



HAL
open science

FAÇONNAGE DE MODES PLASMONS DANS DES COLLOÏDES D'OR

Alexandre Teulle

► **To cite this version:**

Alexandre Teulle. FAÇONNAGE DE MODES PLASMONS DANS DES COLLOÏDES D'OR. Physique [physics].
Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), 2013. Français. <NNT : >. <tel-01792951>

HAL Id: tel-01792951

<https://theses.hal.science/tel-01792951v1>

Submitted on 16 May 2018

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.



HAL Authorization



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le 16/09/2013 par :

ALEXANDRE TEULLE

Façonnage de modes plasmons dans des colloïdes d'or

JURY

DAVID GUÉRY-ODELIN	Professeur	Président du Jury
ALEXANDRE BOUHELIER	Chargé de recherche	Rapporteur
OLIVIER MARTIN	Professeur	Rapporteur
JOACHIM KRENN	Professeur	Examineur
ARNAUD ARBOUET	Chargé de recherche	Invité
ERIK DUJARDIN	Directeur de recherche	Co-directeur de thèse
CHRISTIAN GIRARD	Directeur de recherche	Co-directeur de thèse

École doctorale et spécialité :

SDM : Nano-physique, nano-composants, nano-mesures - COP 00

Unité de Recherche :

Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (UPR 8011)

Directeur(s) de Thèse :

Dr. Erik DUJARDIN et Dr. Christian GIRARD

Rapporteