot}}(t)$).

Hypothèse de faible perturbation On considère un rayonnement d'intensité $I_0 = c\sqrt{\varepsilon_0} E_0^2/2\pi = 1 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$.¹⁴ L'amplitude maximale du potentiel à la résonance est estimable grâce aux Eqs. (II.10b) et (II.11b). La valeur maximale que peut atteindre la perturbation est alors de l'ordre de 10 meV. Cette valeur est à comparer à la profondeur du puits de potentiel $V_0 \simeq 10 \text{ eV}$.¹⁵ D'où $\|\mathcal{H}_0\| \gg |W(t)|$; ce qui indique que la méthode des perturbations est applicable.¹⁶ En notant $W(t) = \mu\check{W}(t)$, où \check{W} est la perturbation normalisée à la profondeur du puits, avec $\mu \gg 1$, l'équation de Schrödinger devient :

$$j\hbar \frac{d}{dt} \Psi(t) = [\mathcal{H}_0 + \mu\check{W}(t)] \Psi(t) , \quad (\text{IV.28})$$

Cette équation est associée à l'état Ψ du système à l'instant t .¹⁷

14. C'est la valeur maximale que l'on retrouve dans ce contexte [50, 209]. C'est une valeur déjà considérable, puisque cela correspond à environ 1000 soleils en termes d'intensité de rayonnement.

15. Calcul effectué pour $D = 5 \text{ nm}$, sans effet de confinement. Cette valeur est encore plus faible si l'on tient compte des effets de confinement.

16. Pour les états proches du niveau de Fermi, $E \leq e_F = -4.5 \text{ eV}$, l'hypothèse reste valable.

17. Les grandeurs Ψ, \mathcal{H}_0 et \check{W} présentent toutes une dépendance spatiale, nous l'omettons ici par souci de lisibilité.

Décomposition sur les états propres de \mathcal{H}_0 On suppose que les états propres de \mathcal{H}_0 forment une base et on décompose l'état du système à l'instant t dessus. D'après l'Eq. (IV.16) p. 144, l'état du système à l'instant t s'écrit :

$$\Psi(t) = \sum_k \check{c}_k(t) \varphi_k, \quad (\text{IV.29})$$

avec

$$\check{c}_k(t < 0) = c_k(t) = b_k e^{-jE_k t/\hbar}, \quad (\text{IV.30})$$

où les c_k définissent l'état d'un électron au repos, avec E_k et φ_k définis précédemment (Eq. (IV.10) et Eqs. (IV.12)–(IV.14)). On rappelle que la notation b_k correspond aux instants $t < 0$ et intervient dans l'Eq. IV.15.

Tout le problème consiste à déterminer l'évolution des \check{c}_k pour $t > 0$. Puisque les valeurs propres E_k sont fixées, la dépendance temporelle supplémentaire ne peut venir que de \check{b}_k . La perturbation étant faible, on suppose que les \check{b}_k sont lentement variables, soit :

$$\check{c}_k(t > 0) = \check{b}_k(t) e^{-jE_k t/\hbar}. \quad (\text{IV.31})$$

Cette manipulation est le premier pas de la méthode perturbative.

IV.2.1.2 Probabilité de transition entre deux états

En introduisant l'Eq. (IV.29) dans l'Eq. (IV.28), on obtient un système d'équations différentielles couplées (EDC) pour les fonctions \check{b}_k . En effectuant un développement en série des \check{b}_k , on peut résoudre ces EDC à l'ordre 1 et en déduire $\Psi(t)$: l'état du système à l'instant τ .

Probabilité de transition entre deux états La probabilité qu'un électron initialement dans l'état ψ_i soit mesuré dans l'état ψ_f à l'instant τ est obtenue en effectuant une projection sur ψ_f :

$$\mathcal{P}_{|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle}(\tau) \equiv |\langle \psi_f(\tau) | \Psi(\tau) \rangle|^2, \quad (\text{IV.32})$$

soit :

$$\mathcal{P}_{|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle}(\tau) = \left| \delta_{if} + \frac{1}{j\hbar} \int_0^\tau dt W_{if}(t) e^{j\omega_{if}t/\hbar} \right|^2 \quad (\text{IV.33})$$

et pour $f \neq i$ (une « vraie » transition) :

Probabilité de transition (perturbation quelconque)

$$\mathcal{P}_{|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau dt W_{if}(t) e^{j\omega_{if}t/\hbar} \right|^2 \quad (\text{IV.34})$$

avec

$$\omega_{kn} \equiv E_n - E_k . \quad (\text{IV.35})$$

et

$$W_{kn}(t) = \langle \varphi_n | eV_{\text{tot}}(t) | \varphi_k \rangle \quad (\text{IV.36})$$

$$= \iiint d^3\mathcal{V} \varphi_k^*(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}, t) \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (\text{IV.37})$$

ω_{if} est l'énergie de la transition de Bohr entre les états φ_i et φ_f . Les W_{if} sont appelées « amplitudes de transition ». Le calcul et l'interprétation des W_{if} est l'un des points d'intérêt de notre étude. Concrètement, à un instant t donné, l'amplitude de transition (i, f) est d'autant plus élevée que le recouvrement spatial entre φ_i , φ_f et la perturbation W est important. Un point de vue analogue considère que W_{if} traduit l'ampleur du couplage entre les états φ_i et φ_f sous l'influence de la perturbation W .

Sous cette forme, la probabilité de transition entre deux états φ_i et φ_f à l'instant τ est proportionnelle à la transformée de Fourier de la perturbation entre 0 et τ pour l'énergie associée à la transition de Bohr en question.

IV.2.2 Transition induite par un rayonnement

L'expression de $\mathcal{P}_{|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle}$ est intéressante, car, si la perturbation est connue, il est possible à priori de calculer sa transformée de Fourier. Des résultats existent pour des perturbations de type impulsion ou créneau [210] mais c'est le cas d'un rayonnement monochromatique qui nous intéresse.

IV.2.2.1 Cas d'un rayonnement monochromatique

Dans notre contexte, on considère $W(t) = eV_{\text{tot}} \exp(j\omega t/\hbar)$, où V_{tot} est le potentiel total, somme des potentiels incident et induit ; ω est l'énergie des photons incidents.

D'après leurs définitions (Eq. (IV.37)), les amplitudes de transitions peuvent être décomposées :¹⁸

$$W_{if}(\mathbf{r}, t) = M_{if}(\mathbf{r}) \times \exp(j\omega t), \quad (\text{IV.38})$$

faisant intervenir les éléments de matrice :

$$M_{if} \equiv \iiint d^3\mathcal{V} \varphi_i^*(\mathbf{r}) eV_{\text{tot}}(\mathbf{r}) \varphi_f(\mathbf{r}), \quad (\text{IV.39})$$

ou en notation de Dirac :

$$M_{if} = \langle \varphi_f | eV_{\text{tot}} | \varphi_i \rangle, \quad (\text{IV.40})$$

Chaque M_{if} correspond à la contribution spatiale de l'amplitude de transition associée. Ils traduisent le couplage qui s'opère dans l'espace entre deux états distincts et la perturbation. Nous les appelons *coefficients de couplage*.

Application aux probabilités de transition Les probabilités de transition peuvent alors être déduites directement de l'Eq. (IV.34), en intégrant sur t le produit des exponentielles, on obtient :

$$\mathcal{P}_{|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle}(\tau) = \frac{|M_{if}|^2}{4\hbar^2} \left[\left(\frac{1 - e^{j\frac{\omega_{if}-\omega}{\hbar}\tau}}{\frac{\omega_{if}-\omega}{\hbar}} \right) + \left(\frac{1 - e^{j\frac{\omega_{if}+\omega}{\hbar}\tau}}{\frac{\omega_{if}+\omega}{\hbar}} \right) \right]^2. \quad (\text{IV.41})$$

Deux termes rappelant des sinus cardinaux apparaissent entre crochets. Le premier résonne pour $\omega_{if} > 0$, correspondant à l'excitation d'un électron. Le second résonne pour $\omega_{if} < 0$ correspondant à une désexcitation stimulée.

Cas des excitations $\omega_{fi} > 0$ Étant donné le rayonnement visible considéré, $\omega > 1$ eV et le temps caractéristique τ de l'ordre de 10 à 100 fs (nous y reviendrons plus loin), on montre que le produit de ces deux grandeurs est largement négligeable devant leurs sommes quelle que soit ω_{fi} . Cela permet de simplifier le carré de leur somme : $(a + b)^2 \simeq a^2 + b^2$. En repassant en notation trigonométrique :

$$\mathcal{P}_{|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle}(\tau) = \frac{1}{4} |M_{if}|^2 \left[\left(\frac{\sin \left[\frac{\omega_{if}-\omega}{2\hbar} \tau \right]}{\frac{\omega_{if}-\omega}{2}} \right)^2 + \left(\frac{\sin \left[\frac{\omega_{if}+\omega}{2\hbar} \tau \right]}{\frac{\omega_{if}+\omega}{2}} \right)^2 \right]. \quad (\text{IV.42})$$

18. Par convenance nous noterons : $W_{if} \equiv W_{|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle}$ et $M_{if} \equiv M_{|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle}$.

Dans ce qui suit, étant donnée I_0 , nous verrons que la quantité d'électrons chauds est faible relativement au nombre total d'électrons de conduction et le phénomène de désexcitation stimulée est largement minoritaire, voire inexistant. Nous ne nous intéresserons donc qu'à l'excitation d'électrons, soit finalement :

$$\mathcal{P}_{|\varphi_i\rangle\rightarrow|\varphi_f\rangle}(\tau) = \frac{1}{4} |M_{if}|^2 \left(\frac{\sin \left[\frac{\omega_{if}-\omega}{2\hbar} \tau \right]}{\frac{\omega_{if}-\omega}{2}} \right)^2 \quad (\text{IV.43})$$

Par ailleurs, nous verrons plus loin que cette expression permet de retrouver la règle d'or de Fermi dans le cas particulier d'une distribution discrète d'états qui est le point de départ du modèle suggéré par Manjavacas et coll. [50].

IV.2.2.2 Modélisation lorentzienne des amplitudes de transition

L'hypothèse sur l'ordre de grandeur de τ permet de remplacer le sinus cardinal quadratique par une lorentzienne. Sur la Fig. IV.11, on illustre l'équivalent utilisé et la validité de cette manipulation.¹⁹

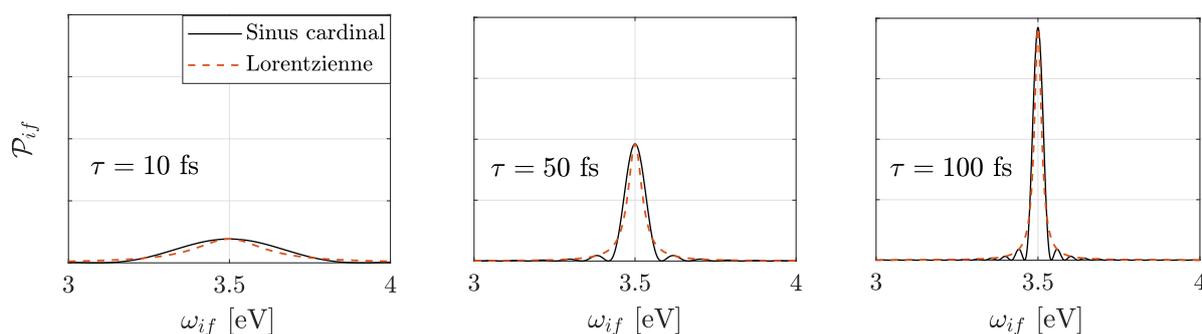


FIGURE IV.11 – Validité de la représentation des sinus cardinaux quadratiques par des lorentziennes pour différentes valeurs de τ . L'énergie des photons incidents est fixée à $\omega = 3.5$ eV (correspondant à la résonance de particules d'argent dans l'air), l'écart d'énergie ω_{if} entre les états varie de 3 à 4 eV.

Remarque : on représente ici des probabilités de transition normalisées : $\mathcal{P}_{|\varphi_i\rangle\rightarrow|\varphi_f\rangle} = \mathcal{P}_{|\varphi_i\rangle\rightarrow|\varphi_f\rangle} / |M_{if}|^2$; cela permet de comparer facilement les 3 graphes.

On constate que pour τ de l'ordre de 1 à 100 fs cette opération est valide (au moins qualitativement). On obtient ainsi :

Probabilité de transition (induite par un rayonnement monochromatique)

19. On utilise un équivalent du sinus cardinal quadratique : $\left[\frac{\sin(\Omega/x)}{2\Omega} \right]^2 \underset{x \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{\Omega^2 + x^2}$.

$$\mathcal{P}_{|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle}(\tau) = \frac{1}{2} \frac{|M_{if}|^2}{(\omega_{if} - \omega)^2 + (\hbar/\tau)^2} \quad (\text{IV.44})$$

Cette manipulation peut sembler superficielle, nous l'effectuons car elle permet de retrouver une expression similaire à celle proposée par Manjavacas et coll. [50] et celle proposée par le groupe de Govorov [53].

En outre, la Fig. IV.11 permet d'interpréter l'Eq. (IV.44) :

- une transition est d'autant plus probable que $E_f - E_i$ est proche de ω , *i.e.* lorsque l'énergie des photons correspond au gap d'énergie entre les niveaux.
- $\mathcal{P}_{|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle}$ est d'autant plus grande que M_{if} est grand, *i.e.* lorsque le recouvrement spatial entre les orbitales concernées et la perturbation est optimal,
- $\mathcal{P}_{|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle}$ est d'autant plus grande que τ est grand, *i.e.* lorsque la perturbation dure longtemps.

Le calcul que nous souhaitions présenter est achevé. Nous allons maintenant introduire les grandeurs que ce modèle permet de décrire. Nous nous attarderons sur l'interprétation de la durée τ introduite ci-dessus, ce qui permettra de confronter notre modèle aux modèles préexistants.

IV.2.3 Taux de génération et nombres de porteurs chauds

Définition du taux de génération Le taux de transition de l'état i vers l'état f dans l'intervalle de temps $[0, \tau]$ est défini comme le rapport entre la probabilité que la transition ait eu lieu à $t = \tau$ et le temps écoulé, soit simplement :

$$\Gamma_{|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle} = \frac{1}{2\hbar} |M_{if}|^2 \frac{\hbar/\tau}{(E_f - E_i - \omega)^2 + (\hbar/\tau)^2}, \quad (\text{IV.45})$$

On rappelle que M_{fi} s'exprime en eV (*cf* Eq. (IV.39)), Γ_{if} est donc bien un « taux », un nombre d'électrons par seconde. On rappelle également que la variable ω représente ici l'énergie des photons (traditionnellement exprimée par $\hbar\omega$).

Cette loi ne tient pas compte de l'occupation initiale des états, or il faut tenir compte du fait :

- qu'un électron ne peut être excité « vers » un état initialement rempli,
- qu'un électron ne peut être excité « depuis » un état initialement vide.

On utilise la distribution de Fermi à 0 K du fondamental définie à l'Eq. (IV.25), d'où l'apparition d'un *terme d'occupation* entre crochets :

$$\Gamma_{if} = \frac{1}{2\hbar} |M_{if}|^2 [\mathcal{F}_i^0 (1 - \mathcal{F}_f^0)] \frac{\hbar/\tau}{(E_f - E_i - \omega)^2 + (\hbar/\tau)^2}. \quad (\text{IV.46})$$

Interprétation du temps τ L'interprétation qu'il faut donner au temps τ intervenant dans ce calcul a donné lieu à de nombreuses discussions au cours de notre étude. En nous appuyant sur l'Eq. (IV.34), nous considérons que ce paramètre est « le temps d'interaction entre le système et la perturbation ».

Dans les chapitres précédents, nous ne nous sommes intéressés qu'à la dépendance spatiale du potentiel électrique. Si l'on considère que le potentiel V_{ind} apparaît à $t = 0$ et disparaît après la relaxation du plasmon à τ_p , le potentiel total peut être modélisé par une fonction sinusoïdale, continue par morceaux en temps. La Fig. IV.12 illustre cette idée.

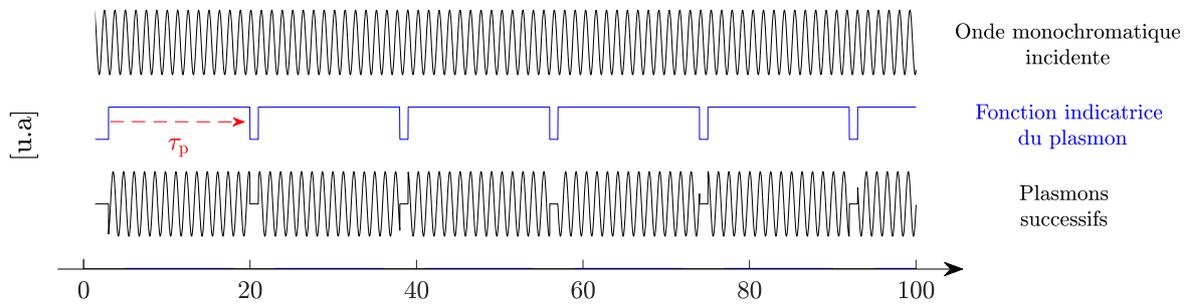


FIGURE IV.12 – Représentation schématique d'apparition et de disparition des plasmons successifs justifiant notre modèle.

Formellement, en tenant compte du fait que l'évolution spatiale du potentiel dépend de la réponse du système (proximité éventuelle de la LSPR) et donc de ω , nous pourrions écrire :

$$\tilde{V}_{\text{tot}}(\mathbf{r}, t, \omega) \simeq V_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \omega) \times \sum_i \mathbb{1}_{\tau_p}^i(t) \cos(\omega t), \quad (\text{IV.47})$$

où $\mathbb{1}_{\tau_p}^i$ est la fonction indicatrice de l'intervalle $[i\tau_p; (i+1)\tau_p[$:

$$\mathbb{1}_{\tau_p}^i(t) = \begin{cases} 1 & \text{si } t/\tau_p \in [i, i+1[, \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \quad \text{avec } i \in \mathbb{N}. \quad (\text{IV.48})$$

Concrètement, la perturbation n'est donc sinusoïdale qu'entre 0 et τ_p . En conséquence, l'Eq. (IV.46) déduite de l'Eq. (IV.34) ne peut être valable que pour $\tau \leq \tau_p$. Or, nous cherchons la quantité d'électrons générés jusqu'à disparition de chaque plasmon successif, soit finalement $\tau \equiv \tau_p$ et :

Taux de transitions électroniques $|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle$

$$\Gamma_{|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle}(\omega) = \frac{1}{2\hbar} |M_{if}^{(\omega)}|^2 [\mathcal{F}_i^0 (1 - \mathcal{F}_f^0)] \frac{\hbar/\tau_p}{(E_f - E_i - \omega)^2 + (\hbar/\tau_p)^2} \quad (\text{IV.49a})$$

avec

$$M_{if}^{(\omega)} = \iiint d^3\mathcal{V} \varphi_i^*(\mathbf{r}) eV_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \omega) \varphi_f(\mathbf{r}). \quad (\text{IV.49b})$$

Dans ce modèle, on constate l'importance de la durée de vie du plasmon que nous avons étudiée en détail aux Chaps. I et II grâce à l'amortissement plasmon γ_p . Attention, en pratique, nous aurons $\tau_p = \tau_p^{\text{NP}}(\omega, D)$, grâce aux Eqs. (I.13) (dépendance spectrale) et (II.23) (amortissement par confinement). Nous verrons que ce résultat est similaire à celui obtenu différemment par le groupe de Govorov et qu'il diffère de celui proposé par Manjavacas *et al.*

Remarque n°1 sur le calcul des M_{if} Dans ce modèle les coefficients M_{if} dépendent uniquement de la configuration fondamentale (modélisée et étudiée à la section précédente) et du potentiel optique total (modélisé et étudié aux Chaps. I et II), ils sont donc « fixes ». Une difficulté (majeure) demeure : le nombre de coefficients M_{if} à calculer. Le Tab. IV.1 p. 147 donne une idée du nombre de transitions possibles en fonction de la taille de la particule, soit une quantité considérable d'intégrales à calculer (notamment pour calculer les taux de génération totaux d'électrons chauds qui seront introduits ensuite).

Lorsqu'elles existent, les symétries du potentiel permettent de simplifier le calcul de M_{if} . Par exemple, pour de petites particules, les effets dynamiques sont négligeables, le potentiel incident est homogène et le potentiel induit est à symétrie de révolution autour de la direction de polarisation, il présente également 3 symétries planaires (plan d'onde, cf Fig. II.20), le potentiel V_{tot} vérifie donc également ces symétries.

Dans ces conditions, on montre que si les états initiaux i et finaux f sont tels que $m_i \neq m_f$ ou que $l_i \neq l_f \pm 1$ alors $M_{if} = 0$. Ceci réduit drastiquement le nombre d'intégrales à calculer. Dans le cas précis évoqué ici, nous disposons aussi de formules analytiques pour le calcul de la partie angulaire de l'intégrale des M_{if} . On utilise le fait que les parties radiales et angulaires sont découplées (Eq. IV.5). Pour M_{if} non nulle, on a alors :

$$M_{if} = I_r^{if} \times I_{\theta, \phi}^{if}, \quad (\text{IV.50})$$

avec

$$I_{\theta,\phi}^{if} = \sqrt{\frac{(l_i + m + 1)(l_i - m + 1)}{(2l_i + 1)(2l_i + 3)}}, \quad (\text{IV.51})$$

ce qui réduit également le temps de calcul nécessaire. La partie radiale de l'intégrale (notée ici I_r^{if}) est calculée numériquement à partir des expressions analytiques des parties radiales (Eq IV.9).

Bien que l'utilisation des symétries ait été nécessaire à l'obtention des résultats que nous présenterons, nous ne donnerons pas plus de détails à ce sujet, notamment car pour des systèmes plus complexes (sans symétrie), une intégration numérique est nécessaire. Les relations concernées sont souvent lourdes et, suivant les symétries existantes, de nombreux cas de figure sont possibles. Le formalisme exhaustif est disponible par ailleurs.

IV.2.3.1 Définition des taux de génération totaux

Taux total de génération d'électrons vers un niveau final f Nous le notons Γ_f , il représente le taux de génération d'électrons sur un niveau d'énergie E_f . Ainsi pour une pulsation incidente donnée, il suffit de sommer sur tous les états initiaux et sur tous les états finaux d'énergie E_f soit :

$$\Gamma_f(\omega) = \sum_{|\varphi_k\rangle | E_k = E_f} \left[\sum_{|\varphi_i\rangle \neq |\varphi_f\rangle} \Gamma_{|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle}(\omega) \right]. \quad (\text{IV.52})$$

Dans cette expression, la somme entre crochet additionne les contributions de tous les états initiaux possibles, et la première additionne tous les états finaux d'énergie E_f (dégénérescence).

Taux total de génération d'électrons Nous le notons Γ_{tot} . Si on suppose que le système est à 0 K, initialement il n'y a aucun électron au-dessus du niveau de Fermi. Ainsi pour une pulsation incidente donnée, il suffit de sommer sur tous les états, soit :

$$\Gamma_{\text{tot}}(\omega) = \sum_f \Gamma_f(\omega) = \sum_f \sum_{i \neq f} \Gamma_{if}(\omega). \quad (\text{IV.53})$$

Cas des électrons chauds et très chauds On obtient le taux total d'électrons chauds notés $\Gamma_{\text{tot}|E_f > e_F}$ et le taux total de génération d'électrons très chauds (relativement à un seuil arbitraire $\Delta_E > e_F$) noté $\Gamma_{\text{tot}|E_f > e_F + \Delta_E}$, en restreignant les sommes sur f de la définition précédente.

La dernière observable est particulièrement intéressante. On peut ainsi quantifier le nombre d'électrons au-delà d'un certain seuil en énergie. Ce seuil en énergie peut, par

exemple, être relié à une barrière de potentiel relative au transfert à la bande de conduction d'un semi-conducteur ou à l'énergie d'activation d'une réaction chimique pour une molécule adsorbée.

Énergie moyenne des électrons chauds et puissance dissipée Ici, puisque nous supposons que la distribution des états \mathcal{F}^0 du fondamental est celle définie à 0 K, si f est tel que $E_f < e_F$, on a nécessairement $\Gamma_f(\omega) = 0$. En particulier, l'énergie moyenne des électrons chauds s'écrit directement :

$$\bar{E} = \frac{\sum_f E_f \Gamma_f}{\Gamma_{\text{tot}}} \quad (\text{IV.54})$$

et la puissance dissipée en électrons chauds s'écrit :

$$P_{\text{diss}} = \sum_i \sum_{f \neq i} (E_f - E_i) \Gamma_{if}. \quad (\text{IV.55})$$

Nous avons notamment vérifié que :

$$P_{\text{diss}} = \sum_f E_f \Gamma_f = \bar{E} \Gamma_{\text{tot}}. \quad (\text{IV.56})$$

Cas des trous chauds A chaque électron chaud généré est associé un trou chaud (création de paires électrons-trous). Les taux de génération de trous chauds sont obtenus en inversant simplement les indices i et f dans les définitions précédentes, Eqs. (IV.52) et (IV.53).

IV.2.3.2 Nombre d'électrons chauds sous irradiation continue

Le nombre total d'électrons en présence sous irradiation continue est noté N_{tot} . Il peut être estimé par un raisonnement simple. Supposons qu'un plasmon est instantanément excité après la disparition du précédent. Dans ce cas, pour t long, le taux de génération d'électrons chauds peut être supposé constant en moyenne et égale à Γ_{tot} évalué entre 0 et τ_p . On a donc une accumulation d'électrons chauds, à l'instant t il y a $t \times \Gamma_{\text{tot}}$ électrons en présence.

Mais il faut également tenir compte de la durée de vie des états excités τ_e . A priori, τ_e dépend de l'énergie du niveau considéré [49, 138]; nous supposons ici qu'elle est constante (nous y reviendrons Sec. IV.3.1.2 p. 169). Ainsi, à partir de $t_1 = \tau_e$, les électrons

excités à $t_{1,0} = 0$ se désexcitent. À $t_2 = \tau_e + \delta t$, ce sont les électrons excités à $t_{2,0} = \delta t$ qui se désexcitent. Finalement, puisque Γ_{tot} est constant, un équilibre entre excitation et désexcitation est atteint dès que $t = \tau_e$, soit en stationnaire :

$$N_{\text{tot}} = \tau_e \times \Gamma_{\text{tot}}. \quad (\text{IV.57})$$

Nous disposons par ailleurs de deux démonstrations différentes de ce résultat, l'une repose sur une méthode différentielle impliquant une variation continue de $N(t)$, l'autre repose sur l'étude de convergence discrète de la suite des $N_k^{\tau_p}$. Quoi qu'il en soit, par l'une ou l'autre des approches, on obtient un modèle de génération d'électrons chauds sous irradiation continue faisant intervenir deux temps caractéristiques :

Nombre total d'électrons chauds générés sous irradiation continue

$$N_{\text{tot}}(\omega) = \frac{\tau_e}{\tau_p(\omega)} \times \sum_{|\varphi_f\rangle} \left[\sum_{|\varphi_i\rangle \neq |\varphi_f\rangle} [\mathcal{F}_i^0 (1 - \mathcal{F}_f^0)] \frac{|M_{if}^{(\omega)}|^2}{(E_f - E_i - \omega)^2 + (\hbar/\tau_p(\omega))^2} \right]. \quad (\text{IV.58})$$

On souligne que N_{tot} n'est pas simplement inversement proportionnel à τ_p . Le terme $1/\tau_p$ intervient également au dénominateur du terme général de la somme.

On définit de la même manière le nombre total d'électrons chauds dans un état final spécifique f : $N_f(\omega) = \tau_e \times \Gamma_f(\omega)$ et il en va de même pour les trous chauds.

IV.3 Comparaison à l'existant et approfondissement

IV.3.1 Autres modèles semi-analytiques

Sur la base des concepts et des grandeurs que nous avons introduits, dans les paragraphes suivants, nous présentons (brièvement) et discutons les autres modèles semi-analytiques disponibles dans la littérature.

IV.3.1.1 Modèle de Manjavacas

Ce modèle a été proposé en 2014 par Manjavacas et coll. dans [50]. Ces auteurs utilisent une formule couramment employée pour la règle d'or de Fermi qui repose sur des approximations. L'utilisation directe aboutit à une interprétation différente :

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(\tau) = \frac{\pi}{2\hbar} \tau |M_{if}|^2 \delta(\omega_{if} - \omega), \quad (\text{IV.59})$$

$$= \frac{\pi}{2\hbar} \tau |M_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \omega), \quad (\text{IV.60})$$

où δ est la fonction de Dirac.

Avec le formalisme que nous avons présenté, en considérant que τ est grand dans l'Eq. (IV.43), on obtient²⁰ l'Eq. (IV.60). On décrit ainsi les probabilités des excitations possibles au sein d'une distribution d'états discrets d'énergies E_k sous l'influence d'une perturbation sinusoïdale en dehors de toute autre interaction.²¹

Ainsi modélisés, les niveaux d'énergie étant supposés infiniment fins, les transitions sont possibles lorsque l'énergie des photons est strictement égale au gap d'énergie entre les niveaux. En réalité, les interactions (notamment celles entre électrons) induisent un élargissement des niveaux. On considère généralement que cet élargissement est inversement proportionnel à la durée de vie du niveau, que nous avons appelé τ_e . En supposant que l'élargissement des niveaux suit une loi lorentzienne, Manjavacas et coll. proposent de modifier l'équation précédente par l'intermédiaire d'un équivalent lorentzien de la fonction de Dirac.²² Cela conduit (tous calculs faits) à :

$$N_{\text{tot}}^{\text{Manja.}}(\omega) = \sum_{|\varphi_f\rangle} \left[\sum_{|\varphi_i\rangle \neq |\varphi_f\rangle} [\mathcal{F}_i^0 (1 - \mathcal{F}_f^0)] \frac{|M_{if}^{(\omega)}|^2}{(E_f - E_i - \omega)^2 + (\hbar/\tau_e)^2} \right]. \quad (\text{IV.61})$$

Nous appellerons ce modèle le « modèle de Manjavacas ». Cela revient à poser $\tau_p = \tau_e$ dans notre modèle, Eq. (IV.58). Nous verrons plus loin que les conséquences en termes de prédictions ne sont pas négligeables, or il nous semble que la démarche proposée par Manjavacas et coll. pose deux principaux problèmes théoriques. Le premier concerne le calcul effectué : le raisonnement de Manjavacas implique deux passages à la limite avec des hypothèses sur le temps τ :

- un premier pour passer de l'Eq. (IV.43) à l'Eq. (IV.60),
- un deuxième pour tenir compte de l'élargissement des niveaux d'énergie.

Or, comme nous l'illustrons en Fig. IV.11, le passage par la règle d'or de Fermi n'est pas nécessaire. On obtient directement la probabilité de transition (ici sous forme lorentzienne,

20. Le développement asymptotique utilisé est [210] : $\left[\frac{\sin(\Omega t)}{\Omega}\right]^2 \underset{t \rightarrow +\infty}{\sim} \pi t \delta(\Omega)$.

21. La « règle d'or de Fermi » telle que nous la connaissons [210], concerne en fait les transitions possibles entre une distribution discrète et un continuum d'états, ce qui est différent du sujet qui nous intéresse ici puisque nos distributions sont exclusivement discrètes.

22. La représentation de la fonction de Dirac utilisée est : $\delta(\Omega) \cong \frac{1}{\pi} \lim_{\hbar/\tau_e \rightarrow 0^+} \frac{\hbar/\tau_e}{\Omega^2 + (\hbar/\tau_e)^2}$.

ce qui est plus ou moins arbitraire) sans avoir recours à la durée de vie des niveaux excités. C'est d'ailleurs le calcul que nous avons présenté, cf Eq. (IV.44).

Le deuxième concerne les ordres de grandeur des temps caractéristiques en jeu et la légitimité même du calcul effectué. Le Tab. IV.2 donne des ordres de grandeur des temps caractéristiques d'intérêt.

| Période temporelle d'un rayonnement incident (visible ou proche-UV) | Durée de vie du plasmon | Durée de vie d'un état excité |
|---|----------------------------|-------------------------------|
| T_ω | τ_p | τ_e |
| 1 – 2 fs | 3 – 10 fs | 50 fs – 1 ps |
| - | voir Refs. 56 – 57 de [69] | voir Refs. 44 – 52 de [50] |

TABLEAU IV.2 – Ordres de grandeur des temps caractéristiques évoqués, $T_\omega = 2\pi\hbar/\omega$ est donnée à titre indicatif.

Pour conclure, en général, $\tau_p \ll \tau_e$. Nos calculs, incluant des effets de confinement, conduisent effectivement à $\tau_p < 10$ fs, cf Fig. II.7. Or, a priori, l'Eq. (IV.34) et le développement qui s'en suit suggèrent une perturbation sinusoïdale et continue. Donc, après disparition d'un plasmon et du potentiel associé, elle n'est plus applicable. En outre, dans ce formalisme, il nous semble clair que le temps τ dans l'Eq. (IV.34) correspond au *temps d'interaction du système avec la perturbation*, d'où $\tau \leq \tau_p$, raison pour laquelle nous avons considéré $\tau \equiv \tau_p$ dans notre développement.

Les comparaisons prédictives seront effectuées plus tard (Fig. IV.15).

IV.3.1.2 Modèle de Govorov

Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la matrice densité En 2013, Govorov et coll. ont proposé un modèle pour la génération d'électrons chauds par des nanostructures plasmoniques [53]. L'approche est basée sur la matrice densité $\hat{\rho}$. Elle vérifie l'équation de Schrödinger qui, dans ce contexte, s'écrit :

$$\begin{aligned}
 -j\hbar \frac{\partial \rho_{mn}(t)}{\partial t} &= \iiint d^3\mathcal{V} \psi_m(\mathbf{r}, t) [\hat{\rho}, [\mathcal{H}_0 + V_{\text{tot}}]] \psi_n(\mathbf{r}, t) \\
 &+ j\Gamma_{mn} [\rho_{mn}(t) - \rho_{mn}^0] .
 \end{aligned}
 \tag{IV.62}$$

Sous cette forme, elle est connue sous le nom d'équation de Liouville - Von Neuman et fait intervenir :

- $\llbracket \cdot, \cdot \rrbracket$, l'opérateur de convolution,
- ρ_{mn} , l'élément de matrice m, n de $\hat{\rho}$,
- $\rho_{mn}^0 = \delta_{nm} \mathcal{F}_n^0$, l'élément de matrice m, n de $\hat{\rho}$, à l'équilibre et à 0 K (matrice diagonale),
- \mathcal{H}_0 , l'hamiltonien du système dans son état fondamental,
- V_{tot} , le potentiel électrique total,
- $\Gamma_{mn} = \frac{\hbar}{\tau_{mn}}$, l'élément m, n de l'opérateur de transition $\hat{\Gamma}$ rassemblant les taux de transition auxquels sont associés les temps de relaxation τ_{mn} ,

Govorov et coll. ont notamment montré qu'en première approximation, l'évolution au cours du temps du système, faiblement perturbé, se développe sur la base des états propres préexistants (définis au fondamental). Des détails calculatoires à ce sujet sont donnés dans l'Annexe A.25 p. 236.

Le nombre d'électrons chauds est décrit par les termes diagonaux de la matrice $\delta\hat{\rho} = \hat{\rho} - \hat{\rho}^0$. Là encore, le calcul repose sur la détermination de $N_n(t)$, ce qui passe notamment par la modélisation de la matrice de transition $\hat{\Gamma}$.

Modèle à un temps caractéristique Pour décrire le nombre d'électrons dans l'état f , le premier modèle proposé par ce groupe s'écrit [53] : $N_f(\omega) \equiv \delta\hat{\rho}_{ff}(\omega)$, avec

$$\delta\hat{\rho}_{ff}(\omega) = \frac{\tau_{ff}}{\hbar^2} \sum_{|\varphi_k\rangle |E_k=E_f} \left[\sum_{|\varphi_i\rangle \neq |\varphi_f\rangle} |M_{if}^{(\omega)}|^2 [\mathcal{F}_i^0 (1 - \mathcal{F}_f^0)] \frac{\hbar/\tau_{if}}{(E_f - E_i - \omega)^2 + (\hbar/\tau_{if})^2} \right], \quad (\text{IV.63})$$

où τ_{if} est le temps de relaxation associé à la transition $i \rightarrow f$. Les auteurs supposent, « pour simplifier » ([53] p. 16619), que τ_{if} est indépendant des états initiaux et finaux et que $\tau_{if} \equiv \tau_p$. Cette hypothèse est ensuite utilisée dans les développements suivants [49, 208, 209, 216].

L'approche est différente, mais le modèle final correspond au modèle que nous obtenons en combinant l'Eq. (IV.49a) à l'Eq. (IV.52). Pour le nombre d'électrons sous irradiation continue, le formalisme proposé pour Γ_{tot} et Γ_f revient à remplacer τ_e par τ_p dans le modèle de Manjavacas.

Modèle à deux temps caractéristiques A partir de 2015, le modèle proposé par A. Govorov et coll. tient compte des deux temps caractéristiques [216] et l'opérateur de transition s'écrit alors :

$$\langle \varphi_m | \hat{\Gamma} \hat{\rho} | \varphi_n \rangle = \begin{cases} \hbar \frac{\rho_{mn} - \mathcal{F}_n}{\tau_e} & \text{si } m = n, \\ \hbar \frac{\rho_{mn}}{\tau_p} & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{IV.64})$$

De ce point de vue, la durée τ_e est caractéristique de la relaxation en énergie et la durée τ_p est caractéristique de la relaxation en impulsion. La seconde est plus courte et engendre un élargissement et un affaiblissement de toutes les résonances, c'est le temps de cohérence du plasmon ([49] p. 19331). Cette interprétation est similaire à celle que nous avons présentée et aboutit à un formalisme identique pour N_{tot} , Eq. (IV.58).

Relation « énergies –durées de vie » des niveaux En général, nous savons que la durée de vie d'un état excité τ_e dépend de l'énergie du niveau considéré. En 2017, Beistero *et al* ont proposé d'inclure cette dépendance dans le formalisme [209]. La distribution des durées de vie des états excités est approchée par [217] :

$$\tau_e(E) = \tau_0 \frac{e_F^2}{(E - e_F)^2} \quad (\text{IV.65})$$

Avec $\tau_0 = 6$ fs pour l'or. Nous mentionnons cette approche intéressante (qui ne se résume d'ailleurs pas à cette seule hypothèse), mais nous ne l'appliquerons pas, car elle engendre des effets dynamiques qui complexifient le calcul du nombre d'électrons chauds en présence lorsque l'irradiation est continue (par exemple, avec cette hypothèse le raisonnement effectué en Sec. IV.2.3.2 n'est plus valable).

IV.3.2 Récapitulatif de section

Dans cette section, nous avons présenté en détail un modèle de génération d'électrons chauds par une nanoparticule d'argent. Ce modèle est basé sur la théorie des perturbations dépendantes du temps appliquée à la configuration fondamentale décrite à la section précédente. L'application de cette méthode est justifiée en considérant que la profondeur du puits de potentiel dans lequel baignent les électrons est grande devant l'amplitude du potentiel total auquel ils sont soumis, en accord avec la première partie de ce manuscrit.

La modélisation du mécanisme de génération d'électrons chauds repose ainsi sur 4 principaux paramètres :

- l'intensité du couplage entre les états à travers les coefficients de couplage M_{if} faisant intervenir les orbitales électroniques et l'allure (spatiale) du potentiel total V_{tot} (cf Eq. II.9b p. 46),
- la répartition initiale des électrons de conduction selon la distribution de Fermi à 0 K, \mathcal{F}^0 ,
- la durée de vie du plasmon τ_p . En effet, l'amplitude et l'étalement plus ou moins importants des lorentziennes (Fig. IV.11), traduisent des excitations résonantes lorsque l'énergie des photons correspond au gap d'énergie entre deux niveaux. Ils traduisent également le fait que, plus le temps d'interaction est court, plus les transitions hors résonances sont favorisées,
- La durée de vie des états électroniques excités τ_e . Elle « contrôle » directement l'accumulation d'électrons chauds en présence lorsque l'irradiation est continue.

Notre formalisme a été comparé aux modèles semi-analytiques proposés dans la littérature. Nous avons retrouvé le modèle proposé par Govorov *et al* sur la base d'un formalisme différent : traitement perturbatif d'un hamiltonien monoélectronique dépendant du temps *versus* traitement perturbatif de la matrice densité électronique du système.

Nous avons discuté en détail les temps caractéristiques mis en jeu dans les différents modèles et nous avons précisé et justifié l'emploi des durées τ_p et τ_e dans notre modèle.

Dans la suite, nous comparons les différents modèles en vue de valider notre approche que nous appliquerons à l'étude de la génération d'électrons chauds par une nanoparticule isolée. Le paramètre taille sera notamment étudié.

IV.4 Application et influence des paramètres physiques

IV.4.1 Illustration générale

Nous présentons d'abord quelques observations utiles à des fins d'illustration et pour préparer les comparaisons à venir.

Réponse spectrale Sur la Fig. IV.13, l'évolution du taux total d'électrons chauds générés (à gauche) et la puissance dissipée en électrons chauds (à droite) en fonction de la longueur d'onde sont comparés à la section efficace d'absorption. On considère une particule de 5 nm de diamètre.

En accord avec [50, 53], on constate que $\Gamma_{\text{tot}}(\lambda)$ présente également une résonance qui coïncide avec la LSPR comme attendu. De la même façon, les taux de génération

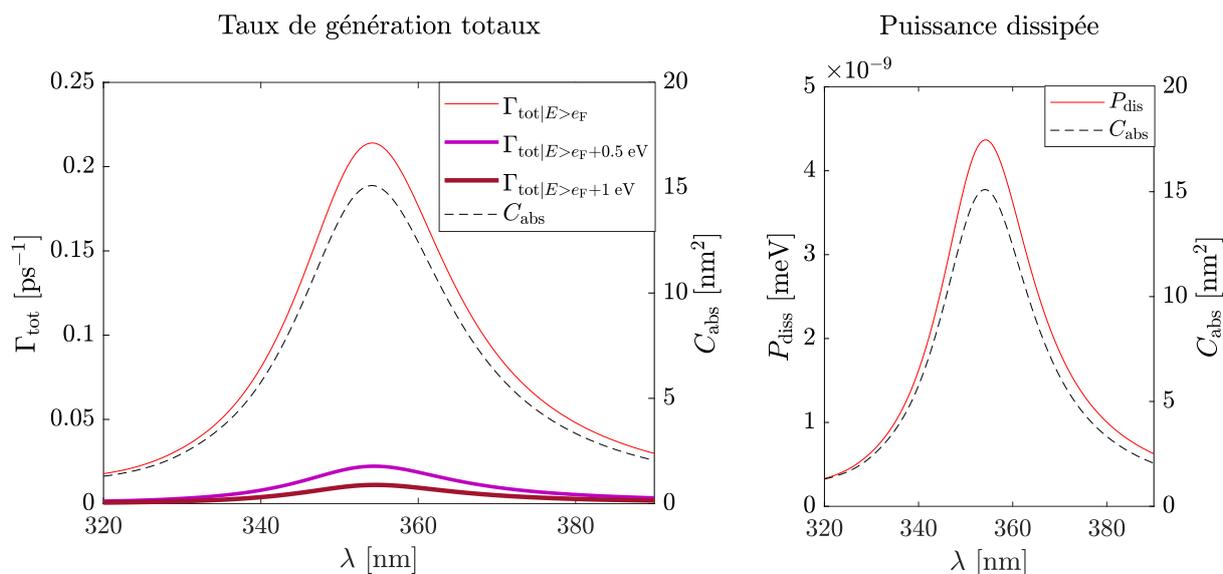


FIGURE IV.13 – Illustration de plusieurs taux de génération obtenus grâce à notre modèle. À gauche, les taux totaux d'électrons chauds générés pour différents seuils en énergie et la section efficaces d'absorption (Eq. II.6), en fonction de la longueur d'onde. À droite, la puissance dissipée en électrons chauds et section efficace d'absorption, en fonction de la longueur d'onde. La permittivité est décrite grâce au modèle de Drude étendu incluant les effets de confinement (Eqs. I.13 et II.23). $D = 5$ nm.

d'électrons « tièdes » (tels que $E_f > 0.5$ eV) et d'électrons très chauds (tels que $E_f > 1$ eV) résonnent également à la LSPR. À droite, on constate que la puissance dissipée en électrons chauds résonne également à la LSPR, c'est-à-dire dans le proche-visible. Dans chaque cas, l'explication physique est la même, globalement, les « bonnes » propriétés optiques des particules plasmoniques se transmettent au mécanisme de génération d'électrons chauds : lorsque C_{abs} est à la résonance, l'énergie emmagasinée puis dissipée en électrons chauds est maximale. L'Eq. (IV.37) montre en effet que $M_{if} \propto V_{\text{tot}}$.

En termes d'ordre de grandeur, en considérant $\tau_e = 0.05$ ps, un tel taux de génération correspond à $N_{\text{tot}} = \tau_e \times \Gamma_{\text{tot}} = 0.005$ électrons chauds sous irradiation continue (pour une intensité de $1 \text{ mW}/\mu\text{m}^{-2}$, ce qui est déjà beaucoup). Cette (faible) valeur a laissé dire, qu'en pratique, un électron chaud est disponible 1% du temps [45].²³ En réalité, la faible valeur de N_{tot} ne peut pas être interprétée aussi simplement, il faut souligner que la faible durée de vie des états excités limite l'accumulation des électrons chauds mais, en 1 seconde, ce sont $2 \cdot 10^{11}$ électrons qui ont été excités et qui se sont rendus disponibles.

Comportement à la résonance Sur la Fig. IV.14, les calculs sont effectués à la résonance. C'est le cas le plus intéressant puisque nous venons de voir que Γ_{tot} y est maximal.

²³. Dans l'article, le calcul effectué par G. Baffou conduit à « 0.01% du temps », mais le raisonnement est plus approximatif.

À gauche, on présente la distribution en énergie des électrons et des trous chauds grâce à $\Gamma_f(E)$ (Eq. IV.52) pour une particule de 5 nm de diamètre. À droite, les densités radiales d'électrons chauds et très chauds associées sont représentées.

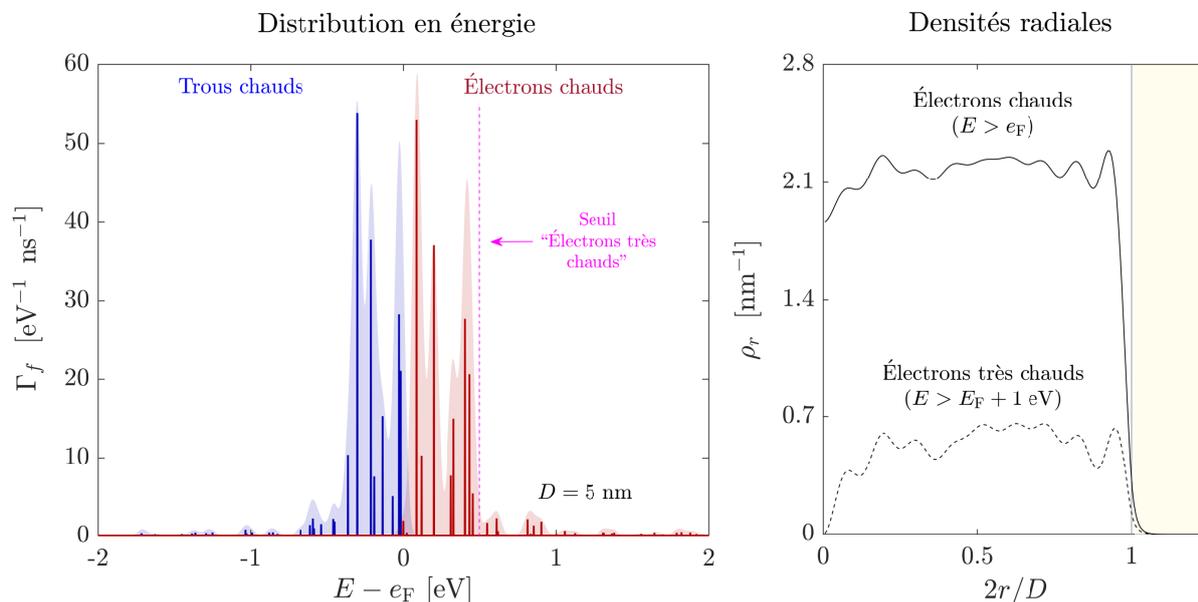


FIGURE IV.14 – À gauche, la distribution d'énergie des électrons chauds générés à la résonance. À droite, les densités radiales d'électrons chauds et très chauds. La permittivité est décrite grâce au modèle de Drude étendu incluant les effets de confinement. La courbe continue est calculée grâce à une convolution gaussienne de l'histogramme identique à celui décrit de l'état fondamental, cf Sec. IV.1.3.2 et Fig. IV.4. Ici, $D = 5 \text{ nm}$.

Les distributions d'énergie indiquent que la majeure partie des électrons et des trous chauds ont une énergie proche du niveau de Fermi en accord avec [49, 209]. Ce comportement est intéressant. En particulier, on constate que :

- l'écart moyen d'énergie entre les électrons et les trous chauds est bien inférieur à l'énergie des photons incidents (ici de l'ordre de 3.5 eV),
- les électrons chauds de plus faible énergie sont associés au plasmon (excitation collective) (voir Ref. [49]),
- des électrons d'énergies plus élevées sont générés, ils sont associés aux excitations individuelles (excitations monoélectroniques) (voir Ref. [49]),

On souligne qu'on retrouve ces deux types d'excitation en utilisant des approches *ab initio* appliquées à de plus petites particules [54].

Pour les répartitions spatiales, à droite, on retrouve un comportement relativement irrégulier. La densité radiale d'électrons très chauds est évidemment plus faible que celle des électrons chauds, mais les allures sont similaires, excepté le fait que la densité radiale d'électrons très chauds au centre de la particule est nulle.

Ces brèves illustrations nous auront servi d'introduction, nous allons maintenant étudier plus en détail ce modèle (et comparer les approches des différents auteurs).

IV.4.2 Influence des paramètres physiques

Dans cette section, nous faisons le lien avec les 3 premiers chapitres. Nous verrons notamment que les modélisations de la permittivité et de la durée de vie du plasmon sont d'une importance capitale.

À titre d'illustration, nous comparerons les prédictions que nous obtenons avec notre modélisation du comportement optique à celles que l'on obtient en utilisant les paramètres utilisés par Manjavacas *et coll.* et Govorov *et al.* Outre la différence d'interprétation théorique que nous avons discutée à la section précédente, les calculs que nous effectuons présentent deux différences majeures avec ceux effectués par ces deux équipes :

- la description du comportement, grâce à la modélisation de ε du métal,
- les valeurs des temps caractéristiques mis en jeu, grâce à l'évaluation des durées de vie τ_p et τ_e .

Nous verrons que les prédictions obtenues sont significativement différentes.

Influence du comportement optique Dans les deux cas, Manjavacas *et coll.* et Govorov *et coll.* font intervenir le modèle de Drude pour décrire la permittivité d'une particule d'argent.

Les paramètres utilisés par les deux groupes sont donnés au Tab. IV.3. Nous rapportons également les valeurs que nous avons obtenues en appliquant le modèle de Drude étendu grâce aux dépendances spectrales de γ_p^{bulk} et de ε_∞ et l'influence du confinement des électrons introduits aux Chaps. I et II.

| | Paramètres du modèle de Drude | | | Temps caractéristiques | |
|---|-------------------------------|------------|--------------------|------------------------------|----------|
| | ε_∞ | ω_p | γ_p | τ_p | τ_e |
| Manjavacas <i>et al</i> [50] | 4.18 | 9.1 eV | 60 meV | - | 50 fs |
| Govorov <i>et al</i> [209] | 7 | 8.9 eV | 20 meV | 32 fs | 50 fs |
| Notre approche (incluant la dépendance spectrale et le confinement) | 4.5 | 8.8 eV | 70-370 meV | 15-2 fs | 50 fs |
| Modèles associés | Eq I.13b | Tab I.4 | Eqs I.13c et II.23 | $\hbar/\gamma_p^{\text{NP}}$ | - |

TABLEAU IV.3 – Paramètres utilisés dans les différents modèles analytiques présentés.

Sur la Fig. IV.15, à droite, la dépendance spectrale de la permittivité correspondant aux paramètres du Tab. IV.3 est représentée pour les modèles analytiques et comparée aux résultats expérimentaux de [93] sélectionnés au Chap. I. La partie réelle de ε est en haut, la partie imaginaire est en bas.

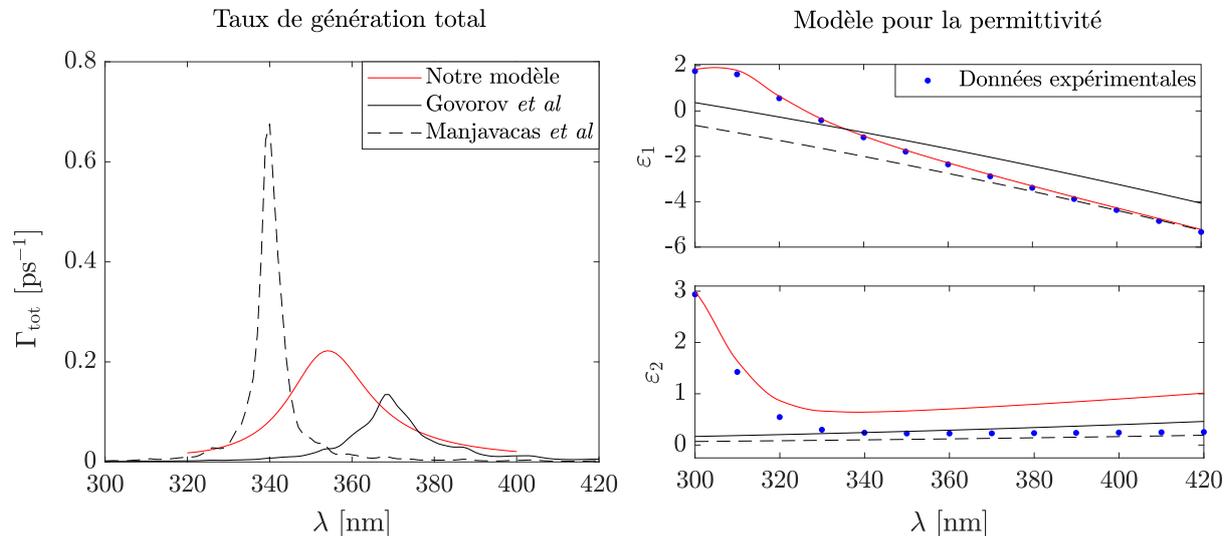


FIGURE IV.15 – Comparaison de notre approche aux modèles de Govorov et coll. [209, 216] et de Manjavacas et coll. [50]. À gauche, le taux total de génération d'électrons chauds en fonction de la longueur d'onde, $D = 5$ nm. À droite, les modèles pour la permittivité d'une nanoparticule d'argent utilisés dans les différentes approches sont comparés aux résultats expérimentaux de [93]. Les paramètres de modélisation sont rassemblés dans le Tab. IV.3.

On précise que l'augmentation de la partie imaginaire de la permittivité pour notre modèle par rapport aux données expérimentales (mesuré sur le matériau massif) traduit l'amortissement supplémentaire induit par le confinement électronique. On rappelle que le modèle de permittivité que nous utilisons a été présenté aux Eqs. (I.13) et (II.23) (respectivement pp. 34 et 60). On considère ici une particule d'argent de 5 nm de diamètre dans l'air.

On constate que les paramètres utilisés par Manjavacas et Govorov, ne permettent pas de retrouver la dépendance spectrale de la permittivité. Les auteurs indiquent que « les paramètres ont été choisis de manière à modéliser correctement la résonance à la LSPR ».

En effectuant un simple calcul en quasi-statique avec ces paramètres (Tab. IV.3), pour une particule d'argent dans l'air, on trouve :

- $\lambda^r \simeq 335$ soit 3.65 eV pour Manjavacas *et al*,
- $\lambda^r \simeq 370$ nm soit $\omega^r \simeq 3.3$ eV pour Govorov *et al*.

Or la résonance que nous obtenons avec nos paramètres est à 354 nm, soit 3.5 eV, ce qui est la valeur attendue [59, 81]. En outre, l'influence sur l'amplitude des sections efficaces

est également considérable : une différence de l'ordre de -40% avec les paramètres de Govorov et de $+150\%$ avec ceux de Manjavacas (Fig. IV.15 à gauche).

Ce résultat illustre à nouveau l'importance d'une modélisation fine du comportement optique de la particule, *cf* Chap. II, par exemple la Fig. II.2 p. 48.

Sur la Fig. IV.15, à gauche, la dépendance spectrale du taux total de génération d'électrons chauds Γ_{tot} est présentée en utilisant (respectivement) les descriptions de $\varepsilon(\omega, D)$ illustrées à droite. Le seul paramètre qui différencie ces trois courbes est ε . On constate que l'influence de la permittivité est clairement visible. Le décalage et la modification d'amplitude liés à différentes modélisations de la permittivité se répercutent directement sur la modélisation de Γ_{tot} en lien avec $V_{\text{tot}}(\lambda)$ lors du calcul des amplitudes de transition ; illustrant, là encore, l'importance d'une modélisation fine de la permittivité.

Rôle des temps caractéristiques Afin d'étudier l'influence d'un paramètre à la fois, dans ce paragraphe, nous fixons la description du comportement optique. Ici, nous utilisons notre modèle de permittivité (5^{ème} ligne du Tab. IV.3), c'est-à-dire la courbe rouge des Figs. IV.15 de droite. On se place à la résonance, $\lambda = 354$ nm. On étudie alors l'influence du temps τ intervenant dans l'expression de Γ_{tot} et Γ_f . Trois valeurs typiques sont considérées :

- $\tau = \tau_e = 50$ fs (valeurs utilisées par Manjavacas et coll. [50]),
- $\tau = \tau_p = 32$ fs (valeurs utilisées par Govorov et coll. [50])
- $\tau = \tau_p = 15 - 2$ fs (valeurs déduites de nos calculs impliquant la dépendance spectrale et l'effet de confinement, Eq. (II.23)).

Les taux totaux de génération en fonction de la longueur d'onde sont présentés sur la Fig. IV.16 à gauche. Pour les courbes associées à $\tau = 32$ fs et 50 fs du même ordre de grandeur, les descriptions sont semblables comme attendu. Lorsque l'on utilise les valeurs de τ_p que nous avons obtenues au Chap. II, on décrit une forte augmentation du taux total de génération (un ordre de grandeur). Cette forte augmentation découle de l'élargissement des lorentziennes qui est lui-même dû à la diminution de τ_p (*cf* Fig. IV.11). Cet élargissement favorise les transitions hors résonance conduisant à une augmentation des transitions possibles et une augmentation très significative du taux de génération total.

Sur la Fig. IV.16 de droite, on présente les distributions en énergie des électrons chauds générés. Là encore, pour $\tau = 32$ fs et 50 fs, les descriptions sont similaires. Grâce à notre approche, on observe deux principales différences :

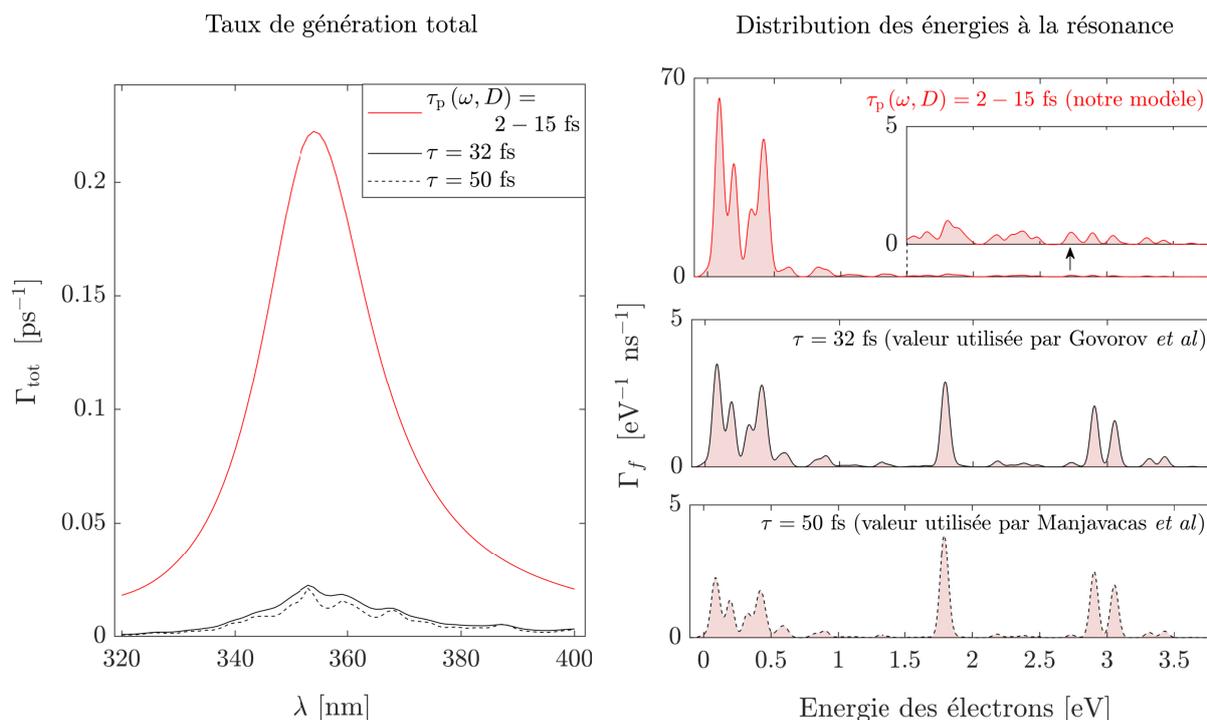


FIGURE IV.16 – Taux totaux de génération d'électrons chauds à « comportement optique fixé » en fonction des temps caractéristiques utilisés (à gauche) et distribution en énergie des électrons chauds associés (à droite).

Remarque : sur la Fig. IV.15 précédente, on illustre l'influence de $\varepsilon(\omega, D)$ à τ fixé, ici nous illustrons l'influence de $\tau(\omega, D)$ en fixant le modèle pour $\varepsilon(\omega, D)$.

- une augmentation importante du nombre d'électrons chauds générés dans des niveaux d'énergies proches du niveau de Fermi (augmentation supérieure à un ordre de grandeur).
- une homogénéisation de la génération vers des niveaux d'énergies élevées (voir agrandissement sur la figure).

Dans les deux cas, cette augmentation est liée à l'augmentation du nombre de transitions hors résonance favorisées par la diminution du temps d'interaction $\tau = \tau_p$. En effet, d'une part, elle favorise l'accumulation d'électrons proches du niveau de Fermi. D'autre part, elle limite l'accumulation dans des niveaux spécifiques et caractéristiques de transitions résonantes, contrairement aux modèles préexistants. Néanmoins, qualitativement, ces conclusions sont en accord avec celles proposées par Manjavacas et coll. (bien que nos interprétations théoriques du modèle soient différentes).

IV.4.3 Application du modèle proposé

Dans la suite de ce développement, nous utilisons le modèle que nous avons présenté ici et défendu dans [218] : un modèle à deux temps caractéristiques incluant l'effet du

confinement sur l'amortissement plasmon présenté au Chap. II (Eq. II.23). La réponse optique est décrite grâce au modèle de Drude étendu pour la permittivité tel que défini au Chap. I (Eqs. I.13).

IV.4.3.1 Influence de la taille sur le comportement spectral

Sur la Fig. IV.17, les taux totaux de génération d'électrons chauds (à gauche) et très chauds (à droite) sont présentés pour différents diamètres de particule. Les taux de génération sont normalisés au volume de la particule pour permettre la comparaison.

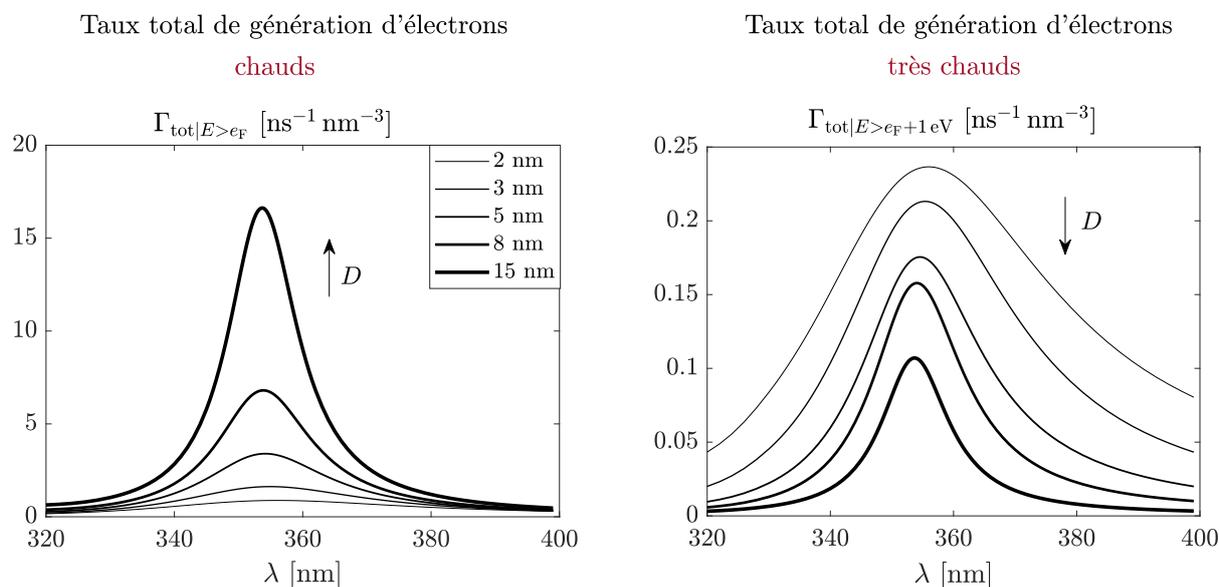


FIGURE IV.17 – Évolution du taux de génération total d'électrons chauds (à gauche) et du taux de génération d'électrons très chauds (à droite) pour différents diamètres de particules.

On constate que le taux total de génération volumique (à gauche) augmente lorsque le diamètre de la particule augmente. Ce résultat découle de l'augmentation de l'efficacité d'absorption lorsque D augmente, engendrant un potentiel optique plus intense, ce qui influe directement sur l'intensité des amplitudes de transition. Cette augmentation est renforcée par la diminution de l'effet de confinement.

À l'inverse, à droite, on constate que le taux de génération d'électrons très chauds diminue lorsque D augmente. En effet, lorsque la taille des particules augmente, la densité d'états accessibles augmente, favorisant statistiquement le transfert d'électrons vers des niveaux d'énergie plus proches du niveau de Fermi.

De ces tendances on déduit que la proportion d'électrons très chauds augmente lorsque D diminue. Ces conclusions sont en accord qualitatif avec celles données par Manjavacas et coll. [50].

IV.4.3.2 Influence de la taille sur les distributions d'énergie

Sur la Fig. IV.18, les distributions en énergie des électrons chauds sont présentées à la résonance, $\lambda = 354$ nm. Dans cette gamme de tailles, la LSPR ne présente pas de décalage significatif.

On distingue les deux régimes évoqués précédemment :

- à gauche, les électrons proches du niveau de Fermi (Drude),
- à droite, les électrons très chauds (excitation monoélectronique).

Dans cette gamme de taille, l'existence de ces deux régimes est donc indépendante de la taille de la particule. Lorsque le diamètre diminue, les distributions en énergie des électrons chauds du système perturbé évoluent vers des distributions discrètes. Si l'on souhaite développer un système sélectif en énergie, pour des applications en photocatalyse ciblée par exemple, des nanoparticules de plus petites tailles sont donc plus appropriées. Ce résultat était attendu, étant donné les distributions en énergie du système à l'état fondamental (*cf* Fig. IV.4). Cependant, on constate à nouveau ici que dès 8 nm de diamètre, la distribution d'énergie des électrons très chauds est relativement homogène contrairement à ce qui est prédit par Manjavacas et coll. dans [50]. Cette différence découle d'une part du formalisme lui-même (utilisation de τ_p dans les expressions des probabilités de transition dans notre modèle) et de la prise en compte de l'effet de confinement dans la modélisation de l'amortissement plasmon.

IV.4.3.3 Répartition spatiale

L'un des avantages de notre approche est que nous disposons d'expressions analytiques pour les fonctions d'onde, ce qui permet de calculer la densité électronique locale. Sur la Fig. IV.19, les densités électroniques totales en électrons chauds (à gauche) et les densités électroniques d'électrons très chauds (à droite) sont représentées. Ici, le champ incident est polarisé selon u_z .

Pour les densités électroniques totales (à gauche), on constate une directionnalité du mécanisme de génération : la densité d'électrons chauds est plus importante le long de la direction de polarisation. Par ailleurs, on observe une accumulation d'électrons chauds au voisinage de la surface. En fait, ce comportement découle directement de l'allure du potentiel induit qui « contrôle » le couplage entre les états initiaux et finaux (Eq. (IV.37)). L'allure du potentiel induit a été représentée à la Fig. II.20.

Les électrons très chauds (densités illustrées à droite) sont, quant à eux, générés plus au centre de la particule, notamment pour les particules les plus grosses (ici $D = 15$ nm). Cependant, lorsque la taille diminue, on observe un étalement de la densité d'électrons

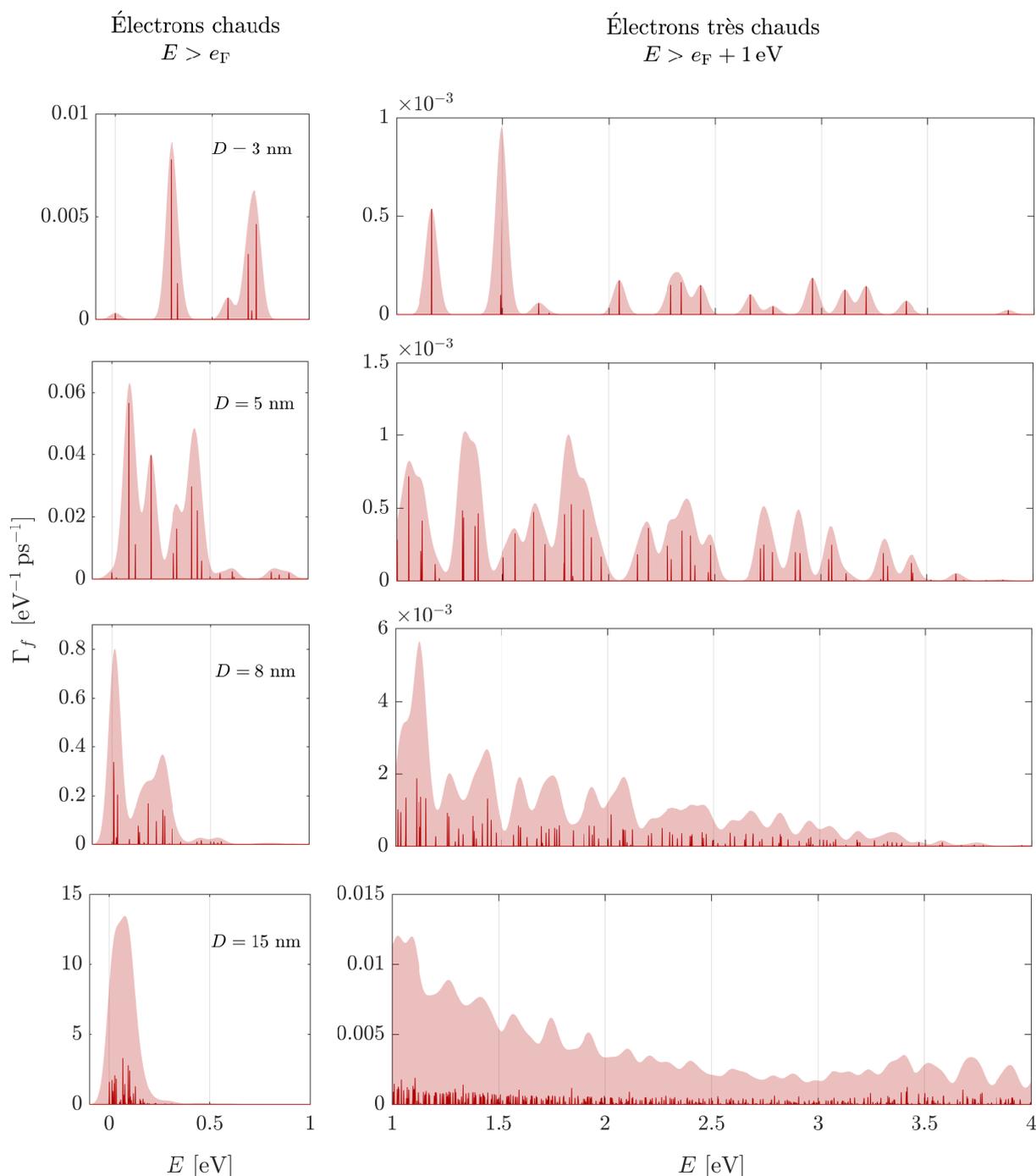


FIGURE IV.18 – Distribution en énergie des électrons chauds (à gauche) et très chauds (à droite) pour différents diamètres : 3, 5, 8 et 15 nm (de haut en bas).

très chauds qui se rapproche du bord de la particule. Ce comportement est intéressant si l'on souhaite que ces électrons soient transférés à des composés adjacents.

En outre, on retrouve ici (à gauche) le fait que la quantité d'électrons chauds générés, relativement au volume de la particule, augmente avec le diamètre, en lien avec l'augmentation des sections efficaces d'extinction. La densité maximale d'électrons chauds est de $2.10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ pour $D = 3 \text{ nm}$, contre $1.5.10^{-3} \text{ nm}^{-3}$ pour $D = 15 \text{ nm}$.

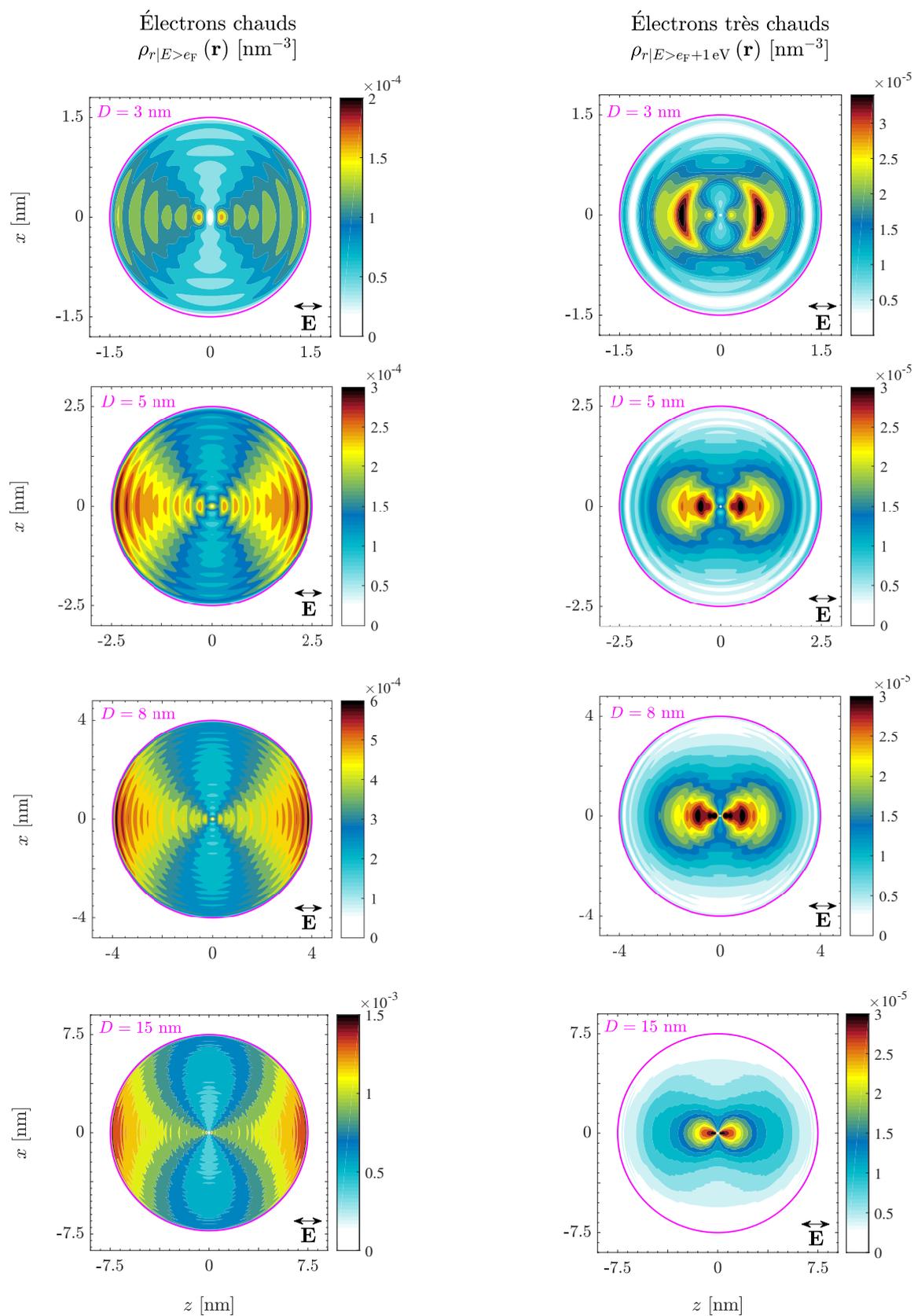


FIGURE IV.19 – Cartographie des électrons chauds (à gauche) et très chauds (à droite) en fonction du diamètre de 3 à 15 nm. Calculs à la résonance.

IV.5 Conclusion partielle de chapitre

La première section a été consacrée à l'étude de la configuration électronique fondamentale. La résolution de l'équation de Schrödinger monoélectronique dans le cadre du modèle du jellium nous a donné accès aux lois de quantification de l'énergie et aux expressions analytiques des orbitales électroniques accessibles dont nous avons pu étudier les principales propriétés.

La seconde section a été consacrée à la présentation d'un modèle semi-analytique permettant de décrire la génération d'électrons chauds sous l'influence d'un rayonnement. Concrètement, ce formalisme est basé sur la théorie quantique des perturbations dépendantes du temps, où la perturbation est l'action du potentiel électrique (étudié au Chap. II) sur le cortège d'électrons dans son état fondamental (décrit en première section).

Nous avons confronté notre interprétation du phénomène à celles proposées par d'autres auteurs (Manjavacas et coll. et Govorov *et al*). Cela nous a permis de discuter et valider notre approche sur le plan théorique. Formellement, celle-ci est identique à celle proposée par Govorov, mais obtenue différemment. Dans la section qui s'achève, nous avons appliqué notre modèle à l'étude de l'influence de la taille de la particule sur la capacité du système à générer des électrons chauds, mais également sur la distribution en énergie de ces derniers et leur répartition spatiale. L'influence significative des modélisations fines de la permittivité et de la durée de vie du plasmon ont été mises en évidence.

Au cours de cette étude, nous avons également souligné le rôle crucial du potentiel électrique sur le mécanisme de génération et, notamment, le potentiel optique induit. Le rôle du potentiel laisse envisager la possibilité de contrôler la génération d'électrons chauds en pilotant la réponse optique du système. Nous avons vu dans le Volet A de notre étude que la forme des particules et les interactions entre ces dernières permettent justement de moduler la réponse optique et en particulier d'amplifier le potentiel électrique induit. Dans le dernier chapitre, nous nous intéresserons à l'influence des interactions entre particules (notamment le rôle du phénomène de point chaud) sur le mécanisme de génération d'électrons chauds.

CHAPITRE V

Modélisation dans le cas du dimère

L'étude du comportement de la particule isolée nous a permis de comprendre les différents mécanismes à l'origine du phénomène de génération d'électrons chauds, mais sa portée est assez limitée. L'objectif que nous nous sommes fixé était d'étendre l'applicabilité des modèles à des systèmes expérimentalement accessibles, plus complexes. Nous verrons que nous sommes parvenus à intégrer les simulations numériques du comportement optique au modèle de génération d'électrons chauds. Nous nous attarderons sur l'approche que nous avons employée pour intégrer ces simulations aux modèles préexistants et sur la méthode qui nous a permis de valider cette approche.

Cette approche sera appliquée au cas du dimère. C'est, là encore, un candidat intéressant d'un point de vue théorique. Il s'agit d'un système en interaction qui reste simple et qui permet de limiter le nombre de paramètres à prendre en compte. En modulant la distance interparticule, on contrôle l'augmentation et la déformation locale du champ électrique, cela permet d'envisager une optimisation de la production de porteurs chauds. Des études préalables ont effectivement montré que la présence d'un *hot-spot* engendre une augmentation des taux de génération d'électrons chauds [208, 219]. Nous avons confirmé ces résultats. Par ailleurs, nous avons étudié en détail l'influence de la géométrie des orbitales et du potentiel électrique dans la capacité du système à générer des électrons chauds d'énergies plus ou moins importantes. Nous verrons que de la présence du *hot-spot* découle une augmentation de la directionnalité de la génération d'électrons chauds faisant des nanostructures en forte interaction des candidats d'autant plus intéressants en catalyse plasmonique.

Principaux objectifs du Chapitre V

1. Présenter la méthode d'intégration des simulations numériques du comportement optique au modèle de génération d'électrons chauds.
2. Valider cette méthode dans le cas déjà étudié analytiquement de la particule isolée.
3. Simuler et étudier la génération d'électrons chauds pour un système simple en interaction (dimère).

Remarque : Ce travail a fait l'objet d'un article [218].

V.1 Implémentation des simulations numériques

Notre objet d'étude est *une* particule de diamètre $D = 5$ nm en interaction avec une seconde particule identique. La distance d (bord à bord) qui sépare les particules est variable, cf schéma de la Fig. V.1. Sur cette figure, les potentiels électriques induits sont représentés sur la deuxième ligne.

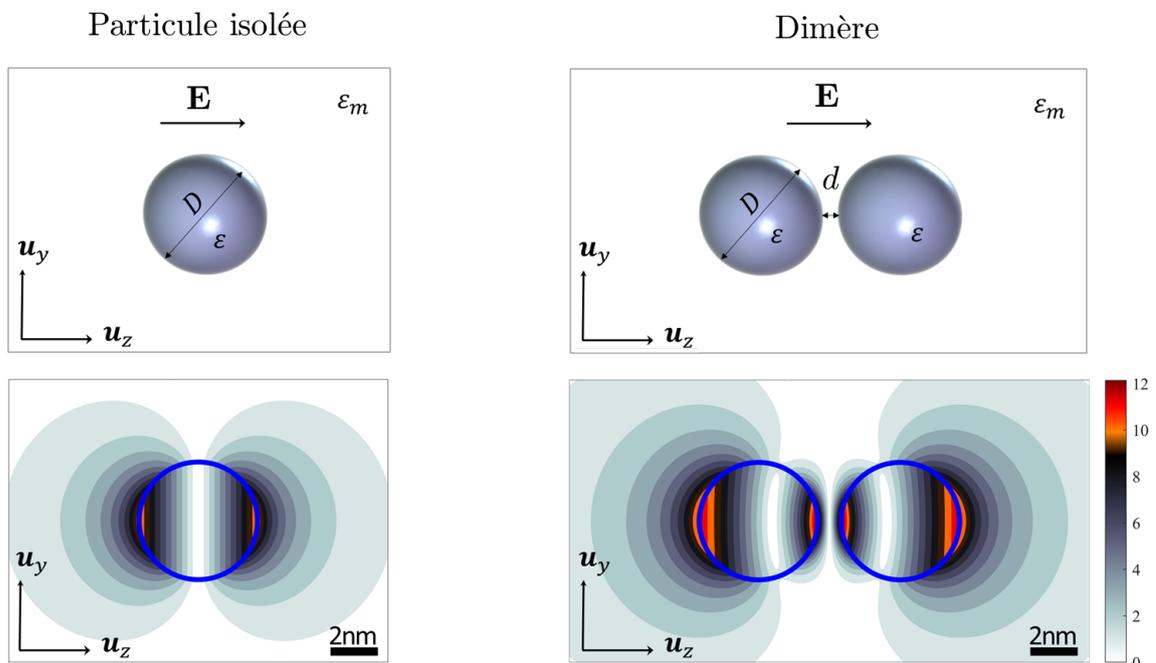


FIGURE V.1 – Première ligne : Schéma représentant une particule isolée à gauche et une particule en interaction avec une seconde particule (dimère) à droite (polarisation parallèle).

Deuxième ligne : représentation du potentiel électrique induit par les deux systèmes. Calculs effectués à la résonance de chaque système, respectivement 354 nm et 379 nm.

V.1.1 Motivations et méthode

Motivations Dans notre modèle de génération d'électrons chauds, nous avons introduit le taux de transition Γ_{if} entre des états i et f . L'expression de Γ_{if} fait intervenir les amplitudes de transition M_{if} dont on rappelle l'expression sous forme intégrale ici :

$$M_{if}^{(\omega)} = \iiint d^3\mathcal{V} \varphi_i^*(\mathbf{r}) eV_{\text{tot}}(\mathbf{r}) \varphi_f(\mathbf{r}) \quad (\text{V.1})$$

où e est la charge de l'électron. En considérant que la présence d'autres particules ne modifie pas la configuration électronique fondamentale (nous y reviendrons à la Sec. V.2.1) les états initiaux et finaux φ_i et φ_f sont identiques à ceux d'une particule isolée. Le seul paramètre variable est donc le potentiel total V_{tot} . Plus précisément, puisque le potentiel ressenti est la somme des potentiels incident et induit, $V_{\text{tot}} = V + V_{\text{ind}}$, le paramètre libre est en fait le potentiel optique induit. Dans le chapitre précédent, l'étude de la génération d'électrons chauds par une particule isolée a été facilitée par l'existence de formules analytiques pour décrire le potentiel induit, Eq. (II.11b). Ce n'est plus le cas lorsque plusieurs particules entrent en jeu et nous recourons donc à nouveau à des simulations numériques.

Nous utiliserons à nouveau la toolbox MNPBEM [63], présentée Sec. II.2.1. Le potentiel électrique calculé sur un ensemble de points (maillage de l'espace) sera utilisé dans l'Eq. (V.1) pour le calcul des amplitudes de transition.¹

Méthode de validation Le système de référence pour l'étude de validation est la particule isolée pour lequel le formalisme analytique est connu (Sec. IV.2). Tous les calculs sont effectués à la résonance préalablement estimée en fonction du diamètre. C'est le cas le moins favorable puisque les variations spatiales du potentiel sont les plus importantes au voisinage de la LSPR. Lors de l'étude de la configuration électronique fondamentale, nous avons présenté la diversité des géométries d'orbitales accessibles (revoir Figs. IV.8, IV.9 et Fig. IV.6). Du point de vue numérique, cette diversité a présenté une difficulté majeure car elle complexifie l'évaluation numérique des intégrales triples de l'Eq. (V.1). Lorsque les nombres quantiques l et n_l augmentent, il faut recourir à des maillages très fins de l'espace pour capter leurs variations. De plus, nous avons constaté que la convergence du calcul n'est pas toujours garantie.

Nous avons procédé en 3 étapes afin de valider solidement la méthode employée. Trois types de comparaisons ont été effectués et comparés :

(n°1) Test de l'intégration numérique. Cela consiste à utiliser les outils d'intégration numérique fournis par Matlab en profitant de la formulation analytique de $V_{\text{tot}}(\mathbf{r})$

1. Ces calculs sont effectués avec Matlab.

et $\varphi_k^*(\mathbf{r})$, respectivement Eqs. (II.10b) –(II.11b) et Eqs. (IV.12)–(IV.14). L’objectif de ce premier calcul était de vérifier que le passage du formalisme entièrement analytique à l’intégration numérique, utilisant des outils formels, ne posait pas de problème. On peut le résumer ainsi :

$$\int_{\text{ana.}} d^3\mathcal{V} \varphi_i^*(\mathbf{r}) V_{\text{ana.}}(\mathbf{r}) \varphi_f(\mathbf{r}) \stackrel{?}{=} \int_{\text{num.}} d^3\mathcal{V} \varphi_i^*(\mathbf{r}) V_{\text{ana.}}(\mathbf{r}) \varphi_f(\mathbf{r}) \quad (\text{V.2})$$

(n°2) Test de la méthode des trapèzes en évaluant l’intégrande qui nous intéresse $\varphi_i^*(\mathbf{r}) eV_{\text{tot}}(\mathbf{r}) \varphi_f(\mathbf{r})$ grâce au formalisme analytique (équations que nous venons de citer) sur des grilles et en effectuant « à la main » l’intégration par la méthode des trapèzes. L’objectif de ce deuxième calcul était de vérifier que l’utilisation d’une simple grille \mathcal{G} contenant un ensemble de points \mathbf{r}_k régulièrement espacés était suffisante. En pratique, on utilise un maillage sphérique ; il est « régulier » car il est construit pas réguliers de Δ_r , Δ_θ et Δ_ϕ , voir la Fig. V.2. En notant $\Delta\mathcal{V}_k$, le volume élémentaire centré sur \mathbf{r}_k , on peut résumer cela ainsi :²

$$\int_{\text{num.}} d^3\mathcal{V} \varphi_i^*(\mathbf{r}) V_{\text{ana.}}(\mathbf{r}) \varphi_f(\mathbf{r}) \stackrel{?}{=} \sum_{\mathbf{r}_k \in \mathcal{G}} \varphi_i^*(\mathbf{r}_k) V_{\text{ana.}}(\mathbf{r}_k) \varphi_f(\mathbf{r}_k) \Delta\mathcal{V}_k \quad (\text{V.3})$$

(n°3) Test de l’évaluation numérique de V_{tot} . Cette dernière étape est celle qui nous intéresse le plus : utiliser MNPBEM pour estimer V_{tot} en différents points d’une grille de l’espace. Les valeurs de V_{tot} ainsi obtenues sont ensuite multipliées aux valeurs de φ_i et φ_f évaluées en ces mêmes points, avant d’effectuer, de la même façon, le calcul des amplitudes de transitions. Cela peut être résumé par :

$$\sum_{\mathbf{r}_k \in \mathcal{G}} \varphi_i^*(\mathbf{r}_k) V_{\text{ana.}}(\mathbf{r}_k) \varphi_f(\mathbf{r}_k) \Delta\mathcal{V}_k \stackrel{?}{=} \sum_{\mathbf{r}_k \in \mathcal{G}} \varphi_i^*(\mathbf{r}_k) V_{\text{num.}}(\mathbf{r}_k) \varphi_f(\mathbf{r}_k) \Delta\mathcal{V}_k \quad (\text{V.4})$$

La difficulté de cet exercice réside dans la quantité colossale de transitions possibles. Nous avons observé que, pour la majeure partie des couples d’états (i, f) , l’intégration numérique ne posait pas de problème. Mais certains n’atteignaient leur convergence que très lentement, en particulier les états associés aux m et aux l élevés. Or, ces transitions nous intéressent puisqu’elles correspondent à la génération d’électrons très chauds (*cf* Fig. IV.7).

2. Pour effectuer une intégration matricielle, la méthode numérique utilisée par Matlab (symbolisée par $\int_{\text{num.}}$ ici) ne se résume pas à une simple intégration par la méthode des rectangles, cette comparaison a donc été nécessaire. Elle a notamment permis de résoudre un problème de convergence qui ne sera pas détaillé ici.

Maillage sphérique de l'espace

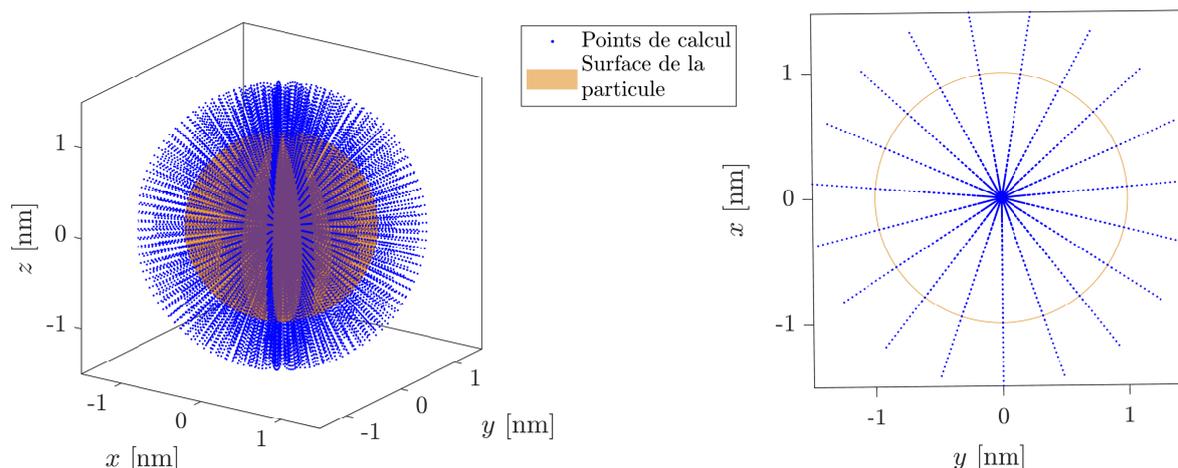


FIGURE V.2 – Illustration des maillages de l'espace utilisés pour effectuer l'intégration numérique des amplitudes de transition.

Au cours de cette étude pour ne pas perdre en généralité, nous avons raisonné statistiquement (sur l'ensemble des transitions possibles), puis sur les cas posant problème en utilisant des critères d'erreurs strictes (erreur relative maximale atteinte) afin de sélectionner les paramètres d'intégration optimaux.

L'étude exhaustive est particulièrement technique et lourde. Nous présenterons les points importants : rayon de coupure des intégrales, densité de points de calcul pour l'intégration numérique et nos conclusions.

V.1.2 Résultats de validation et d'optimisation

Rayon de coupure des intégrales La première étude (n°1) nous a permis de déterminer le rayon de coupure des intégrales, *i.e.* l'étendue spatiale de la grille nécessaire. Pour cela les amplitudes de transition sont calculées en intégrant la partie radiale pour $r \in [0, r_{\text{cut}}]$ et sont comparées au calcul analytique exact pour $r \in [0, +\infty]$. Pour la transition $i \rightarrow f$, l'écart relatif à r_{cut} s'écrit :³

$$\text{Erreur relative}_{if} = \left| \frac{|M_{if}^{\text{ana.}}(\infty)|^2 - |M_{if}^{\text{num.}}(r_{\text{cut}})|^2}{|M_{if}^{\text{ana.}}(\infty)|^2} \right| \quad (\text{V.5})$$

La Fig. V.3 illustre les résultats de cette étude de convergence, pour trois tailles de particules $D = 2, 6$ et 10 nm. Bien sûr, il est nécessaire que le rayon de coupure soit supérieur au rayon de la particule, d'où des abscisses commençant à $D/2$. Sur ces figures, chaque

3. Les M_{if} sont présentes en module-carré dans ce critère, car les amplitudes de transition interviennent ainsi dans le formalisme de génération d'électrons chauds, Eq. (IV.49a).

courbe correspond à une amplitude de transition. L'ensemble des amplitudes de transition non nulles possibles pour chaque taille est représenté.

On constate que l'erreur décroît lorsque r_{cut} augmente ce qui est attendu. On constate également que cette erreur dépend de l'amplitude de transition considérée, ce qui est également attendu étant donné la diversité des parties radiales (*cf* Fig. IV.6). Dernier résultat attendu : à rayon de coupure fixé, lorsque la taille de la particule augmente, l'erreur diminue, en cohérence avec l'évolution du spill-out en fonction de la taille des particules, *cf* Fig. IV.7 p. 150 à gauche.

En conclusion de cette étude, nous avons choisi de fixer $r_{\text{cut}} = D/2 + 1$ nm quelle que soit la taille de la particule, ce qui conduit à une erreur toujours inférieure à 0.1% sur la valeur de M_{if} quels que soient i et f .

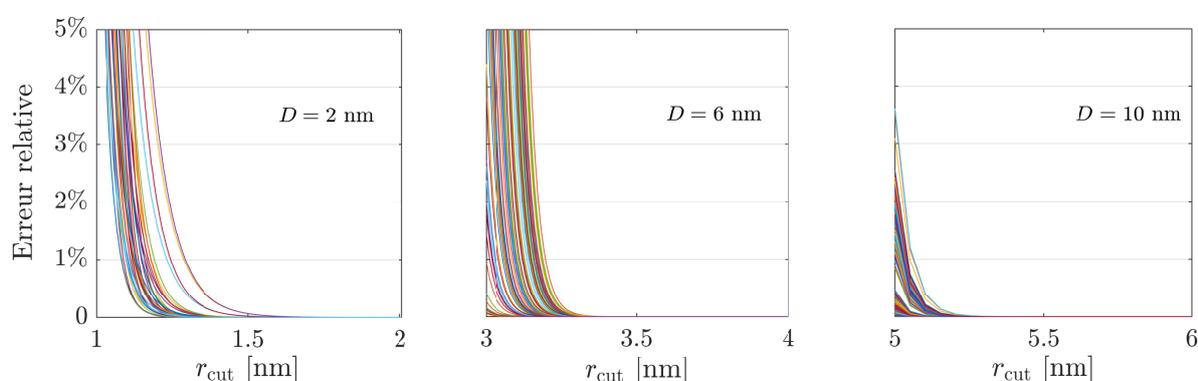


FIGURE V.3 – Illustration des maillages utilisés pour effectuer l'intégration numérique des amplitudes de transition.

Densité du maillage L'étape suivante consiste à déterminer la densité de points du maillage utilisé pour le calcul des intégrales avec la méthode des trapèzes. Le nombre de points dans la direction radiale est noté N_r , le nombre d'orientations entre 0 et π dans la direction \mathbf{u}_θ est noté N_θ et le nombre d'orientations entre 0 et 2π dans la direction \mathbf{u}_ϕ est noté N_ϕ . Nous fixerons systématiquement $N_\phi = 2N_\theta$. Pour cela nous avons utilisé l'approche n°2.

Pour résumer cette étude d'optimisation, la Fig. V.4 présente l'erreur relative maximale commise sur l'ensemble des M_{if} pour une particule de 5 nm de diamètre. Formellement le critère s'écrit :

$$\text{Erreur relative max} = \max_{i,f} \left| \frac{|M_{if}^{\text{num.}}|^2 - |M_{if}^{\text{trapz.}}(N_r, N_\theta, N_\phi)|^2}{|M_{if}^{\text{trapz.}}|^2} \right| \quad (\text{V.6})$$

On constate qu'il y a nettement convergence, à la fois lorsque N_r augmente et lorsque N_ϕ et N_θ augmentent. Le Tab. V.1 récapitule les paramètres utiles en fonction de la précision souhaitée. Ici $D = 5$ nm, mais nous avons vérifié que ces résultats sont généralisables à des particules dans la gamme 2 à 7 nm de diamètre (au moins). On souligne que le nombre de points de calcul nécessaire est considérable, même pour une précision de seulement 10%.

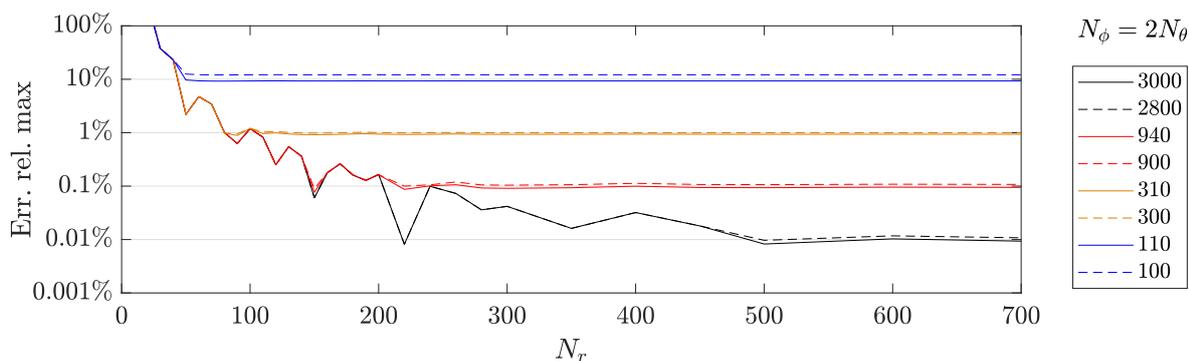


FIGURE V.4 – Convergence de l'intégration numérique des amplitudes de transitions en fonction de la densité de points. La densité de points dans la direction radiale N_r est reportée en abscisse. Les courbes correspondent à différentes valeurs de $N_\phi = 2N_\theta$. Ici $D = 5$ nm.

| Erreur relative maximale | N_r | N_θ | N_ϕ | $N_r \times N_\theta \times N_\phi$ |
|--------------------------|-------|------------|----------|-------------------------------------|
| 10% | 50 | 55 | 110 | $\sim 3 \times 10^5$ |
| 1% | 110 | 155 | 310 | $\sim 5 \times 10^6$ |
| 0.1% | 220 | 480 | 960 | $\sim 1 \times 10^8$ |
| 0.01% | 500 | 1500 | 3000 | $\sim 2 \times 10^8$ |

TABLEAU V.1 – Paramètres N_r , N_θ et N_ϕ et précisions du calcul des intégrales.

Implémentation des simulations numériques du potentiel La dernière étape consiste à comparer les amplitudes de transitions calculées par intégration numérique du potentiel analytique à celles calculées par intégration numérique du potentiel simulé grâce à MNPBEM. Ici, il s'agit de l'approche n°3.

Pour le calcul numérique du potentiel induit, en accord avec nos conclusions du Chap. II, la particule est modélisée en utilisant 400 facettes. Ici nous n'effectuons pas de rotation du maillage. Pour résumer, le Tab. V.2 rapporte les résultats de l'étude statistique sur le calcul des amplitudes de transition. Le critère utilisé s'écrit :

$$\text{Erreur relative} = \left| \frac{\left| M_{if}^{\text{trapz.}+\text{pot.ana.}} \right|^2 - \left| M_{if}^{\text{trapz.}+\text{pot.num.}}(N_r, N_\theta, N_\phi) \right|^2}{\left| M_{if}^{\text{trapz.}+\text{pot.ana.}} \right|^2} \right| \quad (\text{V.7})$$

| | | | Erreur sur les M_{ij} | | Erreur rel. sur les observables | |
|-------|------------|----------|-------------------------|---------|---------------------------------|-----------|
| N_r | N_θ | N_ϕ | Maximum | Moyenne | Γ_{tot} | \bar{E} |
| 50 | 55 | 110 | 290% | 30% | 21% | 20% |
| 110 | 155 | 310 | 11% | 2% | 1.3% | 1.4% |
| 220 | 480 | 960 | 5% | 1% | 1.0% | 0.8% |

TABLEAU V.2 – Étude statistique de la précision atteinte en fonction de la densité de points de la grille. Ici $D = 5$ nm, mais nous avons vérifié que ces résultats sont généralisables à des particules dans la gamme 2 à 7 nm de diamètre (au moins).

Une précision moyenne de 1% est atteinte pour $(N_r, N_\theta, N_\phi) = (220, 480, 960)$. Les erreurs maximales sur les M_{if} atteignent tout de même 5%, mais augmenter la densité de points aurait un coût calculatoire substantiel.

Ce sont les paramètres (110, 155, 310) qui ont finalement été retenus car l'écart relatif, par rapport au paramétrage précédent, sur les observables d'intérêt (Γ_{tot} , \bar{E} et ρ), est en fait toujours inférieur à 2%. L'erreur est plus importante pour les termes Γ_f ; dans de rares cas (l et n_l très élevés), elle atteint 5%, ce qui demeure faible.

Enfin, pour évaluer l'importance d'une modélisation fine du potentiel induit à la surface de la particule, nous avons effectué des comparaisons identiques en corrigeant les erreurs de surface (voir la méthode des orientations présentée Sec. II.2.2). Dans ce contexte, effectuer des rotations ne nous a finalement pas permis d'améliorer significativement la précision du calcul.

Application aux distributions d'énergie Pour illustrer la validité de notre méthode d'intégration numérique, sur la Fig. V.5 on compare aux prédictions analytiques les distributions d'énergie des électrons chauds calculées par intégration du potentiel simulé par MNPBEM pour les trois maillages du Tab. V.2. Tous les calculs ont été effectués à la longueur d'onde de résonance (le cas le moins favorable).

Quel que soit le maillage utilisé, les tendances sont en bon accord qualitatif. Quantitativement, c'est à partir du 2ème maillage (110,155) que la convergence peut être supposée acquise. Sur les agrandissements de droite, on constate un écart relatif $< 3\%$ sur l'amplitude du pic de plus basse énergie (encadré **a.**), et $< 0.5\%$ pour le pic de plus haute énergie (encadré **b.**).

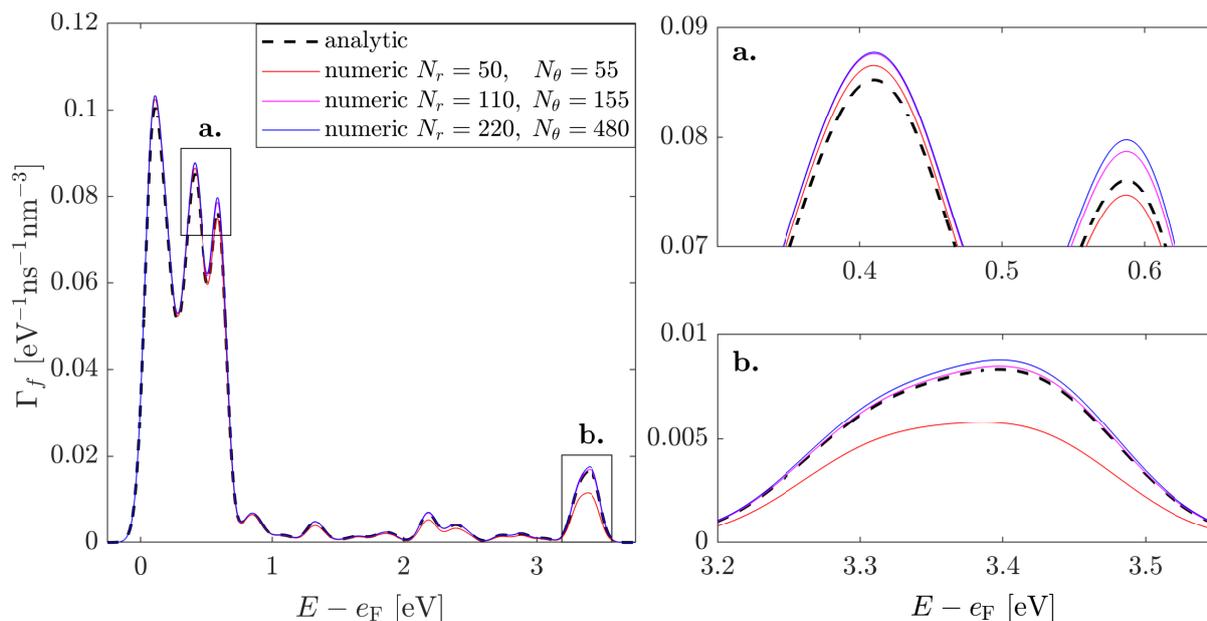


FIGURE V.5 – Évolution de la distribution des niveaux d'énergie en fonction de la méthode de calcul : analytique (courbe en tirets) et numérique pour différents maillages (courbes continues). Les figures de droites sont des agrandissements des régions encadrées sur le graphique de droite. $N_\phi = 2N_\theta$ et $D = 5$ nm.

Ces résultats d'optimisation ont été obtenus avant l'ajout de l'effet du confinement sur l'amortissement dans notre modèle. Par conséquent, ici, l'allure de la DOS des électrons chauds générés pour $D = 5$ nm est différente de celle présentée en Fig. IV.18. Ceci explique la diminution de la quantité d'électrons générés près du niveau de Fermi et les irrégularités plus marquées pour des énergies élevées. Nous avons vérifié ultérieurement que ces résultats de convergence restent valables lorsque l'effet de confinement est pris en compte.

Remarque n°2 sur le calcul des M_{if} On rappelle que pour une particule isolée, les seules transitions possibles étaient telles que $l_i = l_f \pm 1$ et $m_i = m_f$ (cf Remarque n°1 p. 162). Pour le dimère, le potentiel induit n'étant plus symétrique par rapport au plan passant par le centre de la particule et perpendiculaire à la direction de polarisation, la règle de sélection sur l ne s'applique plus.

Pour une particule de 5 nm de diamètre, on passe ainsi de $2,3 \cdot 10^4$ à $2,5 \cdot 10^5$ transitions possibles. Cela engendre évidemment une augmentation considérable du poids de la méthode numérique qui vient s'ajouter au coût du calcul numérique des intégrales. À ce sujet, dans un premier temps, ce coût était très limitant (environ 11 jours de calcul en parallèle sur 60 processeurs, utilisant 140 Go de RAM). Nous avons mené une étude approfondie d'optimisation et de parallélisation. L'intérêt « physique » de cette étude étant

inexistant, nous ne rapporterons pas cette étude (3 mois). Finalement, cette étude a permis de réduire le temps de calcul par un facteur 110, faisant passer notre méthode d'un coût à la limite du raisonnable à une efficacité opérationnelle applicable à des calculs « de routine ». Finalement, après optimisation, pour effectuer une simulation à une longueur d'onde des observables qui nous intéressent, il faut environ 2 heures.

Conclusion sur le choix des paramètres d'intégration

Paramètres numériques de la méthode d'intégration

- L'intégration numérique des amplitudes de transition demeure relativement coûteuse en puissance de calcul, mais fonctionnelle. Nous avons retenu $(N_r, N_\theta, N_\phi) = (110, 155, 310)$, soit une grille contenant quelques $5 \cdot 10^6$ points pour notre étude. Là encore, nous avons constaté que les erreurs maximales apparaissent pour les l et n_l élevés qui sont justement ceux qui nous intéressent, d'où le choix d'une densité de points aussi contraignante.
- Par rapport à notre modèle analytique de référence, les paramètres d'intégration numérique du potentiel obtenu grâce à MNPBEM conduisent à une erreur moyenne sur les M_{if} inférieure à 2%, et un écart maximal attendu sur les densités d'états $< 2\%$. Cette précision de l'approche numérique est très satisfaisante en comparaison avec les écarts allant jusqu'à un ordre de grandeur entre les différents modèles préexistants (*cf* Fig. IV.16).

Cette étude de validité ayant été effectuée sur l'ensemble des transitions possibles, nous pouvons considérer qu'une modification relativement faible du potentiel total, et notamment son augmentation, n'altère pas la fiabilité du calcul des intégrales numériques. Ainsi, dans le cas du dimère qui nous intéresse ici, nous considérons que l'augmentation local du potentiel aux extrémités de la particule (de l'ordre de 20%, *cf* Figs. II.20 p. 80) ne corrompt pas le calcul des intégrales. Ces conclusions techniques sont donc extensibles au cas du dimère qui nous intéresse.

V.2 Application au cas du dimère

Dans cette section, nous rapportons les résultats proposés dans [218]. Nous appliquons notre calcul perturbatif à une des deux nanoparticules d'un dimère. En d'autres termes, nous appelons « sections efficaces du dimère » la demi-section efficace du système et « taux de génération du dimère », le demi-taux de génération du système pour pouvoir comparer directement au cas isolé. Le système est présenté sur la Fig. V.1.

V.2.1 Influence de la seconde particule sur les états électroniques

Ici nous considérons que la base des états propres sur laquelle est développée l'évolution de la configuration électronique de la particule perturbée n'est pas modifiée par la présence d'une seconde particule. Il s'agit d'une approximation importante. Nous savons que les interactions entre les cortèges électroniques respectifs des particules sont possibles. Cela donne lieu, par exemple, à l'apparition de courants tunnels lorsque les distances interparticules sont très faibles. Nous avons estimé l'importance de ces interactions en considérant un système plus simple pour lequel les calculs analytiques nous étaient accessibles : deux particules modélisées par deux puits de potentiel jellium 1D. Pour un tel système, on résout facilement l'équation de Schrödinger et on obtient l'expression des fonctions d'onde. En considérant deux puits de profondeurs finies, on modélise le taux d'effet tunnel, mais aussi le débordement des fonctions d'onde que l'on peut comparer au cas d'un puits unique.

Les conclusions de ces calculs relativement simples (disponibles par ailleurs) sont les suivantes :

- pour les orbitales occupées à l'état fondamental ($E < e_F$) : l'effet des interactions est largement négligeable au moins à partir de $d = 1$ nm,⁴
- pour les états d'énergie faible ($E > e_F + 1$ eV) : l'effet reste négligeable,
- pour les états d'énergies élevées ($E > e_F + 3$ eV) : on peut totalement négliger l'influence de la seconde particule à partir de $d = 2$ nm, mais pour $d = 1$ nm une différence de 10% sur le spill-out est constatée.

Ces résultats sont concluants pour $d > 1$ nm. Ils commencent à poser question pour $d = 1$ nm. Cependant, rappelons que dans nos calculs, seule une infime partie des électrons chauds est transférée jusqu'à ces états très excités ; l'erreur commise sur les taux de génération, l'énergie moyenne et le spill-out total des électrons chauds devrait donc être très faible. En revanche, si on voulait encore diminuer la distance, les interactions devraient impérativement être prises en compte.

Il est à noter que le modèle employé dans ces calculs (puits carré 1D) ne décrit le système réel que très approximativement. Or, la généralisation à un puits de potentiel sphérique 3D n'est pas évidente. D'un côté, l'effet des interactions peut être beaucoup plus faible étant donné qu'à distance interparticule fixée, les orbitales sont géométrique-

4. On rappelle qu'en-deçà de 1 nm, notre approche est de toute façon limitée car MNPBEM n'est plus applicable.

ment plus éloignées (elles ne sont véritablement proches qu’au voisinage du gap interparticule). De l’autre, on sait que le modèle du puits carré sous-estime le spillout ; on peut s’attendre à ce que cela augmente l’importance des interactions au voisinage de la surface. De plus amples développements pourraient permettre de quantifier précisément l’effet des interactions interparticules.

On note également que la distance limite d’applicabilité de 1 nm que nous utilisons est qualitativement cohérente avec notre étude sur le rayon de coupure. Sur la Fig. V.3, pour $D = 6$ nm, on constate qu’aucun couplage significatif n’apparaît au-delà de $D/2 + 0.4$ nm (si l’on considère un critère d’erreur relative de 0.1% sur les amplitudes de transition), estimée ainsi, on obtient une distance limite approximative de $d = 0.4 \times 2 = 0.8$ nm.

V.2.2 Propriétés optiques (rappels)

Pour un dimère d’argent composé de deux particules de 5 nm de diamètre, nous avons vu au Chap. II que la section efficace d’absorption dépend de la distance interparticule et de la polarisation. Nous considérons le cas d’une excitation de polarisation parallèle puisque c’est celle qui engendre un potentiel optique induit dont l’amplitude est maximale. La Fig. V.6 résume le comportement du dimère en fonction de la distance interparticule.

On observe un décalage vers le rouge et une amplification de la LSPR lorsque d diminue. Cette amplification s’accompagne d’une augmentation du potentiel optique induit. Dans le prochain paragraphe nous étudions l’influence de cette augmentation sur la génération d’électrons chauds.

La Fig. V.1 p. 184, présente les cartographies des potentiels électriques induits.

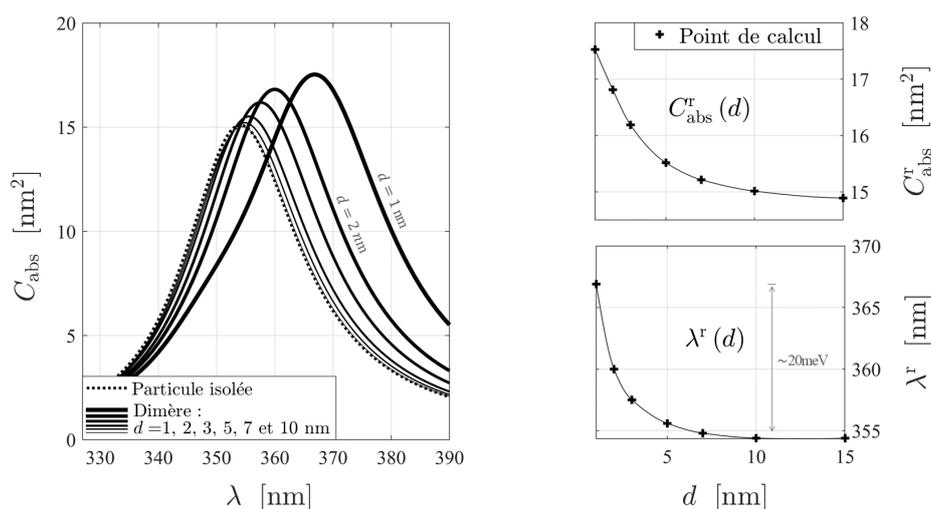


FIGURE V.6 – À gauche, évolution de la section efficace d’absorption de deux nanoparticules d’argent de 5 nm de diamètre en fonction de la distance interparticule, en polarisation parallèle. À droite, les évolutions respectives de l’amplitude à la résonance (en haut) et de la longueur d’onde de résonance (en bas).

V.2.3 Taux de génération d'électrons chauds

Pour une particule isolée, nous avons vu que la résonance de la section efficace d'absorption coïncide avec la résonance du taux total de génération, *cf* Fig. IV.13. Nous savons que cette propriété s'applique aussi à des systèmes plus complexes [49]. Les calculs seront donc effectués et comparés à la longueur d'onde de résonance de chaque système.

Taux de génération total et énergie moyenne Sur la Fig. V.7, nous présentons le taux total de génération d'électrons chauds et l'énergie moyenne de ces derniers en fonction de la distance interparticule.

Lorsque la distance interparticule diminue, le taux total de génération augmente de 15%. Cette augmentation est imputable à l'amplification du potentiel électrique. Plus précisément, plus la distance interparticule est faible, plus l'amplitude de la section efficace d'absorption du dimère à la résonance est importante, plus le système absorbe de l'énergie lumineuse et plus d'électrons chauds sont générés.

L'augmentation du taux de génération s'accompagne d'une augmentation de l'énergie moyenne. Remarquons que cette augmentation n'est pas liée au déplacement de la LSPR *i.e.* à l'écart d'énergie des photons absorbés. En effet, en passant de 354 nm à 367 nm, l'énergie des photons *diminue* de 20 meV, alors qu'on observe une augmentation de l'énergie moyenne des électrons chauds de 50 meV. Ce comportement a également été observé par Beistero et coll. [49], qui ont montré que le quanta de taux de génération d'un dimère (c'est-à-dire le rapport entre le taux de génération d'électrons très chauds et le taux total) augmente lorsque la distance interparticule diminue.

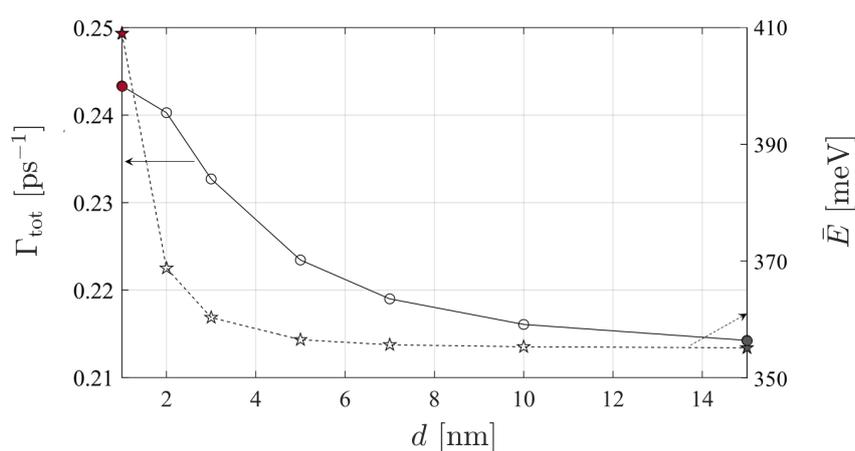


FIGURE V.7 – Taux total de génération d'électrons chauds (axe de gauche) et énergie moyenne des électrons chauds (axe de droite) par un dimère de nanoparticules (pour une des deux particules), en fonction de la distance interparticule. Ici $D = 5$ nm. Les calculs sont effectués à la résonance du système déduite de la Fig. V.6.

Distribution en énergie Les comparaisons concernant les distributions d'énergie sont rapportées sur la Fig. V.8 dans le cas d'une forte interaction, $d = 1$ nm. Quelle que soit la gamme d'énergie considérée, la quantité d'électrons chauds générés est plus importante pour le dimère. De plus, la proportion d'électrons très chauds (énergie supérieure à $e_F + 0.5$ eV) est de 15% pour le dimère contre 10% pour la particule isolée. Cela confirme le fait que la présence d'un point chaud engendre une augmentation de la quantité de porteurs chauds générés ainsi que la proportion d'électrons très énergétiques, faisant de ces systèmes de bons candidats pour des applications basées sur la photo-génération d'électrons chauds.

Ces différentes augmentations peuvent être comprises en examinant le comportement des amplitudes de transition (M_{if} Eq. (IV.11b)). En comparaison avec la particule isolée, nous avons constaté que les M_{if} augmentent pour les transitions entre états associés à des indices l élevés et m faibles, dont la densité angulaire est très directionnelle et est maximale dans la direction z de polarisation, *cf* Fig. IV.9. Ce résultat découle de la plus grande directionnalité du potentiel optique du dimère tel que discuté au Chap. II, revoir Fig. II.20 p. 80.

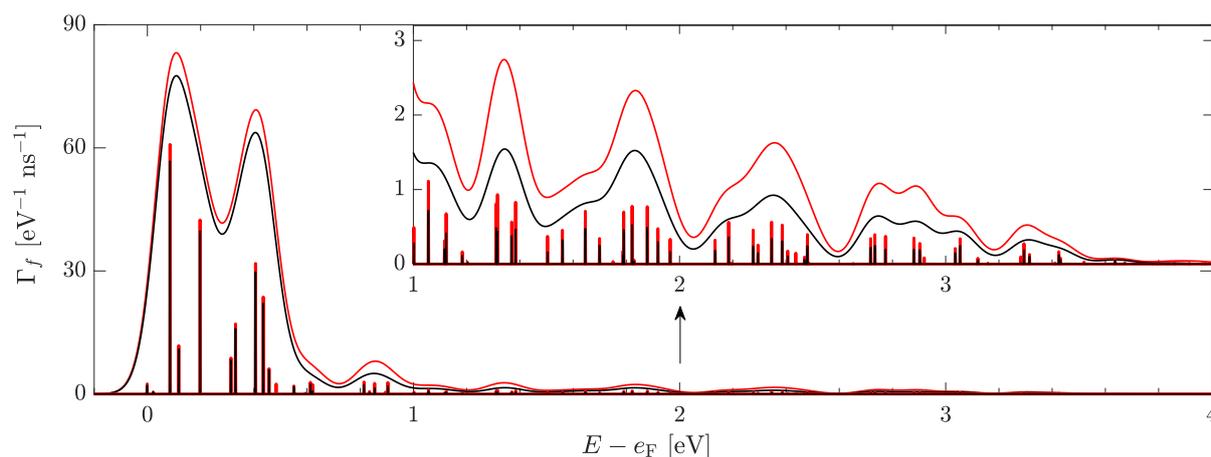


FIGURE V.8 – Distribution des électrons chauds générés par un dimère de particules d'argent (en rouge), comparée au cas d'une nanoparticule isolée (en noir). Les calculs sont effectués à la résonance de chacun des systèmes, respectivement $\lambda^r = 367$ et 354 nm. Les DOS (courbe continue) ont été obtenues en appliquant un élargissement gaussien de d'écart type $\sigma = 0.5$ eV aux histogrammes (bâtons verticaux). Ici $D = 5$ nm et pour le dimère $d = 1$ nm.

Par ailleurs, certaines amplitudes de transition qui étaient nulles par symétrie dans le cas de la particule isolée ne le sont plus. En d'autres termes, la brisure de symétrie pour un dimère supprime partiellement les règles de sélection. En conséquence, certains électrons peuvent être transférés dans des états d'énergies très élevées associés à de hautes valeurs de l .

Il est possible d'imaginer que les augmentations des taux de génération sont uniquement dues à l'augmentation de l'amplitude de V_{tot} . Cependant, en comparant les courbes

principales de la Fig. V.8 et de l'agrandissement en encadré, on constate que, par rapport à la particule isolée, l'augmentation *relative* de Γ_f dans le cas du dimère est plus importante si $E_f > 0.5$ eV que si $E_f < 0.5$ eV. Ainsi, la déformation spatiale du potentiel due aux interactions favorise des transitions vers des états d'énergies élevées, indépendamment de l'augmentation de l'amplitude du potentiel. L'Annexe A.26 p.236 approfondit cette discussion sur la base d'éléments plus quantitatifs.

Conséquence des interactions sur les taux de génération

L'augmentation de l'amplitude du potentiel et la déformation spatiale du potentiel dues aux interactions engendrent :

- l'apparition de transitions supplémentaires (conséquence de la brisure de symétrie),
- une augmentation globale des taux de génération dans le cas du dimère (conséquence de la déformation spatiale de V_{tot} et de l'augmentation de son amplitude),
- une augmentation de la proportion d'électrons très chauds (conséquence de la déformation spatiale de V_{tot}).

V.2.4 Distribution spatiale des électrons chauds

Un des apports majeur de notre modèle est la description analytique des états électroniques, ce qui nous permet d'étudier la distribution spatiale des électrons chauds même dans le cas d'un système en interaction.

Cartographie des électrons chauds Sur la Fig. V.9 nous représentons les cartographies (densités locales) d'électrons chauds pour une particule isolée (à gauche) et un dimère pour un gap de 1 nm (à droite). La représentation est dans le plan xOz contenant le vecteur d'onde incident, *cf* schéma de la Fig. V.1. Étant données les symétries du problème, on obtiendrait une représentation d'ensemble en effectuant une rotation de ces cartographies selon l'axe de Oz (*i.e.* selon ϕ comme indiqué). Ces représentations sont à interpréter au support des cartographies du potentiel électrique. Les cartographies des densités présentent des oscillations radiales, ce sont des réminiscences des oscillations radiales des états électroniques eux-mêmes (*cf* Fig. IV.6).

Pour le dimère, on constate que la densité présente une symétrie d'axe Ox passant par le centre de la particule bien que ce ne soit pas le cas du potentiel, Fig. II.20. Cette observation est surprenante à première vue. Il s'agit en fait d'une conséquence logique de nos hypothèses, les orbitales du système fondamental sont toutes symétriques, *cf* Figs. IV.8 et

IV.9. Puisque nous supposons que la présence d'une seconde particule ne modifie pas les orbitales, on retrouve nécessairement cette symétrie pour les densités d'électrons chauds. Ce résultat justifie l'étude de l'importance des interactions effectuée à la Sec. V.2.1. De plus, nous n'étudions que la partie constante (dans le temps) de la densité locale d'électrons chauds, cf Eqs. (A.38) et (A.39) en Annexe, ce qui implique que la densité a la même symétrie que les états propres du fondamental, par construction. En conséquence, les électrons chauds ont donc la même probabilité d'être trouvés de chaque côté de la particule : près du gap ou à l'opposé.

Ces cartographies confirment à nouveau que plus d'électrons chauds sont générés dans le cas du dimère. Par ailleurs, dans les deux systèmes, la densité est maximale le long de la direction de polarisation. En effet, comme discuté dans les paragraphes précédents, ce comportement est corrélé à l'évolution spatiale du potentiel optique qui induit un couplage privilégié entre les orbitales dont les densités angulaires sont importantes le long de la direction de polarisation.

Finalement, la densité d'électrons chauds est maximale au voisinage de la surface de la particule, pour deux raisons :

- le potentiel électrique est amplifié au voisinage de la surface,
- les orbitales de hautes énergies sont principalement localisées près de la surface.

Des résultats et des interprétations similaires ont été rapportés en ce sens pour une particule isolée [50].

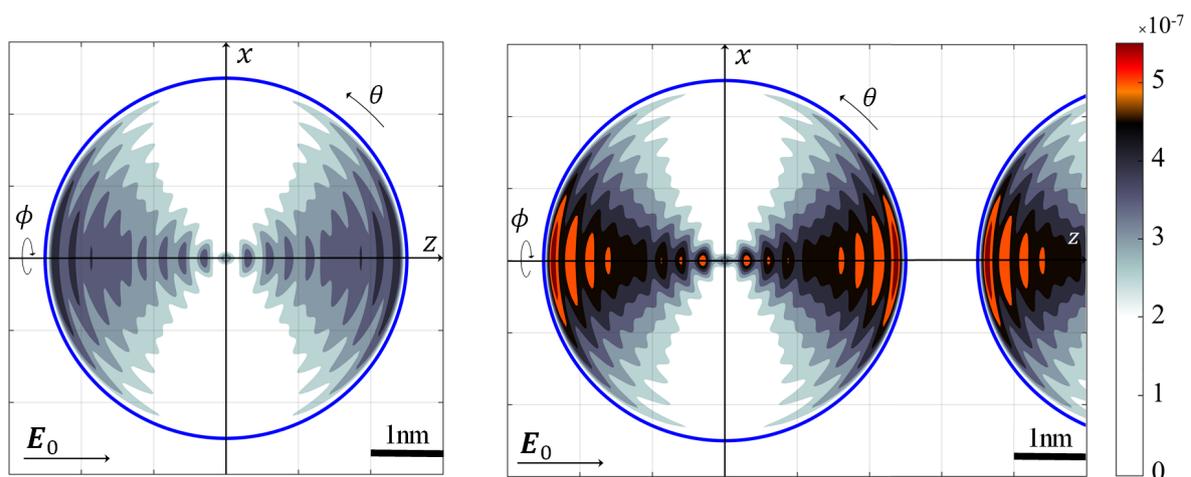


FIGURE V.9 – Distribution spatiale des électrons chauds générés par un dimère de particule d'argent (à droite) comparée au cas d'une particule isolée (à gauche). Les calculs sont effectués à la résonance de chacun des systèmes, respectivement $\lambda^r = 367$ et 354 nm. Ici $D = 5$ nm et pour le dimère $d = 1$ nm. Les cercles bleus représentent le bord de la particule.

Directionnalité de la génération Analysons de plus près la directionnalité du mécanisme de génération d'électrons chauds afin d'établir plus clairement la distinction entre les comportements d'un dimère et d'une particule isolée. Sur la Fig. V.10, à gauche, la densité directionnelle réduite des électrons chauds est représentée en fonction de l'angle θ ($\theta = 0$ correspond à la direction de polarisation). Les courbes noires correspondent à la particule isolée, les courbes rouges au dimère. Les définitions de ces grandeurs ont été données Sec. IV.1.3.4. À droite, l'indicateur de spill-out des électrons chauds est présenté en fonction de la distance interparticule. Ces résultats confirment le fait que les électrons sont principalement générés le long de la direction de polarisation, que ce soit pour le dimère ou la particule isolée. Cette directionnalité est d'autant plus marquée pour le dimère avec une densité réduite à $\theta = 0$ de 0.88 pour le dimère contre 0.76 pour la particule isolée (courbes continues). En examinant séparément les électrons « peu chauds » ($e_F < E < e_F + 1$ eV) et les électrons « très chauds » ($e_F + 1$ eV $< E$) associés respectivement aux courbes en pointillés et en tirets, on constate que l'augmentation de la préférence directionnelle concerne les deux catégories d'électrons, mais est plus marquée pour les électrons très chauds, dont la proportion augmente également avec l'énergie.

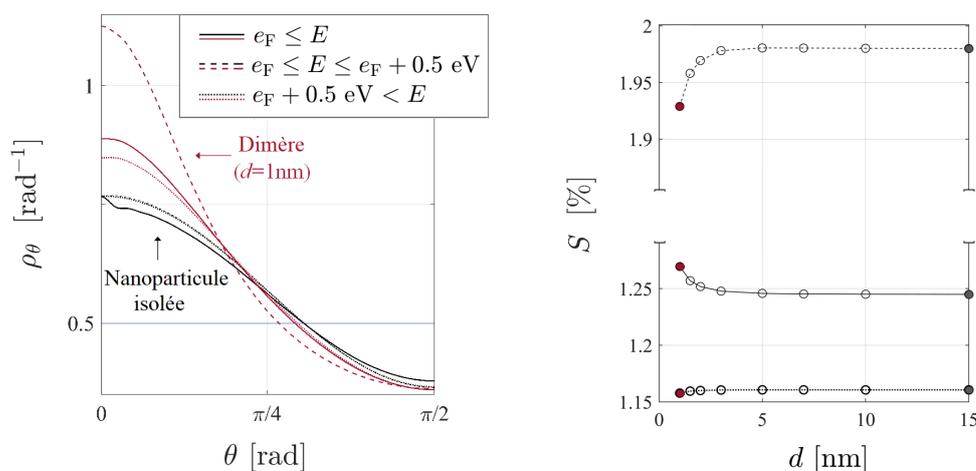


FIGURE V.10 – À gauche, densité directionnelle des électrons chauds en fonction de θ . Les courbes rouges correspondent au dimère, les noirs correspondent à la nanoparticule isolée ; pour tous les électrons chauds (ligne continue), les électrons très chauds (tirets) et les électrons peu chauds (pointillés). La ligne horizontale bleue correspond à une distribution homogène en θ . À droite, le débordement des électrons chauds associés en fonction de la distance interparticule.

En ce qui concerne le débordement des électrons chauds, il est plutôt faible ($< 1\%$), mais augmente de 2% lorsque la distance interparticule diminue. Pour comprendre ce résultat, les courbes pour les électrons peu et très chauds sont également présentées (pointillés et tirets respectivement). Comme attendu, le débordement des électrons très chauds est plus marqué étant donné l'extension spatiale plus importante des parties radiales asso-

ciées. Quoi qu'il en soit, lorsque la distance interparticule diminue, le débordement reste relativement constant. Il augmente légèrement lorsque le gap est très faible.

V.3 Conclusion du volet B

Dans cette étude, nous avons utilisé un modèle semi-analytique basé sur la théorie des perturbations dépendantes du temps permettant de décrire la génération d'électrons chauds par une particule d'argent. Ce modèle, initialement inspiré de celui proposé par Manjavacas *et al.*, a été reconstruit, critiqué et amélioré. Nous avons finalement retrouvé le résultat obtenu par Govorov et coll. et nous avons justifié précisément le rôle des différents paramètres physiques. L'étude du comportement optique d'un nano-objet, notamment le modèle de Drude étendu et l'hypothèse de Kreibig, nous a permis d'affiner la prédiction des grandeurs d'intérêt, en particulier, le comportement spectral du taux total de génération d'électrons chauds.

L'implémentation de simulation numérique du comportement optique du dimère nous a permis d'étendre l'applicabilité du modèle que nous proposons. Nous l'avons appliqué à un premier système d'intérêt : le dimère de nanoparticule plasmonique *i.e.*, le système en interaction le plus simple. Il permet de générer des champs électromagnétiques locaux très intenses. Ce comportement fait de ce système un bon candidat pour une diversité d'applications impliquant des électrons chauds, telle que la photocatalyse. En accord avec de précédents travaux, nous avons montré que l'augmentation locale du champ engendre une augmentation des taux de génération d'environ 15% lorsque les interactions augmentent, (*i.e.* que les distances interparticules diminuent. Par ailleurs, les électrons très chauds sont les plus susceptibles d'être transférés à des orbitales de molécules adsorbées ou à la bande de conduction d'un semiconducteur avoisinant. Nous avons vu que leur proportion augmente. En conséquence directe, le *spillout* moyen des électrons chauds augmente également ce qui rend le transfert plus probable. Là encore, ces propriétés font de ces systèmes de bons candidats pour des applications pratiques.

De plus, nous avons montré que les interactions modifient la répartition des électrons chauds. La densité locale d'électrons chauds augmente au niveau du gap *mais aussi* dans la direction opposée ce qui n'était a priori pas intuitif d'après les représentations usuelles en « champ électrique » des points chauds. Ce comportement plus marqué pour les électrons très chauds et est partiellement corrélé à la rupture de symétrie qui apparaît dans un dimère en comparaison avec une nanoparticule isolée. L'existence de cette « surface active » à l'opposé du hot-spot électrique devrait être plus favorable aux applications photocatalytiques étant donné que l'accès à cette région du système par une molécule est plus simple.

Conclusion générale

Les nanostructures plasmoniques à base de métaux nobles sont utilisées dans de nombreux domaines. On les retrouve notamment en tant que photodétecteur en biologie, en tant que surface active pour la détection photochimique (spectroscopie Raman exaltée en surface), pour manipuler la lumière à l'échelle nano en optoélectronique, ou encore pour agir *in situ* en médecine avec des applications en traitement médicamenteux ciblé ou en nano-chirurgie par hyperthermie locale. En effet, l'intérêt pratique des matériaux plasmoniques est que, sous forme de nanoparticules, ces matériaux présentent une importante résonance de leurs sections efficaces d'absorption (LSPR), ce qui permet de collecter localement une grande quantité d'énergie. Cette énergie peut ensuite être utilisée pour générer des courants électriques, chauffer localement ou activer des réactions chimiques. En particulier, de telles nanostructures sont aujourd'hui utilisées en photocatalyse appliquée à la production d'hydrogène ou d'éthylène et la minéralisation de polluants en milieux aqueux, sous rayonnement artificiel ou solaire. Actuellement, les nanoparticules plasmoniques sont généralement couplées à d'autres matériaux, tels que des semi-conducteurs ou du charbon actif. L'association à des métaux nobles permet en effet de tirer parti d'une plus grande partie du spectre solaire puisque les LSPR des nanoparticules d'or et d'argent apparaissent sous rayonnement visible. Cette idée a conduit à envisager une nouvelle approche : la photocatalyse plasmonique directe, c'est-à-dire en utilisant des systèmes ne contenant que des nanoparticules plasmoniques, donc sans semi-conducteur. Plusieurs démonstrations expérimentales de l'efficacité de cette méthode ont été proposées ces dix dernières années et des approches théoriques sont actuellement développées afin d'interpréter, décrire et optimiser le procédé. L'explication la plus plausible est qu'une partie de l'énergie lumineuse absorbée par le matériau conduit à la création d'électrons très énergétiques qui peuvent être transférés à des molécules avoisinantes, conduisant à leur minéralisation.

Toutefois, le développement des approches théoriques du mécanisme de photocatalyse plasmonique se heurte à trois difficultés majeures. Premièrement, la description théorique

quantitative du comportement optique des échantillons nanostructurés disponibles en pratique relève du défi. En effet, de nombreux paramètres sont en compétition : nature des matériaux, tailles des particules, formes, existence de fortes interactions, *etc* ; cela complexifie les modélisations analytiques. A ce sujet le modèle de Maxwell Garnett, basé sur une approche de type milieu effectif, est généralement discuté et nous savons que cette approche n'est plus valable lorsque la densité de métal est importante. Lorsqu'il s'agit de simuler un matériau macroscopique, les approches numériques sont également limitées car la forte dépendance aux caractéristiques microscopiques locales implique des coûts calculatoires démesurément élevés. Deuxièmement, les temps caractéristiques impliqués dans les mécanismes de génération d'électrons chauds sont si courts, qu'il est très difficile, voire impossible, de mener une étude expérimentale qui permettrait de discriminer ces différents mécanismes ou de quantifier leurs importances. Troisièmement, l'approche la plus adaptée pour décrire les modifications de la configuration électronique de nanoparticule est la DFT (ou un de ses dérivés), malheureusement, étant donné la taille des particules d'intérêt (de quelques nanomètres à quelques dizaines), les approches *ab initio* sont également dépassées.

Dans ce manuscrit, nous avons utilisé des approches analytiques et numériques pour étudier deux des principaux mécanismes élémentaires qui résultent de l'irradiation de systèmes contenant une à quelques centaines de nanoparticules, dans la gamme de tailles 2 à 40 nm de diamètre. Dans un premier temps, grâce à une approche électrodynamique classique, nous avons étudié la dépendance spectrale de la réponse optique : l'évolution de la permittivité diélectrique, des sections efficaces optiques, du champ et du potentiel électriques induits. Dans un second temps, grâce à la théorie quantique des perturbations, nous avons étudié la génération d'électrons chauds en régime athermal : taux de génération d'électrons chauds, distributions en énergie des électrons chauds générés et répartition spatiale. De manière générale, nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres physiques les plus significatifs : la taille des particules, la nature des matériaux et l'existence d'interactions interparticules.

Cette étude nous a permis de proposer un certain nombre de résultats. Que ce soit pour décrire la réponse optique ou la génération d'électrons chauds, un des paramètres fondamentaux est la permittivité diélectrique. À ce sujet, nous avons effectué une revue des résultats disponibles et une analyse du modèle de Drude et de ses extensions. Cela nous a permis de proposer d'une part, un critère de validité pour le modèle de Drude en termes de permittivité de matrice, d'autre part une extension phénoménologique au modèle de Drude que nous avons validée. De plus, l'utilisation de simulations numériques du comportement optique de nanoparticules nous a permis d'étudier le cas de système en

forte interaction. Nous avons étudié le cas du dimère puis celui d'assemblées organisées. A ce sujet, nous avons proposé et validé une méthode de simulation numérique permettant d'approcher le cas d'une assemblée à la fois dense (fortes interactions) et infinie (contenant de nombreuses nanoparticules). Cette méthode a été validée puis comparée au modèle de Maxwell Garnett et à une de ses extensions qui tient compte des corrélations à trois corps, le modèle de Torquato *et al.* Cela nous a permis de préciser la limite de validité du modèle de Maxwell Garnett en termes de densité de métal, mais surtout de souligner l'importance de la nature des matériaux (métal et matrice), de la compacité et plus généralement de l'organisation spatiale de l'assemblée. Nous avons notamment montré que le paramètre fraction volumique, seul, ne permet pas de conclure et avons proposé une limite de validité multicritère qualitative.

Lors de l'étude du mécanisme de génération d'électrons chauds, nous avons d'abord présenté notre modèle et avons procédé à une analyse critique précise des modèles analytiques proposés dans la littérature. Nous avons notamment souligné l'importance d'une modélisation précise de la permittivité diélectrique et de la durée de vie du plasmon dans les descriptions théoriques. Enfin, nous avons combiné les modélisations numériques du comportement optique au modèle analytique du mécanisme de génération d'électrons chauds pour étudier le cas d'un dimère de deux nanoparticules en interaction. Nous avons confirmé que l'augmentation des interactions engendre une augmentation des taux de génération et de la directionnalité de la génération d'électrons chauds dans la direction de l'axe interparticule - notamment « à l'extérieur » du dimère, faisant de ces systèmes de bons candidats pour le développement d'un procédé de photocatalyse plasmonique directe applicable notamment à la dépollution de l'eau par voie solaire.

Perspectives générales

Notre étude a permis de dresser plusieurs perspectives qui nous semblent intéressantes. Le premier sujet est indépendant de la notion d'électrons chauds, il a déjà été évoqués,⁵ les autres s'ajoutent et s'associent aux précédents, combinant les deux aspects de cette étude :

(1) Étude quantitative précise de l'influence de l'organisation spatiale sur le comportement optique effectif d'une assemblée. L'ensemble de nos conclusions et notamment l'adéquation entre les simulations numériques et le modèle de Torquato seraient plus solides si des simulations étaient effectuées pour d'autres agencements. À ce stade, le code

5. Voir la liste de perspectives dressée à la fin de la première partie de ce manuscrit, Sec. III.4 p. 128.

permettant de simuler des agencements organisés selon sur des réseaux Cubique Simple, Cubique Centré et Cubique Face Centré est d'ores et déjà opérationnel.

(2) Les simulations numériques du comportement optique d'assemblées étant opérationnelles, à court terme, nous devrions être en mesure d'étudier la génération d'électrons chauds dans ce type de système, beaucoup plus proche des échantillons expérimentalement accessibles. Cette étude présentera deux étapes principales (qui rappellent les deux volets de notre étude) ayant chacune un intérêt propre :

- L'étude du comportement optique d'organisations 2D (films). Il s'agit de simuler des systèmes tels que les coupes présentées Fig. III.8 p. 107. Pour ce faire une étude de convergence en termes de nombre de particules est nécessaire, étant donné le nombre de particules que l'on peut considérer (> 380), il est quasiment certain qu'une convergence nette serait atteinte. Cela permettrait d'une part, d'ajouter un ordre de grandeur aux résultats concernant l'effet de forme des agrégats 2D proposés dans la littérature [202, 203]. D'autre part, il serait possible d'obtenir une estimation bien plus quantitative de la portée des interactions dans une nanostructure dense. Là aussi, l'outil numérique est entièrement opérationnel.
- L'étude de la génération d'électrons chauds par une organisation 2D et 3D en appliquant notre modèle analytique de génération d'électrons chauds à une nanoparticule représentative telle que cela a été décrit en première partie de ce manuscrit. En outre, l'étude de la directionnalité du mécanisme de génération nous laisse penser que l'utilisation de deux couches de nanoparticules (deux organisations 2D superposées), devrait permettre d'optimiser la quantité d'électrons chauds générés à la surface du matériau (du point de vue macroscopique).

(3) Une hypothèse importante de notre modèle de génération d'électrons chauds est le fait que, à l'état fondamental, la présence d'un autre nano-objet ne modifie pas les orbitales électroniques de l'objet étudié. Dans la gamme de tailles étudiée et pour des distances interparticules $\gtrsim 1$ nm, nous avons vu que cette hypothèse est satisfaisante. Toutefois, nous pourrions obtenir la configuration électronique par une approche numérique *ab initio* (DFT) plus solide. Cela permettrait d'une part de vérifier cette hypothèse et d'autre part, d'étendre notre étude à des systèmes en plus forte interaction ($d < 1$ nm).

(4) De plus, dans les preuves de principe ayant démontré la faisabilité de la photocatalyse assistée par plasmon [55, 74, 75], il est très probable que la contribution de la température ne soit pas négligeable et que la catalyse observée résulte de deux contributions [45] :

- la photocatalyse plasmonique directe, liée à la génération de porteurs chauds telle que nous venons de l'étudier,

- la catalyse photothermique liée à la diffusion sous forme de chaleur de l'énergie lumineuse absorbée [220].

Une compréhension et une modélisation globales des phénomènes seraient nécessaires. Cependant, l'une des principales difficultés de cet exercice concerne les échelles de temps : la cinétique des phénomènes thermiques est beaucoup plus lente. En effet, nous expliquions en introduction que la création d'électrons chauds (tels que nous les avons définis : en régime athermal) a lieu dans les premières femtosecondes (1-10 fs), tandis que la diffusion de la chaleur dans le matériau (faisant suite à la thermalisation des électrons chauds notamment) n'apparaît qu'à partir de 100 ps à 10 ns ; soit 5 à 9 ordres de grandeur de différence dans la temporalité des phénomènes.

(5) Enfin, un modèle permettant de décrire le couplage entre la configuration électronique d'une nanoparticule et les orbitales d'une molécule adsorbée a été mis au point dans l'équipe. Ce modèle, basé sur un hamiltonien effectif, permet de décrire le transfert direct des électrons chauds à des orbitales vacantes de molécules, et ainsi d'étudier le phénomène de « chemical interface damping ». Actuellement, ce modèle est limité au cas d'une nanoparticule sur laquelle une seule molécule à symétrie cylindrique est adsorbée. En utilisant nos résultats sur la modélisation des propriétés optiques d'assemblées, ainsi que grâce à l'optimisation du code numérique effectuée lors de cette thèse, on peut à présent envisager l'étude de systèmes réalistes, comme le cas de polluants adsorbés sur un film de nanoparticules. Ces études pourraient alors permettre de comparer notre modèle à des expériences de photocatalyse sous rayonnement visible, et permettraient à terme d'aider à l'optimisation des catalyseurs employés et des procédés d'irradiation.

ANNEXE A

Informations complémentaires

A.1 Données utiles

| Grandeur | Or | | Argent | |
|--|--|-------|--|-------|
| Numéro atomique Z | 79 | ♣ | 47 | ♣ |
| Structure électronique [X] | [Xe] 5d ¹⁰ 6s ¹ | ♣ | [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹ | ♣ |
| Masse atomique M | 197.0 uma | [105] | 108.0 uma | [105] |
| Masse volumique ρ_X | 19.3 cm ⁻³ | [105] | 10.50 cm ⁻³ | [105] |
| Densité atomique n_0 | 5.90 10 ²² cm ⁻³ | ♣ | 5.86 10 ²² cm ⁻³ | ♣ |
| Pulsation plasma ω_p | 8.9 eV | ♦ | 8.8 eV | ♦ |
| Fonction de travail W_F | 5.1 eV | [106] | 4.5 eV | [99] |
| Seuil IB (approximatif) E_{IB} | 1.8 eV | ♦ | 3.6 eV | ♦ |
| Amortissement plasmon γ_p | 48.4 meV | ♦ | 36.7 meV | ♦ |
| Temps caract. de relaxation τ_p | 13.5 fs | ♦ | 17.9 fs | ♦ |
| Vitesse de Fermi v_F | 1.40 10 ⁶ m.s ⁻¹ | [107] | 1.39 10 ⁶ m.s ⁻¹ | [107] |
| Libre parcours moyen l_∞ | 19 nm | ♠ | 25 nm | ♠ |
| Épaisseur de peau à 2 et 3 eV δ | 29 – 33 nm | ♠ | 24 – 30 nm | ♠ |
| Masse effective des électrons m_e^* | 1.03 | [108] | 0.96 | [95] |

TABLEAU A.1 – Paramètres physiques de l’or et de l’argent massifs. Les (♣) indiquent que le paramètre est bien connu, les (♦) que le paramètre a été évalué dans cette étude et sera discuté et les (♠) que le paramètre peut être déterminé trivialement. ρ_X et n_0 sont données à 20°C. l_∞ est estimé via la relation $l_\infty \simeq v_F \tau_p$, les valeurs que nous obtenons sont relativement faibles (*cf* [87] p. 22). δ est calculée via la relation $\delta = \lambda / (2\pi k)$ où la partie imaginaire k de l’indice optique est tirée des Refs [92, 93], ces valeurs peuvent servir de références d’échelle complémentaires. Nous verrons que les paramètres γ_p , et m_e^* et ceux qui en découlent présentent une forte dépendance spectrale, ils sont donnés en tant que constante à titre indicatif. Un diagramme de conversion énergie-longueur d’onde est inclus ensuite.

A.2 Conversion énergie - longueur d'onde

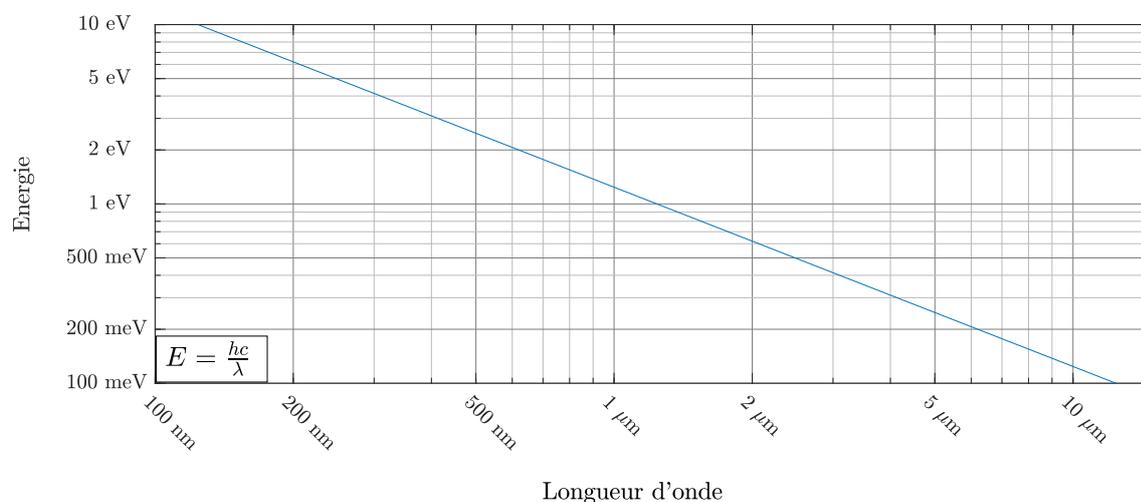


FIGURE A.1 – Diagramme de conversion énergie - longueur d'onde. On rappelle que nous utilisons ω comme variable variable « énergie des photons ».

A.3 Modélisation explicite des transitions interbandes

Lorsque l'énergie des photons incidents devient trop importante et dépasse un certain seuil énergétique (en l'occurrence E_{IB} , voir Tab. I.2-p.26), le modèle de Drude ne permet plus de prédire le comportement des métaux nobles (voir Fig.I.8-p. 35). La raison principale de ces divergences est l'apparition des transitions interbandes.

Dans les paragraphes suivants, nous rapportons (succinctement) les bases permettant de saisir l'origine de ce phénomène et proposerons plusieurs pistes pour de futurs développements. Cette discussion ne saurait être exhaustive étant donné qu'il s'agit d'un sujet de recherche vaste et riche.

Dans les approches précédentes, la permittivité d'un métal noble est obtenue en ne considérant que l'interaction des électrons de conduction avec l'onde incidente. Les transitions interbandes sont modélisées de façon phénoménologique et implicite grâce aux extensions semi-analytiques que nous avons présentées. Une autre façon de faire consiste à modéliser explicitement les transitions interbandes. Dans cette optique, on considère que la permittivité résulte de deux contributions : celle des électrons de conduction ε^s et celle des électrons de valence des couches périphériques ε^d , soit $\varepsilon(\omega) = \varepsilon^d(\omega) + \varepsilon^s(\omega)$. Lorsque l'énergie des photons est faible, $\varepsilon^s(\omega)$ peut être décrite par le modèle de Drude idéal Eq. (I.7) et en considérant que $\varepsilon^d(\omega) = \varepsilon_\infty - 1$ est une constante, cela conduit au modèle de Drude simple, Eq. (I.9), [87, 88].

Ce point de vue permet notamment d'estimer la contribution des électrons d . Pour ce faire, on retranche la contribution de Drude (Eq. (I.7)) à un jeu de données expérimentales. Cette méthode est assez simple et fréquemment employée [88, 122, 165]. En principe, cela revient à écrire :

$$\varepsilon^d(\omega) = \varepsilon^{\text{exp}}(\omega) - \varepsilon^{\text{Drude Idéal}}(\omega). \quad (\text{A.1})$$

En pratique, la partie réelle de ε^d est calculée grâce à l'équation précédente et la partie imaginaire est déduite de la deuxième relation de Kramers-Kronig, Eqs. (I.6), [87]-p.24.

Quoi qu'il en soit, cette méthode est également limitée à son caractère phénoménologique. Cela étant, puisqu'une telle approche est régulièrement employée, une autre approche phénoménologique nous semble intéressante, nous pourrions modéliser l'apparition des transitions interbandes par une sigmoïde en utilisant des paramètres d'ajustement *ad hoc*.

A ce sujet, une autre approche semi-analytique a été proposé par Etchegoin et coll. dans [104]. Les auteurs suggèrent de modéliser les contributions des transitions interbande par des oscillateurs de Lorentz qui s'ajoutent au modèle de Drude. Le modèle de pour la permittivité s'écrit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\omega\gamma_p} + G_1(\omega) + G_2(\omega) \quad (\text{A.2})$$

Dans cette expression, les deux oscillateurs de Lorentz G_i , dépendent de paramètres (relativement) peu nombreux et reliés aux transitions interbandes (amplitude, phase, énergie du gap, largeur à mi hauteur et ordre du pôle), cf Ref. [104].

Les approches analytiques plus rigoureuses et plus générales sont, quant à elles, basées sur un formalisme quantique. Ces méthodes sont évoquées dans la thèse de Y. Guillet [88] et appliquées dans celle de S. Coudert [41]. L'auteur présente de façon très détaillée la méthode proposée par Ehrenreich et Cohen [102] (résumée pp.50-53 et détaillée Annexe D de [41]). Cette approche est basée sur la théorie des perturbations et sur la fonction de Lindhard. À basse température, elle conduit au modèle de Rosei [103]. Combiné au modèle de Drude pour $\varepsilon^s(\omega)$, l'auteur montre que les prédictions sont en bonne adéquation avec l'expérience, [41]-p.57.

Des approches de cet ordre, plus rigoureuses, pourraient donner lieu à de futurs développements. En ce qui concerne notre étude, nous avons utilisé plus modestement les modèles analytiques (aux hypothèses « classiques ») que nous avons présentés précédemment.

A.4 Modèle de Drude : démonstration

Pour étudier la réponse optique d'un métal noble massif, on considère que les électrons de conduction sont peu liés aux noyaux. On effectue un bilan des forces qui :

- l'action du champ extérieur oscillant : $-e\mathbf{E}(\omega)$.
- un amortissement qui traduit l'ensemble des interactions entre l'électron et son milieu : $-\gamma m_e^* v_e$.

En notant \mathbf{x} le vecteur position de l'électron par rapport à sa position d'équilibre, le PFD s'écrit :

$$m_e^* \ddot{\mathbf{x}} + m_e^* \gamma_p \dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}. \quad (\text{A.3})$$

Il s'agit de l'équation d'un oscillateur forcé avec amortissement qui se résout rapidement. En régime permanent, la position de l'électron à l'instant t s'écrit :

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m_e^*} \frac{1}{\omega^2 + j\gamma_p \omega} \mathbf{E}(t). \quad (\text{A.4})$$

La seconde hypothèse du modèle de Drude suppose que tous les électrons de conduction se comportent de la même manière (*ie* ils sont en phase). Puisque \mathbf{E} est supposé homogène, cela revient à considérer que la polarisation du matériau l'est également et peut s'écrire :

$$\mathbf{P} = -n_c e \mathbf{x}, \quad (\text{A.5})$$

où n_c est la densité d'électrons de conduction dans le matériau.

Finalement, en injectant cette expression pour la polarisation dans l'Eq I.1, on obtient une relation de colinéarité entre le champ de déplacement électrique et le champ extérieur :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{n_c e^2}{m_e^* \varepsilon_0} \frac{1}{\omega^2 + j\gamma_p \omega} \right) \mathbf{E}, \quad (\text{A.6})$$

et l'identification à l'Eq I.4 conduit au modèle de Drude idéal de la dépendance spectrale de la permittivité :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\gamma_p \omega} \quad (\text{A.7})$$

A.5 Modèle de Drude : étude variabilité des paramètres

Nous avons mené une étude sur l'influence de la gamme spectrale considérée sur la valeur de paramètre de Drude en utilisant les données expérimentales choisies Sec I.1.2.

La Fig A.2 résume les résultats de cette étude pour l'or et l'argent en fonction de la gamme spectrale considérée. Les ajustements ont été effectués grâce à la fonction *lscurvfit* de Matlab. Il s'agit d'ajustements multivariés sur les grandeurs $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ basé sur la méthode des moindres carrés.

En notant $(\omega_k, \varepsilon_k^{\text{exp}})$ les mesures expérimentales discrètes, cette méthode repose sur la résolution numérique du problème :

$$[\varepsilon_\infty, \omega_p, \gamma_p] = \inf_i \left\{ \begin{array}{l} \sum_k \varepsilon_1([\varepsilon_\infty, \omega_p, \gamma_p]_i, \omega_k)^2 - (\text{Re e}[\varepsilon_k^{\text{exp}}])^2 \\ \sum_k \varepsilon_2([\varepsilon_\infty, \omega_p, \gamma_p]_i, \omega_k)^2 - (\text{Im m}[\varepsilon_k^{\text{exp}}])^2 \end{array} \right\}, \quad (\text{A.8})$$

où ε est la fonction définie en I.9. Les $[\varepsilon_\infty, \omega_p, \gamma_p]_i$ sont les paramètres qui sont incrémentés numériquement à partir d'une estimation préalable $[\varepsilon_\infty, \omega_p, \gamma_p]_0$ jusqu'à convergence de l'inf. Par ailleurs, les erreurs relatives moyennes présentées à gauche, correspondent en fait au résidu de la méthode des moindres carrés présenté en pour cent.

Nous avons considéré un intervalle de fit de 1 eV de large dont la valeur médiane se décale de façon à balayer les jeux de données.

L'échantillonnage des données expérimentales n'est pas effectué de façon régulière, pour les plus basses fréquences il y a jusqu'à 150 points dans un intervalle de 1 eV, contre seulement 25 pour les plus hautes énergies.

Les deux valeurs aux bornes de l'intervalle de fit ont été déterminées par interpolation linéaire entre les deux valeurs expérimentales les plus proches de façon à pouvoir balayer continuellement les jeux de données. Sur ces figures, les abscisses correspondent à la valeur du centre de l'intervalle d'ajustement. La figure de droite présente l'erreur relative moyenne commise sur les valeurs de $\varepsilon(\omega)$ par rapport aux données expérimentales pour chaque ajustement.

On constate tout d'abord (à droite) que l'erreur commise dépend fortement du matériau et de la gamme spectrale considérée.

Pour l'argent, si l'énergie des photons est faible, les paramètres d'ajustement varient peu et l'erreur relative commise sur les valeurs de $\varepsilon(\omega)$ par rapport aux données expérimentales est faible. Pour l'or, quelle que soit l'énergie moyenne des photons, les paramètres obtenus dépendent très fortement du domaine d'ajustement et les erreurs associées sont plus élevées.

L'erreur commise augmente brusquement à partir de 1.8 eV pour l'or et 3.4 eV, cette faillite du modèle de Drude découle de l'apparition des transitions interbandes.

Il est à noter que, pour de très basses fréquences, le modèle de Drude est également (et largement) mis en défaut. Les limites basses sont 0.2 eV pour l'or et 0.1 eV pour l'argent. Cette problématique explique l'inflexion de ω_p et γ_p pour l'or à ~ 0.5 eV. Pour effectuer

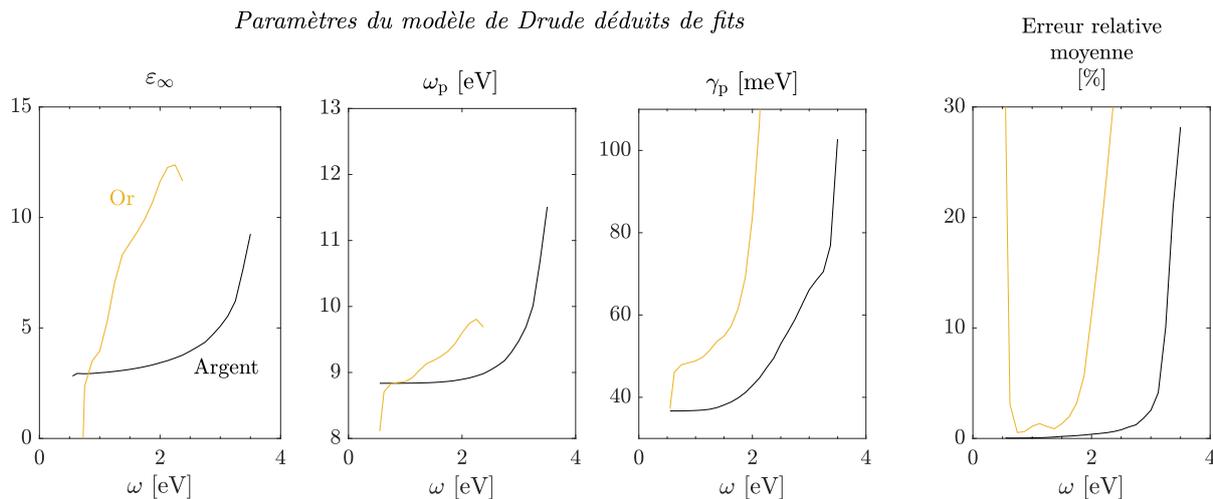


FIGURE A.2 – Évolution des paramètres du modèle de Drude simple pour l'or et l'argent, Eq I.9, issus d'ajustement dans une gamme spectrale de largeur 1 eV. L'axe des abscisses renseigne les valeurs centrales des intervalles de fit concernés.

des ajustements, il est donc préférable d'exclure les données de très basses fréquences. Cela ne nous concerne pas directement. On trouvera de plus amples détails interprétatifs en compléments d'information (SI) de la Ref [93].

Les ordres de grandeur des paramètres sont ceux que l'on retrouve dans la littérature et leurs variations expliquent la diversité des paramètres utilisés.

Plus spécifiquement maintenant, pour l'argent, on constate par exemple qu'en fonction de la gamme spectrale de fit choisie ε_∞ varie de 3 à 9.5, ω_p varie de 8.8 à 11.6 eV et γ_p varie de 36 à 102 eV. Ces 3 paramètres augmentent lorsque l'énergie moyenne des photons augmente. Pour l'or, les paramètres augmentent aussi avec l'énergie moyenne des photons, mais les évolutions ne sont pas aussi régulières que pour l'argent.

A.6 Modèle de Drude : critère d'erreur

Nous insistons sur le fait que les représentations de la dépendance spectrale de la permittivité (eg Fig I.7), sont généralement données en échelle logarithmique. Cela biaise l'interprétation "intuitive" des écarts entre les modèles.

En outre, l'étude quantitative des différences entre les résultats expérimentaux et les modèles n'est pas tout à fait évidente. La principale difficulté consiste à déterminer un critère d'erreur pertinent qui tienne compte des considérations suivantes :

- La permittivité est une grandeur complexe. Cela donne lieu à des questionnements quant à la définition du même critère d'erreur (parties réelle et imaginaire ou module).

- Les données sont parfois échantillonnées par pas de longueur d'onde constante Δ_λ , parfois par pas d'énergie constante Δ_ω , parfois ni l'un ni l'autre. C'est un problème pour définir simplement et donner un sens à une erreur "moyenne".
- La partie réelle comme la partie imaginaire varient sur plusieurs ordres de grandeur. De nouveaux questionnements apparaissent quant au sens que l'on donne à un écart absolu par rapport à une référence qu'il faudrait alors choisir.
- La partie imaginaire s'approche de 0 dans le visible, ce qui pose des problèmes de définitions lorsque l'on souhaite utiliser des erreurs relatives.

Il est donc difficile de définir un critère d'erreur objectif et général. Mais les conclusions sont finalement assez simples (étude exhaustive disponible par ailleurs) :

- le modèle de Drude simple appliqué aux métaux nobles est assez limité,
- le modèle est qualitativement valable dans l'IR, mais quantitativement, les erreurs sont importantes (localement $>40\%$ voire plus), *même dans l'IR* pour l'or,
- les paramètres dépendent fortement de la région du spectre considéré, *même dans l'IR* pour l'or,
- l'utilisation de ce modèle requiert un ajustement systématique des paramètres et dans le cas de l'or les erreurs commises sont toujours conséquentes,

Cependant, le modèle de Drude s'applique bien à l'argent (au moins dans l'IR lointain : erreur relative maximale $< 10\%$ dans la gamme 0.3 – 1.6 eV). De plus, ce modèle est qualitativement cohérent et se révèle être une base théorique intéressante pour effectuer des estimations ou des interprétations.

A.7 Remarque sur la dépendance spectrale de la pulsation plasma

Dans cette étude, nous avons étudié la dépendance spectrale de γ_p et ε_∞ , d'autres approches dans la littérature proposent d'ajouter une dépendance spectrale à la pulsation plasma, $\omega_p(\omega)$, ce qui est cohérent avec la Fig. I.6.

A notre connaissance, la méthode la plus simple permettant de retrouver les résultats expérimentaux est celle proposée par Youn *et al* dans [108]. L'approche proposée fait

intervenir une modélisation de l'évolution de la masse effective des électrons de conduction en fonction de l'énergie des photons incidents.¹

Qualitativement, il est à noter que les variations déduites par cette approche sont très différentes de celles que nous avons obtenues par ajustement, Fig. I.6. Youn *et al* décrivent notamment un effondrement de la pulsation plasma au voisinage des seuils interbandes.

A.8 Fonctions de Bessel et associées

Les fonctions de Ricatti-Bessel s'écrivent :

$$\psi_n(z) = z j_n(z) \quad (\text{A.9a})$$

$$\xi_n(z) = z h_n(z) \quad (\text{A.9b})$$

Elles sont définies à partir des fonctions de Bessel sphériques de première espèce j_n , de seconde espèce y_n et des fonctions de Hankel sphériques de premier degrés $h_n^{(1)}$. Ces dernières sont elles-mêmes définies à partir des fonctions de Bessel de première et seconde espèces, respectivement J_n et Y_n , elles s'écrivent, [221]-pp.437 :

$$j_n(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{n+\frac{1}{2}}(z) \quad (\text{A.10a})$$

$$y_n(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} Y_{n+\frac{1}{2}}(z) \quad (\text{A.10b})$$

$$h_n^{(1)}(z) = j_n(z) + j y_n(z) \quad (\text{A.10c})$$

Ces équations illustrent le caractère sphérique du système. Les expressions générales des fonctions de Bessel sont des séries alternées semblables à des fonctions trigonométriques amorties, [221]-pp.360. Des expressions fonctionnelles plus pratiques sont données par les formules de Rayleigh, [221]-pp.438 :²

$$j_n(z) = (-z)^n \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^n \frac{\sin z}{z} \quad (\text{A.11a})$$

$$y_n(z) = (-z)^{n+1} \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^n \frac{\cos z}{z} \quad (\text{A.11b})$$

1. La dépendance spectrale de la masse effective a été observée par ailleurs. Les estimations à son sujet peuvent varier du simple au double. Pour l'or, Theye obtenait par exemple $m_e^* = 0.94$ [112] contre 1.75 pour Svetovoy et ses collaborateurs [113].

2. Attention, la notation " $\left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz}\right)^n$ " doit ici être comprise comme " $\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz} (\dots)\right)$ ".

Voici les expressions des trois premiers couples de fonctions :

$$\begin{aligned}
 j_0(z) &= \frac{\sin z}{z} & y_0(z) &= -\frac{\cos z}{z} \\
 j_1(z) &= \frac{\sin z}{z^2} - \frac{\cos z}{z} & y_1(z) &= -\frac{\cos z}{z^2} - \frac{\sin z}{z} \\
 j_2(z) &= \left(\frac{3}{z^2} - 1\right) \frac{\sin z}{z} - \frac{3 \cos z}{z^2} & y_2(z) &= \left(-\frac{3}{z^2} + 1\right) \frac{\cos z}{z} - \frac{3 \sin z}{z^2}
 \end{aligned} \tag{A.12}$$

La Fig. A.3 présente l'évolution des premiers ordres qui sont ceux qui nous intéressent dans le cadre de la théorie de Mie (Chap. II). En outre, les ordres supérieurs nous sont utiles pour décrire les orbitales électroniques dans une nanoparticule (Chaps. IV et V).

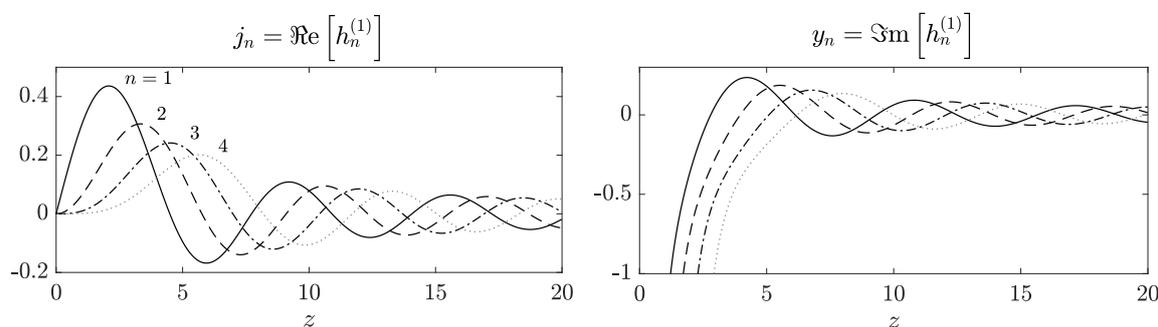


FIGURE A.3 – Évolution des premières fonctions de Bessel sphériques de première et seconde espèces.

A.9 Développement limité du coefficient de Mie

Il est possible de simplifier les expressions en séries de Mie pour les sections efficaces (Eqs. II.13 et II.14) en ne considérant que les excitations dipolaires grâce au coefficient de Mie \mathbf{a}_1 , en négligeant les $\mathbf{a}_{n>1}$ et les b_n . Il est aussi possible de simplifier encore le formalisme en utilisant un développement de \mathbf{a}_1 . En effet, que ce soit pour l'or ou l'argent, $|\varsigma| \leq 0.5$ dans toute la gamme spectrale, pour $\lambda > 350$ nm et $D \leq 50$ nm, $|\varsigma|$ devient même inférieur à 0.2 si $D \leq 40$ nm et inférieur à 0.1 si $D \leq 20$ nm.

Le développement de \mathbf{a}_1 s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_1(\varsigma) &= -\frac{2j}{3} \left(\frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2}\right) \varsigma^3 - \frac{2j}{5} \left(\frac{\eta^2 - 2}{\eta^2 + 2}\right) \left(\frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2}\right) \varsigma^5 \\
 &\quad + \frac{4j}{9} \left(\frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2}\right)^2 \varsigma^6 + O(\varsigma^7)
 \end{aligned} \tag{A.13}$$

En considérant la permittivité du massif (*cf* les Refs. [92, 93]) pour des particules dans l'air, on montre que l'ordre 6 de cette expression conduit à une erreur relative sur

$|\mathbf{a}_1|$ inférieure à 10% jusque $|\varsigma| \sim 0.2$. Avec le même critère, l'ordre 3 est valable jusque $|\varsigma| \sim 0.1$. Ces vérifications ont été effectuées à la résonance.

En outre, ce développement permet de retrouver les expressions quasi-statiques données aux Eqs. (II.6). Le critère $|\varsigma| = 0.1$ est donc une indication intéressante qui permet d'estimer la limite d'influence des effets dynamiques intrinsèques et donc de la pertinence de la prise en compte des phénomènes associés dans les modèles.

A.10 Cumule des effets de taille

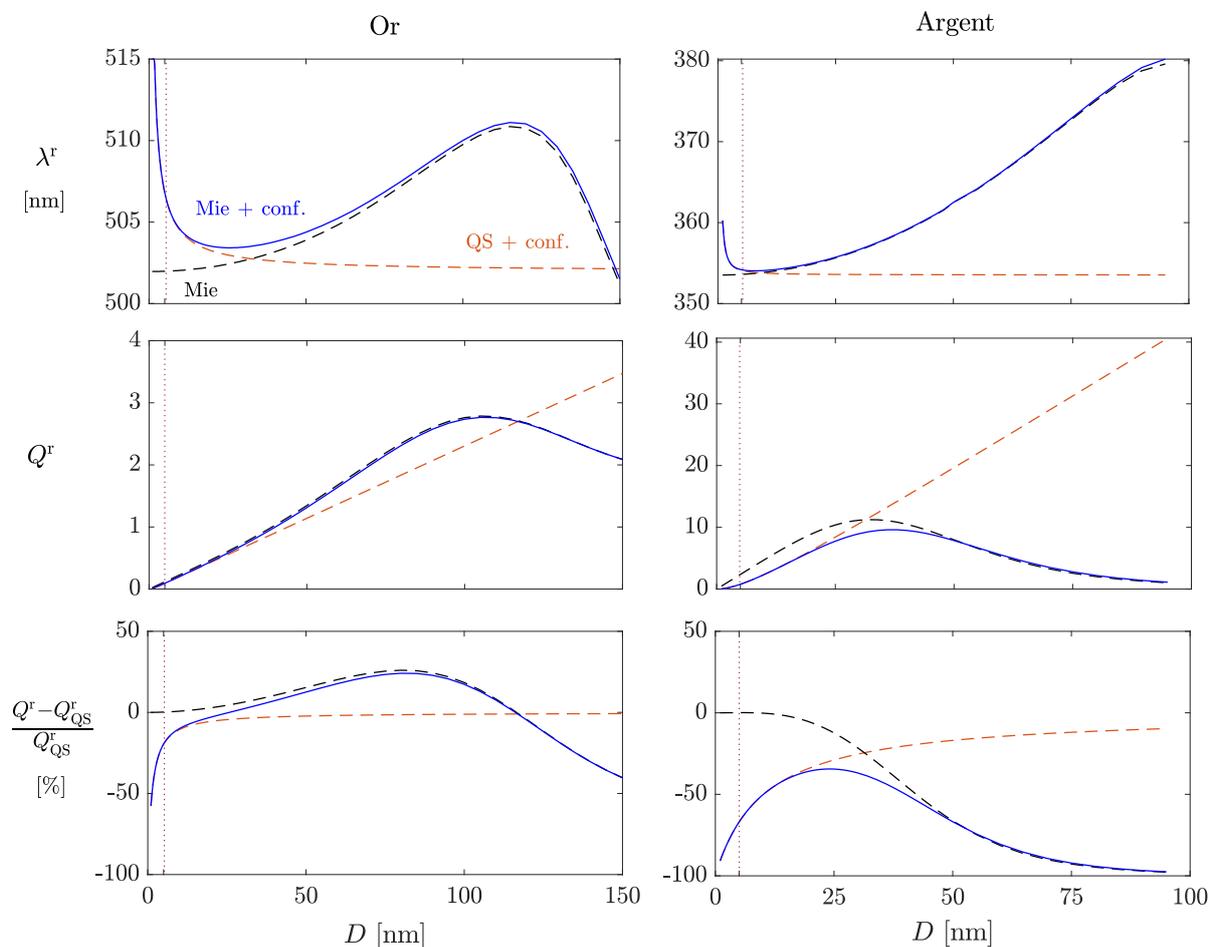


FIGURE A.4 – Récapitulatif sur l’influence des effets de taille sur le comportement optique d’une nanosphère isolée. La permittivité est décrite grâce au modèle de Drude étendu (Eqs. (I.13)) avec et sans confinement (Eq. (II.22)), basé sur les résultats expérimentaux pour la permittivité du massif fournis dans les Refs. [92, 93], $\epsilon_m = 1$ et $A = 0.7$. La méthode de calcul des sections efficaces par la théorie de Mie est expliquée en légende de la Fig. II.6. Les grandeurs étudiées sont présentées dans le texte ci-contre.

A.11 DDA et FDTD

La DDA a été développée dans les années 1970 [83] et a connu un franc succès tant et si bien que son développement est encore un sujet riche aujourd’hui [85]. Cette méthode consiste à modéliser le matériau par une collection de dipôles élémentaires. L’intérêt de cette méthode est d’éviter la résolution des équations de Maxwell en modélisant chacun des dipôles par sa polarisabilité (par exemple l’Eq. (II.2)). On calcule alors la réponse globale corrélée autocohérente de l’ensemble de dipôles. À l’heure actuelle, les simulations sont généralement effectuées grâce à DDSCAT, un code en accès libre présenté dans [84]

qui est régulièrement mis à jour. La principale contrainte de cette méthode est le poids du calcul : il augmente de façon quadratique avec le nombre de dipôles tandis que le nombre de dipôles augmente évidemment avec la taille du système et la complexité de sa forme.

La FDTD est présentée en détail dans [197]. Il s'agit d'une approche volumique basée sur la résolution des équations locales de Maxwell et qui repose sur la discrétisation d'un volume d'intérêt contenant l'objet et son environnement. Elle présente plusieurs intérêts : la possibilité d'étudier des matériaux aux permittivités complexes, inhomogènes et non linéaires ; la résolution en longueur d'onde permet de calculer directement des spectres entiers (contrairement aux deux autres méthodes). La flexibilité de paramétrisation des conditions d'excitation permet d'étudier des irradianations spécifiques (pulses, ondes sphériques). Le coût du calcul reste cependant considérable, notamment lorsque le nombre d'éléments diffusant à considérer augmente ou que le volume et la complexité de la géométrie augmentent.

A.12 Exemple simple de code via MNPBEM

```

1 %%          CALCUL DES SECTIONS EFFICACES
2 %-----
3 %-- Options generales du calcul -----
4     opt = bemoptions('sim','stat');      % simulation en quasi-statique
5
6 %-- Caracteristiques du systeme -----
7 % Permittivite des materiaux
8     eps_1 = epstable('gold.dat');        % metal   (or, via une table)
9     eps_2 = epsconst(1);                 % matrice (air, constante)
10
11 % Particule (ici une sphere)
12     D = 10;                             % diametre [nm]
13     N_f = 400;                           % nombre de facettes
14     interface = trisphere(N_f,D);        % choix maillage spherique
15     close = 1;                           % indique surface fermee
16     in = 1; out = 2;                     % materiau interieur/exterieur
17
18 % Objet rassemblant les caracteristiques du systeme :
19     systeme = comparticule({eps_1,eps_2},{interface},[in,out],close,opt);
20
21 %-- Caracteristiques d'irradiation -----
22     polarisation = [1,0,0];               % (0x)
23     direction = [0,1,0];                 % (0y)
24     lambda = 504;                       % longueur d'onde [nm]

```

```

25
26 % Objet rassemblant les caracteristiques de l'irradiation
27   irradi = planewave(polarisation,direction,opt);
28
29 %-- Simulation numerique (sections efficaces) -----
30 % Calculs intermediaires :
31   BEM = bemsolver(systeme,optn);           % initialisation du calculateur
32   Q_s = BEM \ irradi(systeme,lambda);      % calcul des charges de surface
33
34 % Calcul des sections efficaces :
35   C_dif = irradi.sca(Q_s)                  % diffusion [nm2]
36   C_abs = irradi.abs(Q_s)                 % absorption [nm2]
37   C_ext = irradi.ext(Q_s)                 % extinction [nm2]
38 %-----
39 SORTIES :      C_dif =      0.0064
40                C_abs =     16.1049
41                C_ext =     16.1113                time = 1.628 s

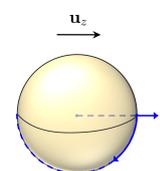
```

A.13 Simulation du potentiel induit à la surface de la particule

L'étude de la précision des calculs du champ et du potentiel est légèrement plus lourde étant donné la dépendance spatiale supplémentaire. Nous notons (r, θ, ϕ) les coordonnées sphériques définies à partir du centre de la particule. Le champ est appliqué selon \mathbf{u}_z et θ est l'angle polaire par rapport à l'axe z . Puisque les résultats que nous avons obtenus sont globalement positifs, nous illustrerons et discuterons seulement le cas du potentiel et uniquement à la résonance. De plus, le potentiel est à valeur complexe. Mais, puisque les comportements des parties réelle et imaginaire sont semblables, nous ne discuterons que de la partie réelle que nous appellerons abusivement « potentiel induit », soit $V_{\text{ind}} \equiv \text{Re}(V_{\text{ind}})$, ici. À nouveau nous comparons l'analytique dans l'approche quasi statique (Eq. (II.11b)) et le numérique avec l'option « stat ».

Pour discuter l'évolution du potentiel à la surface de la particule, nous allons étudier deux dépendances :

- la dépendance radiale, $V_{\text{ind}}(r)$, calculée le long de la direction de polarisation ($\theta = 0$ et $\phi = 0$ pour une polarisation selon z).
- la dépendance angulaire, $V_{\text{ind}}(\theta)$, calculée à la surface de la particule et dans le plan d'onde ($r = D/2$ et $\phi = 0$).



La dépendance radiale est présentée Fig. A.5 (à gauche) pour une particule d'argent de 10 nm de diamètre dans l'air. Les simulations sont effectuées avec $N_v = 60$. Bien que le maillage soit un peu grossier, qualitativement, les tendances décrites par les deux approches sont similaires. Entre 0 et $D/2$, le potentiel augmente linéairement ; puis pour $r > D/2$ on observe une décroissance hyperbolique caractéristique du potentiel induit par un dipôle (cf [110]-(p.23)).

Quantitativement, l'adéquation est relativement bonne, l'écart relatif maximal entre le numérique et l'analytique n'excède pas 10%. On constate que c'est au voisinage de la surface que l'écart est le plus important ($D/2 = 5$ nm).

Sur la même figure, à droite, nous présentons l'influence du nombre de facettes sur l'écart entre analytique et numérique. Cette figure présente l'erreur relative *maximale* commise pour tous les points de calcul dans l'intervalle $D/2 \pm 1$ nm. De façon étonnante, on constate qu'il n'y a pas de convergence lorsque N_v augmente.

Sur la Fig. A.6, on s'intéresse à la dépendance angulaire du potentiel à la surface de la particule, soit $r = D/2$. On fixe également $\phi = 0$. Cela revient à parcourir une colatitude à la surface de la particule et, puisque le champ est polarisé selon z et dirigé selon x , ce chemin est parcouru dans le plan d'onde. À gauche, $N_v = 60$, à droite $N_v = 576$.

Dans les deux cas, on constate que les tendances globales des modèles analytique et numérique sont similaires : pour $\theta = 0$ (direction de polarisation, \mathbf{u}_z) le potentiel est maximal, il s'annule pour $\theta = \pi/2$ (direction $\perp \mathbf{u}_z$). Cependant, pour l'approche numérique, il y a clairement un comportement non physique (« bruit ») au voisinage de certaines directions, c'est-à-dire en certains points de la surface. Sur la deuxième ligne, on présente l'erreur relative commise en chaque point. Quel que soit le nombre de facettes (gauche 60

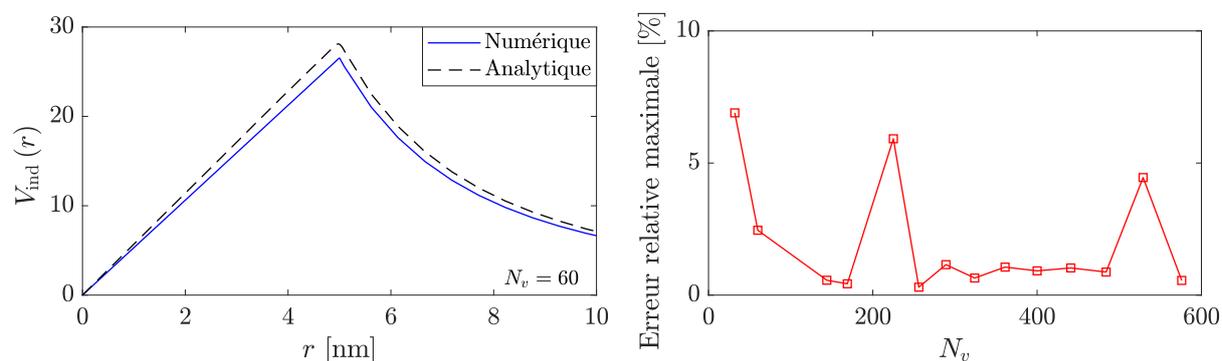


FIGURE A.5 – Comparaison entre calculs analytique et numérique de l'évolution radiale du potentiel. À gauche, dépendance radiale pour $\theta = \phi = 0$, $N_v = 60$. À droite, évolution de l'erreur relative maximale commise pour $D/2 - 1$ nm $\leq r \leq D/2 + 1$ nm, en fonction du nombre de facettes N_v . Particules d'argent, $D = 10$ nm, la permittivité du métal est modélisée à l'aide du modèle de Drude étendu Eq. (I.13) sans confinement et $\varepsilon_m = 1$. Les calculs analytiques et numériques sont effectués en quasi-statique, à la résonance $\lambda = \lambda^f = 354$ nm.

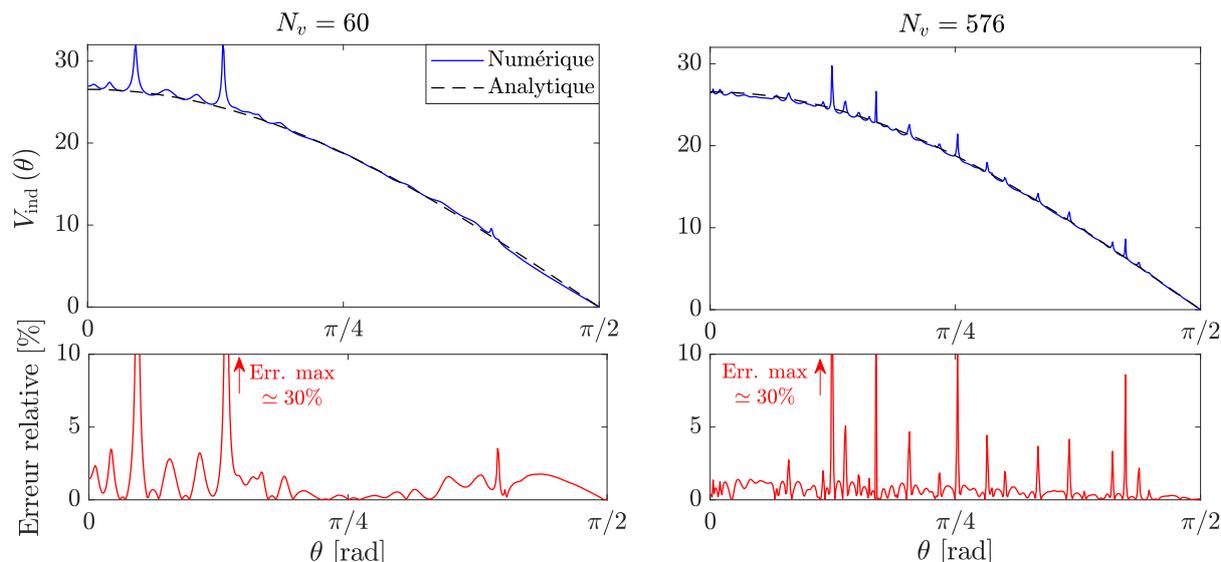


FIGURE A.6 – Comparaison entre simulations analytique et numérique de l'évolution angulaire du potentiel, à gauche pour $N_v = 60$ et à droite pour $N_v = 576$. Sur la première ligne : évolution du potentiel à la surface de la particule, $r = D/2$ et $\phi = 0$, $N_v = 400$. Sur la deuxième ligne : erreurs relatives associées aux figures du dessus (les flèches rouges indiquent que l'erreur maximale est hors cadre). Les détails de modélisation sont donnés en légende Fig. A.5 ci-dessus.

et droite 576), cette erreur dépasse régulièrement 5% et atteint parfois 30% (hors cadre, comme indiqué par les flèches rouges). Si le nombre de facettes a bien une influence sur la distribution des erreurs, on voit ici que l'augmentation du nombre de facettes ne permet pas de résoudre la problématique rencontrée au voisinage de la surface.

Origine des erreurs Dans les deux cas (dépendances radiale et angulaire), les erreurs observées ont une origine commune : la modélisation de la surface.

Premièrement, selon le maillage choisi et la direction radiale ou la colatitude considérée, il arrive que le maillage de surface (mailles planes) soit localement éloigné de la sphère à laquelle le calcul analytique se réfère ($r = D/2$). Pour donner une illustration, sur la Fig. A.7 (à gauche), nous avons superposé les modélisations analytique et numérique de l'interface métal/matrice. On constate que le maillage (rouge et beige) est principalement situé à l'intérieur de la sphère (bleu).

Deuxièmement, sous MNPBEM, la densité de charge surfacique associée à une facette est ramenée en un point situé au centre de la facette, c'est ce qu'illustrent les Figs. A.7, au centre et à droite. A noter que l'ampleur de la charge associée à un point est proportionnelle à l'aire géométrique de la facette. Les interactions entre les facettes sont ensuite modélisées grâce aux fonctions de Green dont les pôles sont les centres des facettes [63]. On comprend ainsi que lorsque le point où l'on souhaite évaluer le potentiel est proche

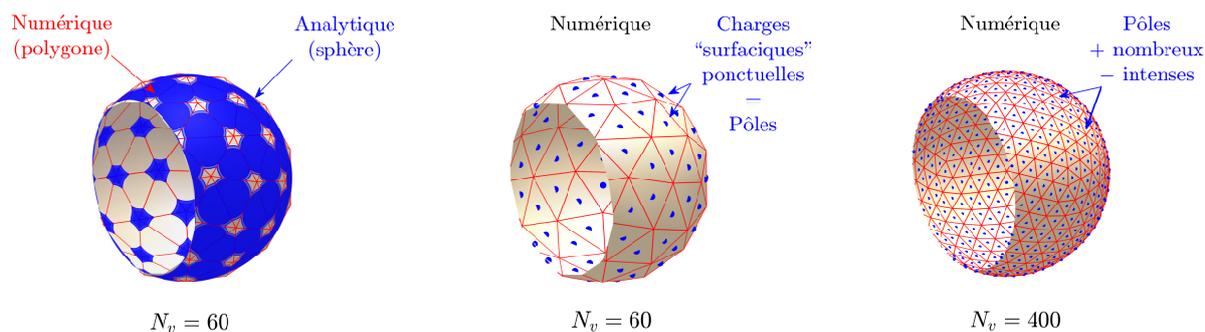


FIGURE A.7 – Origine des écarts de modélisation du potentiel induit à la surface entre les approches analytique et numérique. A gauche : écart local entre le calcul en $r = D/2$ (sphère) et la position du maillage numérique (polygone). Au centre et à droite : modélisation numérique des charges de surface ramenées en un ensemble fini de points situés aux barycentres des facettes.

d'un centre de facette, la densité de charge est localement très intense. Il en résulte une augmentation factice du potentiel induit. On a alors plusieurs effets en compétition :

- Lorsque le maillage est grossier (au centre), les facettes sont plus grandes, la densité de charges associée à chaque point est élevée. Cela explique d'une part la largeur des « pics d'erreur » observés en Fig. A.6, à gauche. En revanche, puisqu'il y a un nombre plus faible de pôles de charge, le nombre de pics d'erreur est plus faible.
- Lorsque le maillage est fin (à droite), les facettes sont plus petites et la densité de charge associée à chaque point est plus faible. Cela explique les pics d'erreur plus étroits que l'on observe. De ce point de vue, on devrait également observer des pics d'erreur d'amplitude plus faible. Cependant, puisque les pôles sont plus nombreux, statistiquement, la direction choisie passe plus près des singularités. Cela conduit finalement à des erreurs relatives maximales identiques (de l'ordre de 30%).

En pratique, cette problématique est difficilement contrôlable, en tout cas, elle ne l'est pas par le choix d'un maillage particulièrement fin. Nous souhaitons contrôler au maximum le potentiel numérique dans le cas d'une particule isolée. C'est notre système de référence, il sera largement complexifié par la suite et les approximations inévitables seront effectuées plus tard. Nous avons donc cherché à améliorer la description numérique.

Solution proposée Nous proposons de calculer une moyenne en effectuant plusieurs simulations qui ne diffèrent que par l'orientation précise du maillage polygonal par rapport au champ incident. Concrètement, on choisit un maillage et on lui fait subir des rotations sur lui-même de quelques degrés entre chaque simulation. Les résultats obtenus par cette méthode sont présentés sur la Fig. A.8.

Ici, on considère les mêmes critères d'erreur que pour les Figs. A.5 et A.6, mais cette fois on calcule une moyenne du potentiel pour 5, 20 et 100 rotations de maillage. Cette

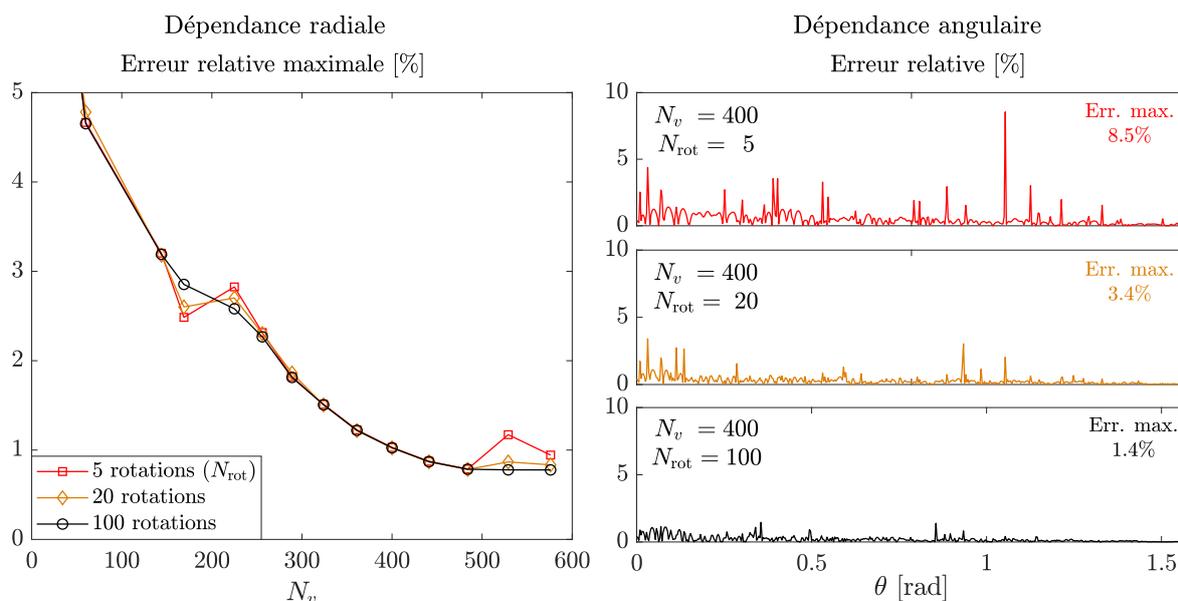


FIGURE A.8 – Correction des erreurs de surface par rotation du maillage : écart entre les calculs analytique et numérique du potentiel induit. À gauche et à droite, les détails du calcul sont identiques à ceux des Fig. A.5 et Fig. A.6, respectivement.

Remarque : la comparaison entre les figures de gauche et de droite n'est pas directe, même à N_v fixé. À gauche, la direction est fixée ($\phi = \theta = 0$), statistiquement, cela autorise des erreurs plus faibles.

démarche n'est pas la plus élégante qui soit et le coût calculatoire est élevé ; on constate néanmoins qu'elle fonctionne. Nous obtenons ainsi (à gauche) une convergence lorsque N_v augmente et (à droite) une réduction conséquente des erreurs à la surface : $< 8.5\%$ pour $N_{\text{rot}} = 5$ et $< 1.4\%$ pour $N_{\text{rot}} = 100$.

L'étude exhaustive ne sera pas rapportée ici. Un rapport est disponible par ailleurs, nous avons confirmé, que les erreurs relatives maximales apparaissent à la surface et que cette méthode fonctionne en tout point \mathbf{r} . De plus, ces résultats et cette méthode de correction restent valables en mode dynamique, indépendamment du matériau (or ou argent) et de la matrice (diélectrique de permittivité réelle).

A.14 Étude de convergence de la simulation numérique d'un dimère (MNPBEM)

Nous souhaitons étudier l'influence du couplage entre deux nanosphères sur la section efficace de l'une ou l'autre et sur les champ et potentiel induits. Au préalable, nous avons étudié l'influence du maillage sur les grandeurs simulées. Nous donnons ici les grandes lignes de cette étude.

Intéressons-nous au pire des cas : une faible distance interparticule, puisque le couplage attendu est plus important. Sur la Fig A.9, nous étudions à nouveau le pic en absorption (position et amplitude de la LSPR) en fonction du nombre de facettes par particule. Les deux particules sont modélisées à l'identique, d'où $N_v^{\text{tot}} = 2N_v$ ici. Nous considérons ici des dimères d'or et d'argent, de 5 nm de diamètre et avec une distance interparticule $d = 1$ nm. Le champ est polarisé selon l'axe interparticule (*cf* schéma).

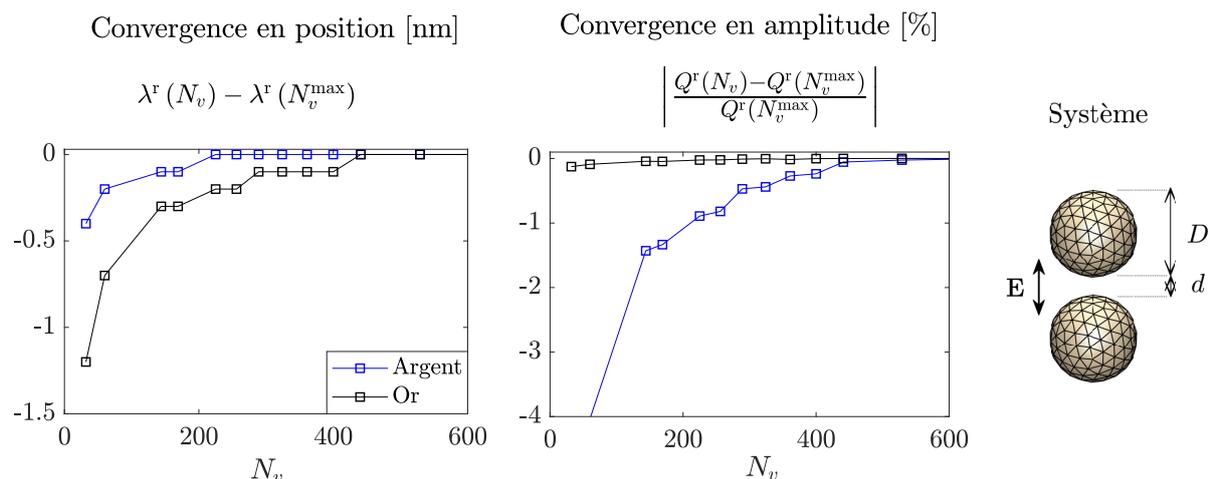


FIGURE A.9 – Convergence des simulations numériques de la section efficace d'un dimère en fonction du nombre de facettes. En ordonnée, on retrouve le nombre de facettes (pour chaque particule). A gauche, le décalage absolu en longueur d'onde vis-à-vis du maillage le plus fin ($N_v^{\max} = 1444$). Au centre, le décalage relatif en amplitude vis-à-vis du maillage le plus fin. A droite, un schéma du système. Ici, $D = 5$ nm, $d = 1$ nm, $\varepsilon_m = 1$, polarisation parallèle.

En ce qui concerne la position de la LSPR (à gauche), elle est globalement bien décrite quelque soit N_v (convergence meilleure que 1.5 nm) pour les deux matériaux.

Pour l'amplitude (à droite) : elle également bien décrite pour l'or quel que soit N_v (convergence meilleure que 0.2%). Pour l'argent cependant, on constate qu'il est préférable de considérer $N_v > 200$ contrairement au cas isolé ou 60 facettes pouvaient suffire (*cf* Tab II.1). Les particules d'argent étaient attendues comme étant les plus problématiques étant donné une amplitude de LSPR quatre fois plus importante que celle de particules d'or.

Ainsi, de même qu'il était nécessaire d'augmenter la finesse du maillage pour modéliser le champ proche, cette nouvelle contrainte s'explique par l'importance de la répartition des charges surfaciques à proximité du gap interparticule. Les simulations pour le dimère seront effectuées en considérant $N_v = 400$.

A.15 Influence de la polarisation sur la réponse optique d'un dimère

Deux cas particuliers intéressants permettent de résumer le comportement global du système.

En notant \mathbf{d} la direction de l'axe passant par le centre des deux particules, on a :

- la polarisation transverse pour $\mathbf{d} \perp \mathbf{E}$,
- la polarisation parallèle pour $\mathbf{d} \parallel \mathbf{E}$.

Les simulations précédentes étaient effectuées en polarisation parallèle. La première ligne de la Fig A.10 illustre l'influence de la polarisation.

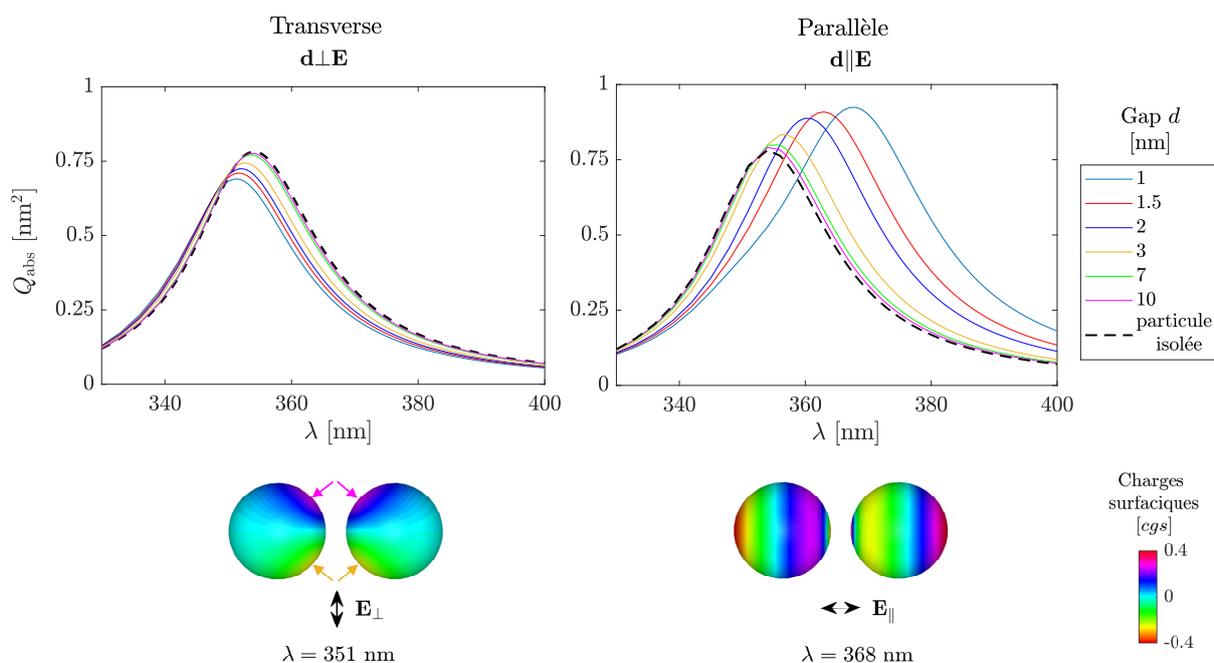


FIGURE A.10 – Influence de la polarisation sur le comportement d'un dimère. (1^{ère} ligne) spectres d'absorption de nanoparticules d'argent, $D = 5$ nm. (2nde ligne) illustration des répartitions des charges de surface à la résonance pour $d = 1$ nm.

Les efficacités d'absorption en polarisation parallèle (à gauche) et transverse (à droite) sont calculées pour des particules d'argent dans l'air. On constate des comportements très différents.

En polarisation parallèle, on retrouve le décalage vers le rouge et l'augmentation de l'amplitude décrits précédemment.

En polarisation transverse, on observe un léger décalage vers le bleu, le mode global se durcit.³ Ce comportement est accompagné d'une diminution de l'amplitude de la résonance. Dans cette configuration, l'accumulation de charges a lieu dans une direction perpendiculaire à l'axe du dimère et les pôles de charges sont relativement éloignés les uns des autres. Ceci explique la plus faible influence de la distance interparticule.

À ce sujet, la deuxième ligne de la Fig A.10 présente la répartition des charges surfaciques suivant la polarisation. Dans le cas transverse, on constate que les deux modes interagissent. On observe la déformation de deux distributions de charges de type dipolaire, les pôles de charges se rapprochent l'un de l'autre (les flèches mauves et oranges).

D'autre part, l'échelle de couleurs étant la même pour les deux représentations, on constate que l'amplitude maximale de la densité de charge est plus élevée pour une polarisation transverse, avec un maximum atteint au niveau du gap. Dans le cas longitudinal, les deux excitations se renforcent. Cela aura une conséquence majeure sur l'évolution du champ et du potentiel induit que nous allons discuter pour clôturer ce chapitre.

A.16 Extension du modèle de Maxwell Garnett : effet de forme

L'expression analytique générale de \mathcal{L} introduit à l'Eq III.7 est en fait une intégrale de surface liée à la géométrie des éléments diffusants. Pour une particule de volume \mathcal{V} , de frontière Σ entourant \mathcal{V} , ses éléments de matrice s'écrivent :

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta} = \frac{1}{4\pi} \iint_{\Sigma} dS \frac{\mathbf{u}_R^\alpha(\mathbf{r}') \mathbf{u}_\eta^\beta(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^2} \quad (\text{A.14})$$

où $\mathbf{u}_R(\mathbf{r}')$ et $\mathbf{u}_\eta(\mathbf{r}')$ sont les vecteurs unitaires respectivement dans les directions de $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$ et de la normale à Σ au point \mathbf{r}' .

Par exemple, pour un ellipsoïde d'axe principal selon z , et d'axes secondaires x et y , nous savons que \mathcal{L} est diagonale dans la base cartésienne. Ses composantes vérifient :

$$\mathcal{L}_{xx} + \mathcal{L}_{yy} + \mathcal{L}_{zz} = 1. \quad (\text{A.15})$$

De plus, avec a , b et c les demi-axes de l'ellipsoïde, \mathcal{L}_{xx} s'écrit :

$$\mathcal{L}_{xx} = \frac{abc}{2} \int_0^{+\infty} \frac{ds}{(s+a^2) \sqrt{(s+a^2)(s+b^2)(s+c^2)}}. \quad (\text{A.16})$$

3. Une analogie avec la mécanique est le cas du ressort équivalent associé à deux ressorts identiques montés en parallèle. Comme la constante de raideur du ressort équivalent est l'inverse de la somme des inverses des deux constantes, la fréquence de résonance équivalente augmente.

\mathcal{L}_{yy} et \mathcal{L}_{zz} ont des expressions similaires. On dispose également d'une expression pour la polarisabilité dans un tel cas. Dans chaque direction, indexée sur i , elle s'écrit :

$$\alpha_i = v \frac{\varepsilon_m (\varepsilon - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m + \mathcal{L}_i (\varepsilon - \varepsilon_m)} \quad (\text{A.17})$$

avec $v = \frac{4}{3}\pi abc$, le volume de l'ellipsoïde. Par l'intermédiaire de l'Eq III.13, il est ainsi possible de sortir du cas spécifique de la sphère.

Nous disposons également de formules analytiques dans le cas d'un cylindre et de ses cas limites (disque et fil), ou encore de formules semi-analytiques dans le cas plus "exotique" d'une assemblée de nanocubes.

A.17 Extension du modèle de Maxwell Garnett : dispersion en taille

Historiquement, c'est W.T. Doyle qui a proposé de tenir compte d'une distribution en taille. Une approche similaire est proposée par Amendola et Meneghetti en 2009 qui ont proposé d'intégrer une distribution en taille au modèle de Mie-Gant (ainsi qu'une distribution en forme dans le cas de sphéroïdes). Les résultats de simulations de sections efficaces d'extinction proposés par ces auteurs sont assez concluants [168]. Cependant, certaines critiques [165] expliquent que le nombre de paramètres ajustables et le manque de précisions des mesures des sections efficaces nous empêchent d'assurer la fiabilité théorique du modèle proposé. Par ailleurs, ce formalisme (Mie-Gant) ne s'applique qu'à une assemblée très diluée puisque les nanoparticules sont supposées isolées.

En 2014, Battie et ses collaborateurs ont repris ce travail avec l'idée originale de Doyle et proposent un développement détaillé dans la Ref. [165]. Une distribution en taille est introduite directement dans le modèle MMG, en intégrant l'expression de la polarisabilité donnée par la théorie de Mie sur le diamètre des nanoparticules.

En notant \mathbf{g} la fonction de distribution en taille des nanoparticules, le modèle connu sous les noms de Mie-Maxwell Garnett *Étendu* ou *Modifié* (MMMGM) s'écrit :

$$\frac{\varepsilon_{\text{MMMGM}}(\mathbf{g}, \omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_{\text{MMMGM}}(\mathbf{g}, \omega) + \varepsilon_m} = \varepsilon_m \phi_v \left(\frac{2}{\bar{D}} \right)^3 \int_0^{\infty} dD \mathbf{g}(D) \alpha_{\text{Mie}}(D, \omega). \quad (\text{A.18})$$

Une distribution en loi log-normale semble la mieux adaptée pour décrire la dispersion en taille d'assemblées colloïdales étudiées par plusieurs groupes [123, 163, 165, 169]. La densité de probabilité associée à la loi log-normale (μ, σ) de moyenne \bar{D} et d'écart type Δ_D est définie comme suit :

$$\mathbf{g}(D) \equiv \frac{\exp \left[-\frac{[\mu - \ln(D/\bar{D})]^2}{2\sigma} \right]}{\sqrt{2\pi}\sigma^2 (D/\bar{D})} \quad (\text{A.19})$$

avec

$$\mu = \ln \left[\frac{\bar{D}^2}{\sqrt{\Delta_D^2 + \bar{D}^2}} \right] \quad \text{et} \quad \sigma = \sqrt{\ln \left[1 + \left(\frac{\Delta_D}{\bar{D}} \right)^2 \right]} \quad (\text{A.20})$$

Cette distribution peut être utile pour décrire la dispersion en taille d'une assemblée

Cependant, qu'appliquées au modèle MMMG, il a été démontré que les distributions normale et log-normale aboutissent à des prédictions similaires [165]. Finalement, cela nous laisse envisager le fait que les paramètres prépondérants sont seulement le diamètre moyen et l'écart-type et non la forme précise de la distribution. En conséquence, l'intégration d'une loi log-normale semble donc compliquer inutilement les calculs. En effet, puisque la loi log-normale est à convergence lente, Battie *et al* indiquent qu'il est nécessaire de tronquer la distribution aux grandes tailles [165], il est donc nécessaire d'effectuer une renormalisation de la distribution tronquée et cela alourdi le calcul.

En outre, de la même façon que précédemment, il est possible d'une part d'utiliser un développement à l'ordre 1 de α_{Mie} et d'autre part d'introduire à la main les effets de confinement. On obtient le modèle MMMG avec confinement que nous appellerons ici MMMG_c.

Pour de faibles concentrations (ϕ_v de l'ordre de 1%), Battie *et al* ont également montré que ce modèle permet de retrouver des résultats expérimentaux dans le cas de nanosphères d'or dispersées dans l'eau [165], $\bar{D} = 10$ et 30 nm.⁴

A noter que ces auteurs fournissent une interprétation intéressante de leurs résultats sur le plan théorique. Pour de petites nanoparticules, pour lesquelles les effets dynamiques intrinsèques sont négligeables, on constate en pratique que si la distribution en taille est étroite, le comportement peut être modélisé directement grâce à l'Eq. (III.15a) (ie *sans* distribution de taille). Il suffit pour cela d'introduire une augmentation effective de la fraction volumique de métal $\phi_v \rightarrow \phi_{v,\text{eff}}$. En approchant l'intégrale au numérateur de l'Eq. (A.18), on démontre en effet que cette augmentation s'écrit :

$$\phi_{v,\text{eff}} = \phi_v \left(\frac{2}{\bar{D}} \right)^3 \int_0^\infty dD \mathbf{g}(D) D^3 > \phi_v. \quad (\text{A.21})$$

4. Malheureusement, les diamètres moyens sont supérieurs à 8 nm, limite à partir de laquelle nous prédisons que le développement de a_1 n'est plus valable. Ces résultats ne permettent donc pas de nourrir ou d'illustrer la discussion à ce sujet.

En d'autres termes, au premier ordre, l'implication d'une hétérogénéité en taille est équivalente à une augmentation de la fraction volumique de métal.

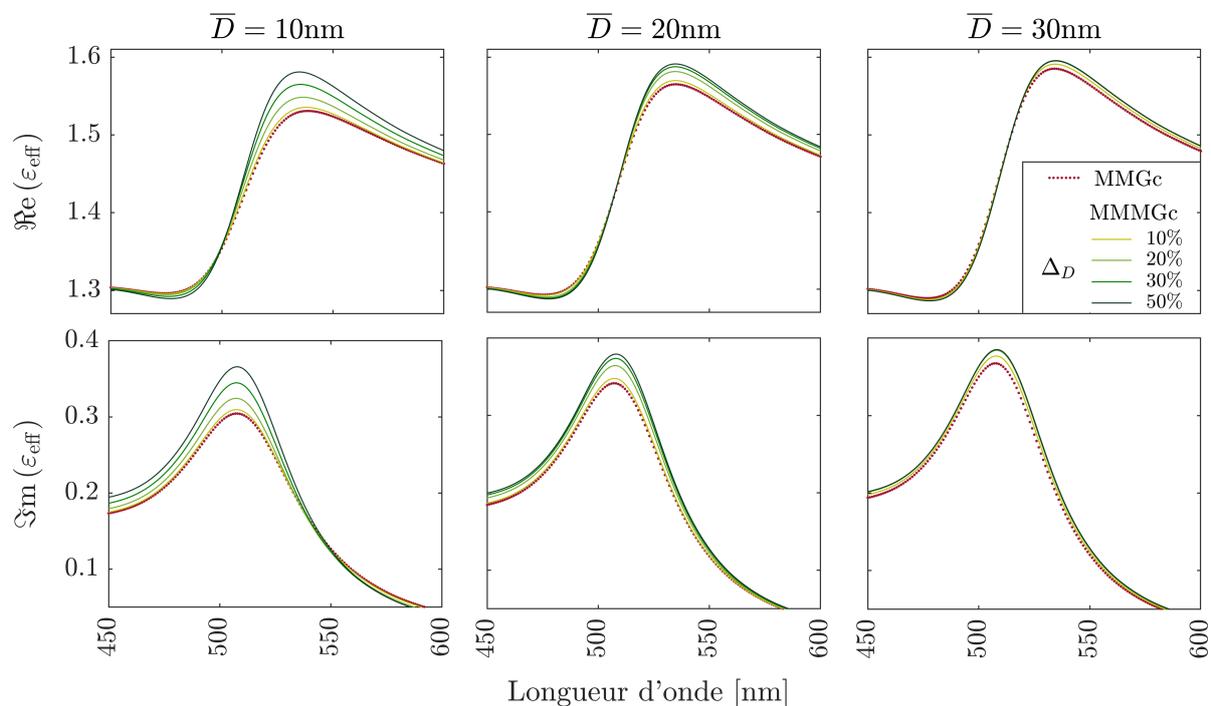


FIGURE A.11 – Parties réelle (1re ligne) et imaginaire (2e ligne) de la permittivité effective d'assemblées de nanoparticules d'or, pour différents diamètres moyens. Les permittivités sont modélisées via les modèles MMGc (pointillés rouges) et MMMGc (courbes vertes) pour différentes distributions en taille de particules. Les courbes sont d'autant plus foncées que l'écart-type Δ_D [exprimé en % de \bar{D}] est important. La permittivité de l'or est décrite grâce au modèle de Drude étendu (Eqs I.13) avec confinement (Eq II.22), basé sur les données expérimentales de [92], $\phi_v = 10\%$ et $\varepsilon_m = 1$.

Afin de se donner une idée de l'influence de la dispersion en taille, la Fig. A.11 présente les résultats de simulations dans le cas de nanoparticules d'or.

Quel que soit le diamètre moyen \bar{D} de l'assemblée, on constate qu'une augmentation de l'écart-type (*ie* de la dispersion) engendre un élargissement et une augmentation de l'intensité du pic de résonance plasmon. On constate également que pour un écart-type Δ_D inférieurs à 10% du diamètre moyen, les écarts entre les modèles MMGc et MMMGc ne sont pas significatifs. D'autre part, ces résultats indiquent qu'à partir d'un diamètre moyen d'une trentaine de nanomètres les effets de la dispersion s'amenuisent.

En ce qui concerne l'énergie du plasmon effectif, ces simulations complètent celles de la Ref. [165] où la gamme de taille étudiée est $\leq 20\text{nm}$. En effet, on sait que le modèle MMMGc pour de petites nanoparticules ($D \leq 10\text{nm}$), prédit qu'une augmentation de la dispersion induit un décalage vers le bleu; on sait également que pour une gamme de taille intermédiaire, il prédit un léger décalage vers le rouge, on voit ici (à droite) que

pour de plus grosses nanoparticules, l'effet de la dispersion s'inverse à nouveau induisant un léger décalage vers le bleu.

Pour plus de détails, nous renvoyons à nouveau à l'étude de Battie *et al* [165] qui propose une étude minutieuse de ce sujet dans la gamme de taille 5-20nm. Nous achevons ici la présentation des différentes méthodes permettant d'injecter les paramètres de forme et de taille des particules dans le formalisme de Maxwell-Garnett.

A.18 Paramètre structural d'interaction ζ

Les valeurs de ζ en fonction de ϕ_v calculées par Torquato et col. pour différentes organisations spatiales sont rapportées dans le Tab. A.2.

| Fraction vol. | Organisation spatiale | | | | |
|---------------|-----------------------|--------|--------|-------------------------|-------------------------|
| ϕ_v | CS | CC | CFC | Aléat. sans coalescence | Aléat. avec coalescence |
| 10% | 0.0003 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0205 | 0.0564 |
| 20% | 0.0050 | 0.0007 | 0.0004 | 0.0398 | 0.1135 |
| 30% | 0.0220 | 0.0031 | 0.0021 | 0.0587 | 0.1712 |
| 40% | 0.0678 | 0.0107 | 0.0078 | 0.0836 | 0.2298 |
| 50% | 0.1738 | 0.0307 | 0.0232 | 0.1407 | 0.2897 |
| 60% | | 0.0796 | 0.0619 | 0.3277 | 0.3511 |
| 65% | | 0.1261 | | | |
| 70% | | | 0.1596 | | 0.4149 |
| 71% | | | 0.1756 | | |
| 80% | | | | | 0.4826 |
| 90% | | | | | 0.5584 |

TABLEAU A.2 – Valeurs tabulées pour le paramètre d'interaction organisationnel ζ d'après la Ref. [66]. « Aléat. » signifie « aléatoire » et « coal. » signifie « coalescence ».

A.19 Simplification de l'équation de Schrödinger en stationnaire

On suppose que les dépendances spatiale φ et temporelle X sont indépendantes, Eq IV.3. L'Eq IV.2 est alors découplée :

$$\frac{j\hbar}{X(t)} \frac{\partial}{\partial t} X(t) = \frac{1}{\varphi(\mathbf{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E, \quad (\text{A.22})$$

où E est homogène à une énergie et est nécessairement constante. On déduit directement une expression pour la partie temporelle

$$X(t) = X_0 e^{-j\frac{E}{\hbar}t}, \quad (\text{A.23})$$

où X_0 est une constante de normalisation, et une équation aux dérivées partielles pour la partie spatiale :

$$\mathcal{H}_0 \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}). \quad (\text{A.24})$$

A.20 Simplification de l'équation de Schrödinger pour un potentiel central

On peut découpler la dépendance spatiale d'une fonction d'onde grâce à l'Eq. (IV.5), ce qui permet de simplifier l'Eq. (A.22). En effet, d'une part, en Notant P_l^m le polynôme associé de Legendre, elle s'écrit :

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) \exp(jm\phi) & \text{si } m \geq 0, \\ (-1)^m Y_{l(-m)} & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{A.25})$$

D'autre part, les symétries impliquent que $\mathbf{L}^2 \varphi(\mathbf{r}) = l(l+1)\hbar^2 \varphi(\mathbf{r})$, où \mathbf{L}^2 est l'opérateur moment cinétique Réf [210]. En utilisant à l'Eq (IV.5), on obtient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right) + l(l+1) \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r). \quad (\text{A.26})$$

La partie radiale dépend donc de l et sera notée R_l . De façon plus compacte :

$$\left[\frac{1}{r} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right) - l(l+1) \frac{1}{r^2} + k^2(r) \right] R_l(r) = 0, \quad (\text{A.27})$$

où k est homogène à un nombre d'onde, défini par :

$$k^2(r) \equiv \frac{2m_e}{\hbar^2} [E - V(r)]. \quad (\text{A.28})$$

Cette formulation ne présente donc plus qu'une dépendance en r .

A.21 Equation de Bessel

Le modèle du jellium (Eq IV.8) permet de simplifier l'Eq (A.27). En cherchant à décrire les états liés, tels que $E < 0$ et $(-V_0) + E < 0$, on réécrit donc l'expression de k , l'Eq (A.28) :

$$k \equiv \begin{cases} \alpha = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - V_0)} & \text{si } r \leq \frac{D}{2} \\ \kappa = \sqrt{-\frac{2m_e}{\hbar^2} E} & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{A.29})$$

où α et κ sont indépendants de r . Ils sont associés aux nombres d'onde à l'intérieur et à l'extérieur de la particule respectivement. L'Eq A.27 devient :

$$\left[\frac{1}{r} \left(\frac{d^2}{dr^2} r \right) - l(l+1) \frac{1}{r^2} + k^2 \right] R_l(r) = 0 \quad (\text{A.30})$$

où la dépendance en r est maintenant explicite.

Le changement de variable $[\rho \rightarrow kr ; \Theta_l \rightarrow \sqrt{kr} R_l(r)]$ conduit à l'équation de Bessel :

$$\left\{ \rho^2 \frac{d^2}{d\rho^2} + \rho \frac{d}{d\rho} + \left[\rho^2 + \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \right\} \Theta_l(\rho) = 0, \quad (\text{A.31})$$

dont les solutions analytiques sont connues. On montre que les solutions sont des combinaisons linéaires des fonctions Bessel sphériques et en choisissant des solutions qui ne divergent ni en $r = 0$ ni en $+\infty$, on obtient l'Eq (IV.9).

A.22 Harmoniques sphériques

En notant P_l^m le polynôme associé de Legendre, l'harmonique sphérique l, m s'écrit :

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) \exp(jm\phi) & \text{si } m \geq 0 \\ (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \phi) & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{A.32})$$

A.23 Coefficients de raccordement des parties radiales

Les coefficients de raccordement permettant de définir les dépendances radiales des fonctions d'onde s'écrivent :

$$A_l = \frac{1}{\sqrt{C_{l,1} + C_{l,2}C_{l,3}}} \quad \text{et} \quad B_l = \frac{C_{l,4}}{\sqrt{C_{l,1} + C_{l,2}C_{l,3}}}, \quad (\text{A.33})$$

avec

$$C_{l,1} = \int_0^{D/2} r [j_{l+1/2}(r\alpha_l)]^2 dr, \quad C_{l,2} = \left[j_{l+1/2}\left(\frac{D}{2}\alpha_l\right) \right]^2, \quad (\text{A.34})$$

$$C_{l,3} = \int_{D/2}^{+\infty} r \left[\frac{y_{l+1/2}(r\kappa_l)}{y_{l+1/2}\left(\frac{D}{2}\kappa_l\right)} \right]^2 dr, \quad C_{l,4} = \frac{j_{l+1/2}\left(\frac{D}{2}\alpha_l\right)}{y_{l+1/2}\left(\frac{D}{2}\kappa_l\right)}. \quad (\text{A.35})$$

Les nombres d'onde à l'intérieur et à l'extérieur de la particule, respectivement, α_l et κ_l , sont définis aux Eqs. IV.11. Les fonctions j_l et y_l , sont les fonctions de Bessel sphériques définies dans l'Annexe A.8.

A.24 Formalisme de la matrice densité et décomposition des états perturbé

Sur la base de l'équation de Liouville Eq (IV.62), Govorov *et al* ont appliqué la théorie des perturbations à l'ordre 1 et montrent que l'évolution de la densité électronique à l'instant t s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) = & \sum_n N_n(t) |\varphi_n(\mathbf{r})|^2 \\ & + \sum_n \sum_{m \neq n} \rho_{mn}(t) \varphi_n^*(\mathbf{r}) \varphi_m(\mathbf{r}) + \rho_{nm}(t) \varphi_n(\mathbf{r}) \varphi_m^*(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

Dans cette expression, à droite, deux termes apparaissent. (1) une décomposition sur la base des états propres du fondamental identique à celle que nous obtenons, (2) un terme additionnel caractéristique du régime transitoire, le groupe fourni une expression des $\rho_{mn}(t)$ et montre qu'ils sont de moyenne temporelle nulle [53]. En régime stationnaire (irradiation continue), on peut donc considérer que :

$$\rho(\mathbf{r}, t) \simeq \sum_n N_n(t) |\varphi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A.37})$$

Ce calcul permet de soutenir l'hypothèse selon laquelle, en première approximation, l'évolution au cours du temps du système faiblement perturbé se développe sur la base des états propres préexistants (définis au fondamental).

A.25 Formalisme de la matrice densité et décomposition des états perturbé

Sur la base de l'Equation de Liouville Eq (IV.62), Govorov *et al* ont appliqué la théorie des perturbations à l'ordre 1 et montrent que l'évolution de la densité électronique à t s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) = & \sum_n N_n(t) |\varphi_n(\mathbf{r})|^2 \\ & + \sum_n \sum_{m \neq n} \rho_{mn}(t) \varphi_n^*(\mathbf{r}) \varphi_m(\mathbf{r}) + \rho_{nm}(t) \varphi_n(\mathbf{r}) \varphi_m^*(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

Dans cette expression, à droite, deux termes apparaissent. (1) une décomposition sur la base des états propres du fondamental identique à celle que nous obtenons, (2) un terme additionnel caractéristique du régime transitoire, le groupe fournit une expression des $\rho_{mn}(t)$ et montre qu'ils sont de moyenne temporelle nulle [53]. En régime stationnaire (irradiation continue), on peut donc considérer que :

$$\rho(\mathbf{r}, t) \simeq \sum_n N_n(t) |\varphi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A.39})$$

Ce calcul permet de soutenir l'hypothèse selon laquelle, en première approximation, l'évolution au cours du temps du système faiblement perturbé se développe sur la base des états propres préexistants (définis au fondamental).

A.26 Influence de la déformation du potentiel sur l'augmentation des taux de générations d'électrons très chauds

Le Tab. A.3 donne des valeurs plus quantitatives sur les proportions d'électrons chauds et très chauds générés par une nanoparticule et par un dimère. Les variations de l'augmentation relative de Γ_{tot} impliquent celles de Γ_f et ne peuvent pas être expliquées par l'augmentation de l'amplitude du potentiel puisqu'elle est la même pour chaque transition, *cf* Eq. (V.1). En particulier, quantitativement, une relation générale du type $\Gamma_{\text{tot}}|_{E_f \in [e_1, e_2]} \propto V_{\text{tot}}$ indépendamment des E_f ne semble pas suffisante (bien qu'une telle relation soit parfois mentionnée [45]-Eq. (1)). Quoique ce résultat nous semble logique, les probabilités de transition dépendent également de la dégénérescence associée à chaque niveau (par l'intermédiaire des densités d'états accessibles, *cf* Fig. IV.4-p. 146) ; une étude

plus poussée nécessiterait donc de prendre en compte l'occupation relative des niveaux dans chaque intervalle d'énergie. Cela pourrait faire l'objet de perspectives.

| Gamme d'énergie [eV] | Particule isolée | Dimère | Différence relative |
|----------------------|--|--|---|
| $[e_1, e_2]$ | $\frac{\Upsilon_{\text{tot}}^{\text{isol.}} E_f \in [e_1, e_2]}{\Upsilon_{\text{tot}}^{\text{isol.}}}$ | $\frac{\Upsilon_{\text{tot}}^{\text{dim.}} E_f \in [e_1, e_2]}{\Upsilon_{\text{tot}}^{\text{dim.}}}$ | $\frac{\Upsilon_{\text{tot}}^{\text{dim.}} - \Upsilon_{\text{tot}}^{\text{isol.}}}{\Upsilon_{\text{tot}}^{\text{isol.}}}$ |
| [0, 0.5] | 0.89 | 0.85 | -4 % |
| [0.5, 1] | 0.054 | 0.072 | +33 % |
| [1, 1.5] | 0.018 | 0.022 | +22 % |
| [1.5, 2] | 0.016 | 0.021 | +31 % |
| [2, +∞] | 0.019 | 0.032 | +68 % |

TABLEAU A.3 – Tab : Evolution de la proportion d'électrons chauds générés en fonction de la gamme d'énergie des électrons, pour la particule isolée et pour le dimère. La dernière colonne présente la différence relative dans le cas du dimère par rapport à la particule isolée.

Bibliographie

- [1] Richard P Feynman. Plenty of room at the bottom. In *APS annual meeting*, 1959.
- [2] Anthony Hey. *Feynman and computation*. CRC Press, 2018.
- [3] Emiliano Cortés, A.O. Govorov, Hiroaki Misawa, and Katherine A. Willets. Special topic on emerging directions in plasmonics. *J. Chem. Phys.* **153**, (1), 2020.
- [4] Prashant K. Jain, Xiaohua Huang, Ivan H. El-Sayed, and Mostafa A. El-Sayed. Noble metals on the nanoscale : Optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine. *Accounts of Chemical Research* **41**, (12)1578–1586, 2008.
- [5] Sujit Kumar Ghosh and Tarasankar Pal. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles : From theory to applications. *Chem. Rev.* **107**, (11)4797–4862, 2007.
- [6] Marie-Christine Daniel and Didier Astruc. Gold nanoparticles : assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical reviews* **104**, (1)293–346, 2004.
- [7] X Ao, H Hang, X An, C Hang, Y Ang, S Un, C Iu, Z Hen, S Iang, B Aoyuan, and C Ang. Toward the highly sensitive SERS detection of bio-molecules : the formation of a 3D self-assembled structure with a uniform GO mesh between Ag nanoparticles and Au nanoparticles. *Opt. Express* **27**, (18)25091–25106, 2019.
- [8] R.X. He, R. Liang, P. Peng, and Y.N. Zhou. Effect of the size of silver nanoparticles on SERS signal enhancement. *J. Nanopart. Res.* **19**, (267), 2017.
- [9] Peter Johansson, Hongxing Xu, and Mikael Käll. Surface-enhanced Raman scattering and fluorescence near metal nanoparticles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72**, (3)1–17, 2005.
- [10] Harry A Atwater and Albert Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat. Mat.* **9**, 205–213, 2011.

-
- [11] Haibin Tang, Chih Jung Chen, Zhulin Huang, Joeseeph Bright, Guowen Meng, Ru Shi Liu, and Nianqiang Wu. Plasmonic hot electrons for sensing, photodetection, and solar energy applications : A perspective. *J. Chem. Phys.* **152**, (22)220901, 2020.
- [12] C. Clavero. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. *Nat. Photonics* **8**, (2)95–103, 2014.
- [13] G. Baffou and R. Quidant. Nanoplasmonics for chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **43**, (11)3898–3907, 2014.
- [14] Joun Lee, Syed Mubeen, Xiulei Ji, Galen D Stucky, and Martin Moskovits. Plasmonic photoanodes for solar water splitting with visible light. *Nano letters* **12**, (9) 5014–5019, 2012.
- [15] Guillaume Baffou and Romain Quidant. Thermo-plasmonics : using metallic nanostructures as nano-sources of heat. *Laser & Photonics Reviews* **7**, (2)171–187, 2013.
- [16] M. L. Brongersma, N. J. Halas, and P. Nordlander. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nat. Nanotechnol.* **10**, (1)25–34, 2015.
- [17] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis : Recent overview and trends. *Catal. Today* **147**, (1)1–59, 2009.
- [18] Enrique Ribeiro. *Composites Charbon-Actif / TiO₂ pour des applications solaires*. PhD thesis, Université de Perpignan UPVD - Laboratoire PROMES CNRS Perpignan, 2020.
- [19] Run Shi, Yinhu Cao, Yanjun Bao, Yufei Zhao, Geoffrey IN Waterhouse, Zheyu Fang, Li-Zhu Wu, Chen-Ho Tung, Yadong Yin, and Tierui Zhang. Self-assembled au/cdse nanocrystal clusters for plasmon-mediated photocatalytic hydrogen evolution. *Advanced Materials* **29**, (27)1700803, 2017.
- [20] U. Aslam, V. G. Rao, S. Chavez, and S. Linic. Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures. *Nat. Catal.* **1**, (9)656–665, 2018.
- [21] Partha Ghosh, Gang Han, Mrinmoy De, Chae Kyu Kim, and Vincent M. Rotello. Gold nanoparticles in delivery applications. *Advanced Drug Delivery Reviews* **60**, (11)1307–1315, 2008. Inorganic Nanoparticles in Drug Delivery.

- [22] Erik C. Dreaden, Alaaldin M. Alkilany, Xiaohua Huang, Catherine J. Murphy, and Mostafa A. El-Sayed. The golden age : gold nanoparticles for biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* **41**, (7)2740–2779, 2012.
- [23] Joshua M Stern, Jennifer Stanfield, Wareef Kabbani, Jer-Tsong Hsieh, and Jeffrey A Cadeddu. Selective prostate cancer thermal ablation with laser activated gold nanoshells. *The Journal of urology* **179**, (2)748–753, 2008.
- [24] Anna Huefner, Dedy Septiadi, Bodo D Wilts, Imran I Patel, Wei-Li Kuan, Alexandra Fragniere, Roger A Barker, and Sumeet Mahajan. Gold nanoparticles explore cells : Cellular uptake and their use as intracellular probes. *Methods* **68**, (2)354–363, 2014.
- [25] Maxime Dahan, Sabine Levi, Camilla Luccardini, Philippe Rostaing, Beatrice Rivreau, and Antoine Triller. Diffusion dynamics of glycine receptors revealed by single-quantum dot tracking. *Science* **302**, (5644)442–445, 2003.
- [26] Marcel Bruchez Jr, Mario Moronne, Peter Gin, Shimon Weiss, and A Paul Alivisatos. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *science* **281**, (5385)2013–2016, 1998.
- [27] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, Berlin, 1983.
- [28] C. F. Bohren. Applicability of effective-medium theories to problems of scattering and absorption by non-homogeneous atmospheric nanoparticles. *J. Atmospheric Sciences* **43**, (5)468, 1986.
- [29] Stefan A Maier et al. *Plasmonics : fundamentals and applications*, volume 1. Springer, 2007.
- [30] Nicolas Bonod and Stefan Enoch. *Plasmonics - From Basics to Advanced Topics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Marseille, 2012.
- [31] Tigran V Shahbazyan and Mark I Stockman. *Plasmonics : theory and applications*, volume 15. Springer, 2013.
- [32] Samuel E Lohse and Catherine J Murphy. The quest for shape control : a history of gold nanorod synthesis. *Chemistry of Materials* **25**, (8)1250–1261, 2013.
- [33] Michael Faraday. X. the bakerian lecture.—experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical transactions of the Royal Society of London* **147**, 145–181, 1857.

-
- [34] Gustav Mie. Beitrage zur optik truber medien, speziell kolloidaler metallosungen. *Annalen der Physik* **330**, (3)377–445, 1908.
- [35] Craig F Bohren. How can a particle absorb more than the light incident on it? *American Journal of Physics* **51**, (4)323–327, 1983.
- [36] David Bohm and David Pines. A collective description of electron interactions. i. magnetic interactions. *Physical Review* **82**, (5)625, 1951.
- [37] David Pines and David Bohm. A collective description of electron interactions : Ii. collective vs individual particle aspects of the interactions. *Physical Review* **85**, (2) 338, 1952.
- [38] David Bohm and David Pines. A collective description of electron interactions : Iii. coulomb interactions in a degenerate electron gas. *Physical Review* **92**, (3)609, 1953.
- [39] David Pines. A collective description of electron interactions : Iv. electron interaction in metals. *Physical Review* **92**, (3)626, 1953.
- [40] Erwin Kretschmann and Heinz Raether. Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light. *Zeitschrift für Naturforschung A* **23**, (12)2135–2136, 1968.
- [41] Stéphane Coudert. *Modélisation de la dynamique électron-photon-phonon dans des nano-structures métalliques confinantes*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2020.
- [42] Gururaj V Naik, Vladimir M Shalaev, and Alexandra Boltasseva. Alternative plasmonic materials : beyond gold and silver. *Advanced Materials* **25**, (24)3264–3294, 2013.
- [43] Paul R West, Satoshi Ishii, Gururaj V Naik, Naresh K Emani, Vladimir M Shalaev, and Alexandra Boltasseva. Searching for better plasmonic materials. *Laser & photonics reviews* **4**, (6)795–808, 2010.
- [44] Gururaj V. Naik, Jongbum Kim, and Alexandra Boltasseva. Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range. *Opt. Mater. Express* **1**, (6) 1090–1099, Oct 2011.
- [45] G. Baffou, I. Bordacchini, and A. Baldi. Simple experimental procedures to distinguish photothermal from hot-carrier processes in plasmonics. *Light Sci. Appl.* **9**, (108), 2020.

- [46] DG Busch and W Ho. Direct observation of the crossover from single to multiple excitations in femtosecond surface photochemistry. *Physical review letters* **77**, (7) 1338, 1996.
- [47] G. V. Hartland, L. V. Besteiro, P. Johns, and A. O. Govorov. Supporting Information - What's so Hot about Electrons in Metal Nanoparticles? *ACS Energy Lett.* **2**, (7)1641–1653, 2017.
- [48] M Bauer, Alexander Marienfeld, and Martin Aeschlimann. Hot electron lifetimes in metals probed by time-resolved two-photon photoemission. *Progress in Surface Science* **90**, (3)319–376, 2015.
- [49] L. V. Besteiro and A. O. Govorov. Amplified Generation of Hot Electrons and Quantum Surface Effects in Nanoparticle Dimers with Plasmonic Hot Spots. *J. Phys. Chem. C* **120**, 19329–19339, 2016.
- [50] A. Manjavacas, J. G. Liu, V. Kulkarni, and P. Nordlander. Plasmon-induced hot carriers in metallic nanoparticles. *ACS Nano* **8**, (8)7630–7638, 2014.
- [51] Xiaoguang Li, Di Xiao, and Zhenyu Zhang. Landau damping of quantum plasmons in metal nanostructures. *New Journal of Physics* **15**, (2)023011, 2013.
- [52] Martin Wolf. Femtosecond dynamics of electronic excitations at metal surfaces. *Surface Science* **377**, 343–349, 1997.
- [53] A. O. Govorov, H. Zhang, and Y. K. Gun. Theory of Photoinjection of Hot Plasmonic Carriers from Metal Nanostructures into Semiconductors and Surface Molecules. *J. Phys. Chem. C* **117**, 16616–16631, 2013.
- [54] P. V. Kumar, T. P. Rossi, D. Marti-Dafcik, D. Reichmuth, M. Kuisma, P. Erhart, M. J. Puska, and D. J. Norris. Plasmon-Induced Direct Hot-Carrier Transfer at Metal-Acceptor Interfaces. *ACS Nano* **13**, (3)3188–3195, 2019.
- [55] P. Christopher, H. Xin, and S. Linic. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. *Nat. Chem.* **3**, (6)467–472, 2011.
- [56] Luca Mascaretti and Alberto Naldoni. Hot electron and thermal effects in plasmonic photocatalysis. *J. Appl. Phys.* **128**, (4), 2020.
- [57] J. Ma, Z. Wang, and L. W. Wang. Interplay between plasmon and single-particle excitations in a metal nanocluster. *Nat. Commun.* **6**, (May)1–11, 2015.

- [58] Hideyuki Inouye, Koichiro Tanaka, Ichiro Tanahashi, and Kazuyuki Hirao. Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in a gold nanoparticle system. *Physical Review B* **57**, (18)11334, 1998.
- [59] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz. The Optical Properties of Metal Nanoparticles : The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **107**, 668–677, 2003.
- [60] A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, and F. Vallée. Optical absorption and scattering spectroscopies of single nano-objects. *Chem. Soc. Rev.* **43**, (11)3921–3956, 2014.
- [61] Benjamin Foerster, Anneli Joplin, Katharina Kaefer, Sirin Celiksoy, Stephan Link, and Carsten Sönnichsen. Chemical interface damping depends on electrons reaching the surface. *ACS Nano* **11**, (3)2886–2893, 2017.
- [62] Linda Gunnarsson, Tomas Rindzevicius, Juris Prikulis, Bengt Kasemo, Mikael Käll, Shengli Zou, and George C Schatz. Confined plasmons in nanofabricated single silver particle pairs : experimental observations of strong interparticle interactions. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, (3)1079–1087, 2005.
- [63] U. Hohenester and A. Trügler. MNPBEM - A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. *Comput. Phys. Commun.* **183**, (2)370–381, 2012.
- [64] J. C. Maxwell Garnett. Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **203**, (385), 1904.
- [65] J. C. Maxwell Garnett and Joseph Larmor. Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions ii. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **205**, 237, 1906.
- [66] S. Torquato. Effective electrical conductivity of two-phase disordered composite media. *J. Appl. Phys.* **58**, (10)3790–3797, 1985.
- [67] Heinrich Hertz. Ueber einen einfluss des ultravioletten lichtes auf die electriche entladung. *Annalen der Physik* **267**, (8)983–1000, 1887.
- [68] Albert Einstein. Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtes betreffenden heuristischen gesichtspunkt. *Annalen der Physik* **17**, , 1905.
- [69] G. V. Hartland, L. V. Besteiro, P. Johns, and A. O. Govorov. What’s so Hot about Electrons in Metal Nanoparticles? *ACS Energy Lett.* **2**, (7)1641–1653, 2017.
- [70] S. Mubeen, J. Lee, N. Singh, S. Krämer, G. D. Stucky, and M. Moskovits. An autonomous photosynthetic device in which all charge carriers derive from surface plasmons. *Nat. Nanotechnol.* **8**, (4)247–251, 2013.

- [71] D. B. Ingram and S. Linic. Water splitting on composite plasmonic-metal/semiconductor photoelectrodes : Evidence for selective plasmon-induced formation of charge carriers near the semiconductor surface. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, (14)5202–5205, 2011.
- [72] J. Lee, S. Mubeen, X. Ji, G. D. Stucky, and M. Moskovits. Plasmonic photoanodes for solar water splitting with visible light. *Nano Lett.* **12**, (9)5014–5019, 2012.
- [73] J. Low, S. Qiu, D. Xu, C. Jiang, and B. Cheng. Direct evidence and enhancement of surface plasmon resonance effect on Ag-loaded TiO₂ nanotube arrays for photocatalytic CO₂ reduction. *Appl. Surf. Sci.* **434**, 423–432, 2018.
- [74] M. J. Kale, T. Avanesian, and P. Christopher. Direct photocatalysis by plasmonic nanostructures. *ACS Catal.* **4**, (1)116–128, 2014.
- [75] P. Christopher, H. Xin, A. Marimuthu, and S. Linic. Singular characteristics and unique chemical bond activation mechanisms of photocatalytic reactions on plasmonic nanostructures. *Nat. Mater.* **11**, (12)1044–1050, 2012.
- [76] S. Linic, P. Christopher, and D. B. Ingram. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nat. Mater.* **10**, (12)911–921, 2011.
- [77] P. Narang, R. Sundararaman, and H. A. Atwater. Plasmonic hot carrier dynamics in solid-state and chemical systems for energy conversion. *Nanophotonics* **5**, (1) 96–111, 2016.
- [78] Shaunak Mukherjee, Florian Libisch, Nicolas Large, Oara Neumann, Lisa V Brown, Jin Cheng, J Britt Lassiter, Emily A Carter, Peter Nordlander, and Naomi J Halas. Hot electrons do the impossible : plasmon-induced dissociation of h₂ on au. *Nano letters* **13**, (1)240–247, 2013.
- [79] Gregory V Hartland. Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures. *Chemical reviews* **111**, (6)3858–3887, 2011.
- [80] Oscar A Douglas-Gallardo, Matias Berdakin, Thomas Frauenheim, and Cristián G Sánchez. Plasmon-induced hot-carrier generation differences in gold and silver nanoclusters. *Nanoscale* **11**, (17)8604–8615, 2019.
- [81] M. A. Garcia. Erratum : Surface plasmons in metallic nanoparticles : Fundamentals and applications. *J. Phys. D Appl. Phys.* **45**, (38), 2011.
- [82] J. Ph. Pérez. *Optique géométrique, ondulatoire et polarisation*. Masson, 1991.

- [83] Edward Purcell and Carlton R. Pennypacker. Scattering and Absorption of Light By Nonspherical Dielectric Grains. *Am. Astron. Soc.* **186**, 705–714, 1973.
- [84] Bruce T. Draine and Piotr J. Flatau. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am. A* **11**, 1491, 1994.
- [85] M. A. Yurkin and A. G. Hoekstra. The discrete dipole approximation : An overview and recent developments. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **106**, (1-3)558–589, 2007.
- [86] MA Yurkin and AE Moskalensky. Open-source implementation of the discrete-dipole approximation for a scatterer in an absorbing host medium. *Journal of Physics : Conference Series* **2015**, (1)012167, 2021.
- [87] Bruno Palpant. *Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice : étude expérimentale et interprétation théorique*. PhD thesis, Lyon 1, 1998.
- [88] Y. Guillet. *Dynamique de la réponse optique non-linéaire ultra-rapide d'une assemblée de nanoparticules d'or*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie Paris - INSP Paris, 2007.
- [89] R. Ruppin. Evaluation of extended maxwell garnett theories. *Optics Comm.* **182**, 273, 2000.
- [90] Andreas Trügler. *Optical properties of metallic nanoparticles*. Springer, 2011.
- [91] Valerio Lucarini, Jarkko J. Saarinen, Kai-Erik Peiponen, and Erik M. Vartiainen. *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [92] R. L. Olmon, B. Slovick, T. W. Johnson, D. Shelton, S. H. Oh, G. D. Boreman, and M. B. Raschke. Optical dielectric function of gold. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **86**, (23)1–9, 2012.
- [93] H. U. Yang, J. D'Archangel, M. L. Sundheimer, E. Tucker, G. D. Boreman, and M. B. Raschke. Optical dielectric function of silver. *Phys. Rev. B* **91**, (23)1–11, 2015.
- [94] Frank BERNOUX, Jean-Philippe PIEL, Bernard CASTELLON, Christophe DEFranoux, Jean-Hervé LECAT, Pierre BOHER, and STEHLÉ. Ellipsométrie théorie. *Techniques de l'ingénieur Mesures mécaniques et dimensionnelles base documentaire : TIP673WEB.*, (ref. article : r6490), 2003.

-
- [95] P.B. Johnson and R.W. Christy. Optical-Constants Of Noble-Metals. *Phys. Rev. B* **12**, (6)4370–4379, 1972.
- [96] W. D. Lynch, W. Hunter, and E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, Boston, 1998.
- [97] Jens Trollmann and Annemarie Pucci. Infrared Dielectric Function of Gold Films in Relation to Their Morphology. *J. Phys. Chem. C* **118**, (27)15011–15018, 2014.
- [98] G. R. Parkins, R. W. Christy, and W. E. Lawrence. Intraband optical conductivity $\sigma(\omega, T)$ of Cu, Ag, and Au : Contribution from electron-electron scattering. *Phys. Rev. B* **23**, (12), 1981.
- [99] A. W. Dweydart and C. H. B. Mee. Work Function Measurements on (100) and (110) Surfaces of Silver. *Phys. Stat. Sol* **27**, (223), 1975.
- [100] N Egede Christensen. The band structure of silver and optical interband transitions. *physica status solidi (b)* **54**, (2)551–563, 1972.
- [101] Ravi S Hegde and Saumyakanti Khatua. Hot carrier generation in plasmonic nanostructures : Physics and device applications. In *Nanoelectronics*, pages 289–315. Elsevier, 2019.
- [102] H. Ehrenreich and M. H. Cohen. Self-consistent field approach to the many-electron problem. *Phys. Rev.* **115**, 786–790, Aug 1959.
- [103] R. Rosei, F. Antonangeli, and U.M. Grassano. d bands position and width in gold from very low temperature thermomodulation measurements. *Surface Science* **37**, 689–699, 1973.
- [104] Pablo G Etchegoin, EC Le Ru, and M Meyer. An analytic model for the optical properties of gold. *The Journal of chemical physics* **125**, (16), 2006.
- [105] David R Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*, volume 85. CRC press, 2004.
- [106] Paul A Tipler. *Elementary modern physics*. Macmillan, 1992.
- [107] Peter Wissmann and Hans-Ulrich Finzel. *Electrical resistivity of thin metal films*, volume 223. Springer Science & Business Media, 2007.
- [108] S. J. Youn, T. H. Rho, B. I. Min, and Kwang S. Kim. Extended Drude model analysis of noble metals. *Phys. Status Solidi* **244**, (4)1354–1362, 2007.

- [109] P. Drude. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik* **306**, (3)566–613, 1900.
- [110] E. Nadal. *Etude expérimentale et théorique des propriétés optiques de nanocomposites plasmoniques fabriqués par irradiation laser et sous flux solaire concentré*. PhD thesis, Université de Perpignan UPVD, 2018.
- [111] Min Hu, Carolina Novo, Alison Funston, Haining Wang, Hristina Staleva, Shengli Zou, Paul Mulvaney, Younan Xia, and Gregory V Hartland. Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles : understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance. *Journal of materials chemistry* **18**, (17)1949–1960, 2008.
- [112] Marie-Luce Thève. Investigation of the optical properties of au by means of thin semitransparent films. *Physical Review B* **2**, (8)3060, 1970.
- [113] V. B. Svetovoy, P. J. van Zwol, G. Palasantzas, and J. Th. M. De Hosson. Optical properties of gold films and the casimir force. *Phys. Rev. B* **77**, 035439, Jan 2008.
- [114] Mark W Knight, Nicholas S King, Lifei Liu, Henry O Everitt, Peter Nordlander, and Naomi J Halas. Aluminum for plasmonics. *ACS nano* **8**, (1)834–840, 2014.
- [115] Y Ekinici, HH Solak, and Jörg F Löffler. Plasmon resonances of aluminum nanoparticles and nanorods. *Journal of Applied Physics* **104**, (8), 2008.
- [116] Mark W Knight, Lifei Liu, Yumin Wang, Lisa Brown, Shaunak Mukherjee, Nicholas S King, Henry O Everitt, Peter Nordlander, and Naomi J Halas. Aluminum plasmonic nanoantennas. *Nano letters* **12**, (11)6000–6004, 2012.
- [117] Uwe Kreibig and Michael Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*, volume 25. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1996.
- [118] Craig F Bohren and Donald R Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 1983.
- [119] Jean Van Bladel and J Van Bladel. *Singular electromagnetic fields and sources*. Clarendon Press Oxford, 1991.
- [120] M. Meier and A. Wokaun. Enhanced fields on large metal particles : dynamic depolarization. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **8**, (11)581–583, 1983.
- [121] C Sönnichsen, T Franzl, T Wilk, G Von Plessen, and J Feldmann. Plasmon resonances in large noble-metal clusters. *New J. Phys.* **4**, (93)1–8, 2002.

- [122] B. Palpant and B. Prével. Optical properties of gold clusters in the size range 2-4 nm. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **57**, (3)1963–1970, 1998.
- [123] Sheng Peng, Jeffrey M. McMahon, George C. Schatz, Stephen K. Gray, and Yugang Sun. Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107**, (33)14530–14534, 2010.
- [124] Omed Abdullah, Sarkawt Hussen, and Ahmad Alani. Electrical characterization of polyvinyl alcohol films doped with sodium iodide. *Asian Transactions on Science and Technology* **1**, 1–4, 01 2011.
- [125] Md Jamal Uddin, J. Sannigrahi, Md G. Masud, D. Bhadra, and B. K. Chaudhuri. High dielectric permittivity and percolative behavior of polyvinyl alcohol/potassium dihydrogen phosphate composites. *Journal of Applied Polymer Science* **125**, (3) 2363–2370, 2012.
- [126] Christopher A. Grabowski, Scott P. Fillery, Nicholas M. Westing, Changzai Chi, Jeffrey S. Meth, Michael F. Durstock, and Richard A. Vaia. Dielectric breakdown in silica-amorphous polymer nanocomposite films : The role of the polymer matrix. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, (12)5486–5492, 2013.
- [127] J. Lermé, H. Baida, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, P. Maioli, N. D. Fatti, F. Vall, M. Pellarin, and D. Lyon. Size Dependence of the Surface Plasmon Resonance. *Phys. Chem. Lett.* **1**, 2922–2928, 2010.
- [128] Asef Kheirandish, Nasser Sepehri Javan, and Hosein Mohammadzadeh. Modified Drude model for small gold nanoparticles surface plasmon resonance based on the role of classical confinement. *Sci. Rep.* **10**, (1)1–10, 2020.
- [129] W. E. Lawrence. Electron-electron scattering in the low-temperature resistivity of the noble metals. *Phys. Rev. B* **13**, 5316–5319, Jun 1976.
- [130] W. E. Lawrence and J. W. Wilkins. Electron-electron scattering in the transport coefficients of simple metals. *Phys. Rev. B* **7**, 2317–2332, Mar 1973.
- [131] T. Holstein. Theory of transport phenomena in an electron-phonon gas. *Annals of Physics* **29**, (3)410–535, 1964.
- [132] T. Holstein. Optical and infrared volume absorptivity of metals. *Phys. Rev.* **96**, 535–536, Oct 1954.
- [133] Mingzhao Liu, Matthew Pelton, and Philippe Guyot-Sionnest. Reduced damping of surface plasmons at low temperatures. *Phys. Rev. B* **79**, 035418, Jan 2009.

- [134] Liu and Philippe Guyot-Sionnest. Synthesis and optical characterization of au/ag core/shell nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, (19)5882–5888, 2004.
- [135] L Genzel, TP Martin, and U Kreibig. Dielectric function and plasma resonances of small metal particles. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **21**, (4)339–346, 1975.
- [136] Eduardo A. Coronado and George C. Schatz. Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles : A geometrical probability approach. *The Journal of Chemical Physics* **119**, (7)3926–3934, 2003.
- [137] Joachim Euler. Ultraoptische eigenschaften von metallen und mittlere freie weglänge der leitungselektronen. *Zeitschrift für Physik* **137**, (3)318–332, 1954.
- [138] A. Campos, N. Troc, E. Cottancin, M. Pellarin, H. C. Weissker, J. Lermé, M. Kociak, and M. Hillenkamp. Plasmonic quantum size effects in silver nanoparticles are dominated by interfaces and local environments. *Nat. Phys.* **15**, (3)275–280, 2019.
- [139] Stéphane Berciaud, Laurent Cognet, Philippe Tamarat, and Brahim Lounis. Observation of intrinsic size effects in the optical response of individual gold nanoparticles. *Nano Letters* **5**, (3)515–518, 2005.
- [140] H. Abe, W. Schulze, and B. Tesche. Optical properties of silver microcrystals prepared by means of the gas aggregation technique. *Chemical Physics* **47**, (1)95–104, 1980.
- [141] K.-P. Charlé, L. König, S. Nepijko, I. Rabin, and W. Schulze. The surface plasmon resonance of free and embedded ag-clusters in the size range $1,5 \text{ nm} < d < 30 \text{ nm}$. *Crystal Research and Technology* **33**, (7-8)1085–1096, 1998.
- [142] J. Lermé, B. Palpant, B. Prével, M. Pellarin, M. Treilleux, J. L. Vialle, A. Perez, and M. Broyer. Quenching of the size effects in free and matrix-embedded silver clusters. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5105–5108, Jun 1998.
- [143] J Lermé. Introduction of quantum finite-size effects in the Mie’s theory for a multi-layered metal sphere in the dipolar approximation : Application to free and matrix-embedded noble metal clusters. *The European Journal D* **277**, 265–277, 2000.
- [144] E Cottancin, G Celep, J Lermé, M Pellarin, JR Huntzinger, JL Vialle, and M Broyer. Optical properties of noble metal clusters as a function of the size : comparison between experiments and a semi-quantal theory. *Theoretical Chemistry Accounts* **116**, (4)514–523, 2006.

- [145] MNPBEM Toolbox, 2019.
- [146] F. J. García de Abajo and A. Howie. Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **65**, (11)1154181–11541817, 2002.
- [147] F. J. García De Abajo. Optical excitations in electron microscopy. *Rev. Mod. Phys.* **82**, (1)209–275, 2010.
- [148] Andreas Trügler and Ulrich Hohenester. Strong coupling between a metallic nanoparticle and a single molecule. *Phys. Rev. B* **77**, 115403, 2008.
- [149] Sebastian Gerber, Frank Reil, Ulrich Hohenester, Thomas Schlagenhafen, Joachim R. Krenn, and Alfred Leitner. Tailoring light emission properties of fluorophores by coupling to resonance-tuned metallic nanostructures. *Phys. Rev. B* **75**, 073404, 2007.
- [150] Bernhard Schaffer, Ulrich Hohenester, Andreas Trügler, and Ferdinand Hofer. High-resolution surface plasmon imaging of gold nanoparticles by energy-filtered transmission electron microscopy. *Physical Review B* **79**, (4)041401, 2009.
- [151] Ivan O. Noguez, Cecila Noguez, and Ruben G. Barrera. Optical Properties of Metal Nanoparticles with Arbitrary Shapes. *J. Phys. Chem. B* **107**, 6269–6275, 2003.
- [152] Jürgen Waxenegger, Andreas Trügler, and Ulrich Hohenester. Plasmonics simulations with the MNPBEM toolbox : Consideration of substrates and layer structures. *Comput. Phys. Commun.* **193**, 138–150, 2015.
- [153] Ulrich Hohenester. Simulating electron energy loss spectroscopy with the mnpbem toolbox. *Comp. Phys. Com.* **185**, (3)1177–1187, 2014.
- [154] P Nordlander, C Oubre, E Prodan, K Li, and M I Stockman. Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers. *Nano Lett.* **4**, (5)899–903, 2004.
- [155] J Aizpurua, Garnett W Bryant, Lee J Richter, F. J. García De Abajo, Brian K Kelley, and T. Mallouk. Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **71**, (23) 1–13, 2005.
- [156] Jorge Zuloaga, Emil Prodan, and Peter Nordlander. Quantum description of the plasmon resonances of a nanoparticle dimer. *Nano Lett.* **9**, (2)887–891, 2009.

- [157] Vladimir D. Miljković, Tavakol Pakizeh, Borja Sepulveda, Peter Johansson, and Mikael Käll. Optical forces in plasmonic nanoparticle dimers. *J. Phys. Chem. C* **114**, (16)7472–7479, 2010.
- [158] Isabel Romero, Javier Aizpurua, Garnett W. Bryant, and F. Javier García De Abajo. Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles : singular response in the limit of touching dimers. *Opt. Express* **14**, (21)9988, 2006.
- [159] D. C. Marinica, A. K. Kazansky, P. Nordlander, J. Aizpurua, and A. G. Borisov. Quantum plasmonics : Nonlinear effects in the field enhancement of a plasmonic nanoparticle dimer. *Nano Lett.* **12**, (3)1333–1339, 2012.
- [160] Wenqi Zhu, Ruben Esteban, Andrei G. Borisov, Jeremy J. Baumberg, Peter Nordlander, Henri J. Lezec, Javier Aizpurua, and Kenneth B. Crozier. Quantum mechanical effects in plasmonic structures with subnanometre gaps. *Nat. Commun.* **7**, , 2016.
- [161] Prashant K Jain, Wenyu Huang, and Mostafa A El-Sayed. On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs : a plasmon ruler equation. *Nano Letters* **7**, (7)2080–2088, 2007.
- [162] Esalegn Debu, Qigeng Yan, Ahmad A Darweesh, Mourad Benamara, and Gregory Salamo. Broad range electric field enhancement of a plasmonic nanosphere heterodimer. *Opt. Mat. Express* **10**, (7)1704–1713, 2020.
- [163] W. T. Doyle. Optical properties of a suspension of metal spheres. *Phys. Rev. B* **39**, (14)9852–9858, 1989.
- [164] A. Sihvola. Two main avenues leading to the maxwell garnett mixing rule. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications* **15**, (6)715–725, 2001.
- [165] Y. Battie, A. Resano-Garcia, N. Chaoui, Y. Zhang, and A. En Naciri. Extended Maxwell-Garnett-Mie formulation applied to size dispersion of metallic nanoparticles embedded in host liquid matrix. *J. Chem. Phys.* **140**, (4)044705, 2014.
- [166] Vadim A. Markel. Introduction to the Maxwell Garnett approximation : tutorial. *J. Opt. Soc. Am. A* **33**, (7)1244, 2016.
- [167] Pierre Mallet, C. A. Guérin, and Anne Sentenac. Maxwell-garnett mixing rule in the presence of multiple scattering : Derivation and accuracy. *Phys. Rev. B* **72**, 014205, Jul 2005.

- [168] Vincenzo Amendola and Moreno Meneghetti. Size evaluation of gold nanoparticles by UV-vis spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **113**, (11)4277–4285, 2009.
- [169] E. Nadal, N. Barros, H. Glénat, and H. Kachakachi. Optical properties of complex plasmonic materials studied with extended effective medium theories combined with Rigorous Coupled Wave Analysis. *Materials (Basel)*. **11**, (3), 2018.
- [170] B. Abeles and J. I. Gittleman. Composite material films : optical properties and applications. *Appl. Opt.* **15**, , 1976.
- [171] M. Sepiarsky, S. R. Phillpot, D. Wolf, M. G. Stachiotti, and R. L. Migoni. Long-ranged ferroelectric interactions in perovskite superlattices. *Phys. Rev. B* **64**, 060101, Jul 2001.
- [172] Feng Wu and K.W. Whites. Quasi-static effective permittivity of periodic composites containing complex shaped dielectric particles. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **49**, (8)1174–1182, 2001.
- [173] Robert W. Boyd, Russell J. Gehr, George L. Fischer and J. E. Sipe. Nonlinear optical properties of nanocomposite materials. *Pure Appl. Opt.* **5**, , 1996.
- [174] Norbert Nagy, András Deák, Zoltán Hórvölgyi, Miklós Fried, Attila Agod, and István Bársony. Ellipsometry of silica nanoparticulate langmuir blodgett films for the verification of the validity of effective medium approximations. *Langmuir* **22**, 8416–8423, 2006.
- [175] Esteban Pedrueza, José L. Valdés, Vladimir Chirvony, Rafael Abargues, Jesús Hernández-Saz, Miriam Herrera, Sergio I. Molina, and Juan P. Martínez-Pastor. Novel method of preparation of gold-nanoparticle-doped tio2 and sio2 plasmonic thin films : Optical characterization and comparison with maxwell garnett modeling. *Advanced Functional Materials* **21**, 3502–3507, 2011.
- [176] C. Millán, C. Santonja, M. Domingo, R. Luna, and M. A. Satorre. An experimental test for effective medium approximations (emas). *Astron. Astrophys.* **A63**, 628, 2019.
- [177] M. Beran and J. Molyneux. Statistical properties of the electric field in a medium with small random variations in permittivity. *Nuovo Cim.* **30**, 1406, 1963.
- [178] C. A. Miller and S. Torquato. Effective conductivity of hard-sphere dispersions. *J. Appl. Phys.* **68**, 5486, 1990.

- [179] S. Torquato. Effective electrical conductivity of two-phase disordered composite media. *J. Appl. Phys.* **58**, 3790, 1985.
- [180] S. Torquato. Bulk properties of two-phase disordered media. ii. effective conductivity of a dilute dispersion of penetrable spheres. *J. of Chem. Phys.* **83**, 4776, 1985.
- [181] F. Lado and S. Torquato. Effective properties of two-phase disordered composite media. i. simplification of bounds on the conductivity and bulk modulus of dispersions of impenetrable spheres. *Phys. Rev. B* **33**, 3370, Mar 1986.
- [182] S. Torquato and F. Lado. Effective properties of two-phase disordered composite media : ii. evaluation of bounds on the conductivity and bulk modulus of dispersions of impenetrable spheres. *Phys. Rev. B* **33**, 6428, May 1986.
- [183] I Farbman. Studies of the Structure of Silver Metal Liquidlike Films by UV-Visible Reflectance Spectroscopy. *J. Chem* **96**, 8469–8473, 1992.
- [184] I Farbman, O Levi, and S Efrima. Optical response of concentrated colloids of coinage metals in the near-ultraviolet, visible, and infrared regions. *J. Chem. Phys.* **96**, (6477), 1992.
- [185] J. M. Gérardy and M. Ausloos. Absorption spectrum of clusters of spheres from the general solution of maxwell's equations. the long-wavelength limit. *Phys. Rev. B* **22**, 4950–4959, Nov 1980.
- [186] J. M. Gérardy and M. Ausloos. Absorption spectrum of clusters of spheres from the general solution of maxwell's equations. ii. optical properties of aggregated metal spheres. *Phys. Rev. B* **25**, 4204–4229, Mar 1982.
- [187] J. M. Gérardy and M. Ausloos. Absorption spectrum of clusters of spheres from the general solution of maxwell's equations. iv. proximity, bulk, surface, and shadow effects (in binary clusters). *Phys. Rev. B* **27**, 6446–6463, May 1983.
- [188] J. M. Gérardy and M. Ausloos. Absorption spectrum of clusters of spheres from the general solution of maxwell's equations. iii. heterogeneous spheres. *Phys. Rev. B* **30**, 2167–2181, 1984.
- [189] N. Stefanou, G. Gantzounis, and C. Tserkezis. Multiple-scattering calculations for plasmonic nanostructures. *International Journal of Nanotechnology* **6**, 137–163, 2009.
- [190] Yu-Lin Xu. Scattering of electromagnetic waves by periodic particle arrays. *J. Opt. Soc. Am. A* **30**, (6)1053–1068, Jun 2013.

- [191] Kaylie Young, Michael Ross, Martin Blaber, Matthew Rycenga, Matthew Jones, Chuan Zhang, Andrew Senesi, Byeongdu Lee, George Schatz, and Chad Mirkin. Using dna to design plasmonic metamaterials with tunable optical properties. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **26**, , 01 2014.
- [192] Michael B. Ross, Chad A. Mirkin, and George C. Schatz. Optical Properties of One-, Two-, and Three-Dimensional Arrays of Plasmonic Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **120**, 816–830, 2016.
- [193] Nicholas J. Greybush, Iñigo Liberal, Ludivine Malassis, James M. Kikkawa, Nader Engheta, Christopher B. Murray, and Cherie R. Kagan. Plasmon Resonances in Self-Assembled Two-Dimensional Au Nanocrystal Metamolecules. *ACS Nano* **11**, (3)2917–2927, 2017.
- [194] Bruce T. Draine and Piotr J. Flatau. Discrete-dipole approximation for periodic targets : theory and tests. *J. Opt. Soc. Am. A* **25**, 2693, 2008.
- [195] Lin Lin Zhao, K. Lance Kelly, and George C. Schatz. The extinction spectra of silver nanoparticle arrays : Influence of array structure on plasmon resonance wavelength and width. *J. Phys. Chem. B* **107**, (30)7343–7350, 2003.
- [196] B ; Auguié and Barnes ; W.L. Collective resonances in gold nanoparticle arrays. *Phys. Rev. Lett.* , , 2009.
- [197] Allen Taflove and Susan C. Hagness. *Computational Electrodynamics : The Finite-Difference Time-Domain Method*, volume 47. Artech House, Boston, 2005.
- [198] Chengquan Zhong, Yaqian Dan, Peng Zhang, and Jun Wang. Self-assembly urchin-like Au-NSs arrays and application as surface-enhanced Raman scattering substrates. *Mater. Lett.* **234**, 125–128, 2019.
- [199] S. Sukhov, D. Haefner, and A. Dogariu. Coupled dipole method for modeling optical properties of large-scale random media. *Phys. Rev. E* **77**, 066709, Jun 2008.
- [200] Nikolai G Khlebtsov. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer T-matrix method in plasmonics : An overview. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **123**, 184–217, 2013.
- [201] E. C. Le Ru, W. R. C. Somerville and B. Auguié. Radiative correction in approximate treatments of electromagnetic scattering by point and body scatterers. *Phys. Rev. A* **87**, 012504, 2013.

- [202] V. Russier and M. P. Pileni. Optical absorption spectra of arrays of metal particles from cluster calculations : cluster size and shape effects. *Surf. Sci.* **425**, (2)313–325, 1999.
- [203] V. Russier and M. P. Pileni. Cluster calculations of optical absorption spectra of 2D metal particles arrays : Cluster size effects. *Appl. Surf. Sci.* **162**, 644–649, 2000.
- [204] Kaylie L. Young, Michael B. Ross, Martin G. Blaber, Matthew Rycenga, Matthew R. Jones, Chuan Zhang, Andrew J. Senesi, Byeongdu Lee, George C. Schatz, and Chad A. Mirkin. Using DNA to design plasmonic metamaterials with tunable optical properties. *Adv. Mater.* **26**, (4)653–659, 2014.
- [205] Anne A Lazarides and George C Schatz. DNA-Linked Metal Nanosphere Materials : Structural Basis for the Optical Properties. *J. Chem. Phys.* **104**, 460–467, 2000.
- [206] L. V. Besteiro, Emiliano Cortés, Satoshi Ishii, Prineha Narang, and Rupert F. Oulton. Hot electron physics and applications. *J. Appl. Phys.* **129**, (15)150401, 2021.
- [207] Mordechai Kornbluth, Abraham Nitzan, and Tamar Seideman. Light-induced electronic non-equilibrium in plasmonic particles. *The Journal of chemical physics* **138**, (17)174707, 2013.
- [208] H. Zhang and A. O. Govorov. Optical Generation of Hot Plasmonic Carriers in Metal Nanocrystals : The Effects of Shape and Field Enhancement. *J. Phys. Chem. C* **118**, 7606–7614, 2014.
- [209] L. V. Besteiro, X. Kong, Z. Wang, G. Hartland, and A. O. Govorov. Understanding Hot-Electron Generation and Plasmon Relaxation in Metal Nanocrystals : Quantum and Classical Mechanisms. *ACS Photonics* **4**, (2)2759–2791, 2017.
- [210] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique : Tome I. Savoirs actuels Physique*. Herman, 2018.
- [211] A. Manjavacas and F. J. García de Abajo. Tunable plasmons in atomically thin gold nanodisks. *Nat. Commun.* **5**, 3548, 2014.
- [212] C. Kittel. *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod, 1958.
- [213] L. Zhou and M. R. Zachariah. Size resolved particle work function measurement of free nanoparticles : Aggregates vs . spheres. *Chem. Phys. Lett.* **525-526**, 77–81, 2012.

-
- [214] G. D. M. R. Dabera, M. Walker, A. M. Sanchez, H. J. Pereira, R. Beanland, and R. A. Hatton. Retarding oxidation of copper nanoparticles without electrical isolation and the size dependence of work function. *Nat. Commun.* **8**, (1), 2017.
- [215] Claude Cohen-Tannoudji, Jacques Dupont-Roc, and Gilbert Grynberg. *Processus d'interaction entre photons et atomes*. CNRS, EDP Sciences, 1996.
- [216] A.O. Govorov and H. Zhang. Kinetic Density Functional Theory for Plasmonic Nanostructures : Breaking of the Plasmon Peak in the Quantum Regime and Generation of Hot Electrons. *J. Phys. Chem. C* **119**, 6181–6194, 2015.
- [217] PM Echenique, JM Pitarke, EV Chulkov, and A Rubio. Theory of inelastic lifetimes of low-energy electrons in metals. *Chemical Physics* **251**, (1-3)1–35, 2000.
- [218] M. S. Maurice, N. B. Barros, and H. Kachkachi. Orientational Selectivity of Hot Electrons Generated by a Dimer of Plasmonic Nanoparticules. *J. Phys. Chem. C.2* **125**, (43)23991–24000, 2021.
- [219] C. Boerigter, U. Aslam, and S. Linic. Mechanism of Charge Transfer from Plasmonic Nanostructures to Chemically Attached. *ACS Nano* **10**, 6108–6115, 2016.
- [220] Guillaume Baffou, Romain Quidant, and F. Javier García de Abajo. Nanoscale control of optical heating in complex plasmonic systems. *ACS Nano* **4**, (2)709–716, 2010.
- [221] Milton Abramowitz, Irene A Stegun, and Robert H Romer. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*. American Association of Physics Teachers, 1988.

Résumé en français

Titre Etude théorique des propriétés optiques de nanostructures plasmoniques et influence sur la génération d'électrons chauds : vers un procédé de photocatalyse solaire.

Mots clés Plasmonique, photocatalyse, électrons chauds, assemblées de nanoparticules, agrégats nanostructurés, dimère, simulation numérique, modélisation analytique, propriétés électroniques.

Résumé court La gestion de l'énergie et de l'eau est un défi majeur du XXI^e siècle. En ce qui concerne l'eau, le réchauffement climatique, la surexploitation et la pollution contraignent la quantité de ressource disponible. Dans ce contexte, les autorités européennes listent un certain nombre de polluants récalcitrants, que les méthodes appliquées en station d'épuration ne permettent pas d'éliminer. Dans cette étude, nous travaillons dans le cadre d'une méthode de dépollution « avancée » : la photocatalyse plasmonique, qui permettrait d'utiliser la ressource solaire pour éliminer ces polluants à l'aide de films contenant des nanoparticules d'or ou d'argent. En effet, les électrons présents dans ces nanostructures sont capables d'emmagasiner une grande quantité d'énergie lumineuse et de la transférer à des polluants, ce qui conduit à leur destruction. Pour comprendre ce mécanisme, nous avons développé des modèles mathématiques et des outils numériques qui permettront à terme d'optimiser ces films.

Résumé long Les nanostructures plasmoniques à base de métaux nobles sont utilisées en tant que photocapteurs en biologie, en tant que surfaces actives pour la détection photochimique (spectroscopie Raman exaltée de surface), pour manipuler la lumière à l'échelle nano en optoélectronique, ou encore pour agir in situ en médecine avec des applications en traitement médicamenteux ciblé ou en nanochirurgie. Ces matériaux sont également envisagés en photocatalyse pour la production d'hydrogène ou d'éthylène et la dépollution de l'eau. Pour cela, on utilise généralement des matériaux semi-conducteurs auxquels on associe des nanoparticules, ce qui permet de tirer parti d'une plus large partie du spectre solaire. Une approche alternative est également envisagée : la photocatalyse plasmonique directe, qui utilise des systèmes contenant uniquement des nanoparticules plasmoniques (films nanocomposites ou nanoparticules supportées).

Les résultats expérimentaux indiquent que la photocatalyse plasmonique directe découle en partie de la génération d'électrons chauds par les nanoparticules sous l'effet de l'irradiation lumineuse. La description théorique de ce mécanisme se heurte à deux difficultés majeures. D'une part, la modélisation analytique et la simulation numérique du comportement optique de photocatalyseurs réalistes relèvent du défi à cause de la forte

dépendance aux caractéristiques microscopiques du système : nature des matériaux, taille et forme des nanoparticules, interactions interparticules. D'autre part, les temps caractéristiques du mécanisme de génération d'électrons chauds sont trop courts pour pouvoir mener des études expérimentales quantitatives.

Dans cette étude, nous avons utilisé des approches analytiques et numériques pour étudier le comportement optique (champ électrique et sections efficaces) de systèmes contenant une à quelques centaines de nanoparticules d'or ou d'argent. Nous avons d'abord étudié la réponse optique grâce à une approche électrodynamique classique. Pour décrire la dépendance spectrale de la permittivité de ces métaux, nous avons établi un critère de validité du modèle de Drude et proposé une extension phénoménologique permettant de tenir compte de la variation spectrale de l'amortissement plasmon. Nous avons également proposé et validé une méthode de simulation numérique permettant d'approcher le cas d'une assemblée de nanoparticule à la fois dense (fortes interactions) et étendue (contenant de nombreuses nanoparticules). Cette méthode a été comparée au modèle de Maxwell Garnett et à une de ses extensions tenant compte des interactions. Nous avons proposé une limite de validité multicritère qualitative du modèle de Maxwell Garnett, en fonction de la fraction volumique de métal, de la nature des matériaux et de l'organisation spatiale. A partir des résultats obtenus pour la réponse optique, nous avons ensuite étudié la génération d'électrons chauds par des nanoparticules plasmoniques. A partir de modèles proposés dans la littérature, nous avons construit un modèle semi-analytique basé sur la théorie quantique des perturbation, permettant de simuler les taux de génération, l'énergie et la répartition spatiale des électrons chauds. En combinant les modélisations numériques du comportement optique au modèle de génération d'électrons chauds, nous avons étudié le cas de deux nanoparticules en interaction. Nous avons confirmé que les interactions engendrent une augmentation des taux de génération et de la directionnalité de la génération d'électrons chauds, faisant de ces systèmes de bons candidats pour le développement d'un procédé de dépollution de l'eau par voie solaire. Les résultats obtenus devraient permettre à terme de simuler les propriétés de génération d'électrons chauds par un film de nanoparticules sous irradiation artificielle ou solaire, qui pourront être comparées à des mesures sur des films expérimentaux.

Résumé en anglais

Title Theoretical study of plasmonic nanostructures optical properties and their influence on hot electrons generation : a first step toward a solar photocatalysis process.

Key words Plasmonics, photocatalysis, hot electrons, assemblies of nanoparticles, nanostructured aggregates, dimer, numerical simulation, analytical modelling, electronic properties.

Short abstract Energy and water management is a major challenge of the 21st century. Concerning water, global warming, overexploitation and pollution are constraining the quantity of available resources. In this context, the European authorities listed a number of recalcitrant pollutants, that are not removed by usual wastewater treatment methods. In this study, we worked within the framework of an ‘advanced’ depollution method : , plasmonic photocatalysis, which could make it possible to use the solar resource to eliminate these pollutants using gold or silver nanoparticles-based films. Indeed, the electrons of these nanostructures can store a large amount of light energy and transfer it to pollutants, which leads to their destruction. To understand this mechanism, we developed mathematical models and numerical tools that should eventually allow for the optimization of these films.

Long abstract Plasmonic nanostructures based on noble metals are used as photosensors in biology, as active surfaces for photochemical detection (surface enhanced Raman spectroscopy), to manipulate light at the nano-scale in optoelectronics, or to act in situ in medicine with applications in targeted drug treatment or nanosurgery. These materials are also considered in photocatalysis for the production of hydrogen or ethylene and the depollution of water. Semiconductor materials are generally used in combination with nanoparticles, which makes it possible to take advantage of a larger part of the solar spectrum. An alternative approach is also being considered : direct plasmonic photocatalysis, which makes use of systems containing only plasmonic nanoparticles, such as nanocomposite films or supported nanoparticles.

Experimental results indicate that direct plasmonic photocatalysis is partly due to the generation of hot electrons by the nanostructure under the effect of light irradiation. The theoretical description of this mechanism faces two major difficulties. On the one hand, the analytical modeling and numerical simulation of the optical behavior of realistic are challenging because of the strong dependence on the microscopic characteristics of the system : nature of the materials, , size and shape of the nanoparticles, inter-particle interactions. On the other hand, the characteristic times of the hot electron generation

mechanism are too short to conduct quantitative experimental studies. In this study, we used analytical and numerical approaches to study the behavior of systems containing one to a few hundred gold or silver nanoparticles. We first studied the optical response (electric fields and optical cross-sections) using a classical electrodynamic approach. To describe the spectral dependence of the permittivity of these metals, we established a validity criterion for Drude's model and proposed a phenomenological extension allowing to account for the spectral variation of the plasmon damping. We also proposed and validated a numerical simulation method allowing to approach the case of a dense (strong interactions) and extended (containing many nanoparticles) nanoparticle assembly. This method has been compared to Maxwell Garnett's model and to one of its extensions taking into account inter-particles interactions. We proposed a qualitative multi-criteria validity limit of the Maxwell Garnett model, depending on the metal volume fraction, the nature of the materials and the spatial organization. Based on this study of the optical response, we then investigated the generation of hot electrons by plasmonic nanoparticles. Starting from models proposed in the literature, we built a semi-analytical model using quantum perturbation theory to simulate the generation rates, energy and spatial distribution of hot electrons. By combining the numerical modeling of the optical behavior with the hot electron generation model, we studied the case of two interacting nanoparticles. We confirmed that inter-particles interactions lead to an increase in the generation rates and directionality of the hot electron generation, making these systems good candidates for the development of a solar water purification process. The obtained results should enable to simulate the properties of hot electron generation by a films of nanoparticles under artificial or solar irradiation, which can be compared to measurements on experimental films.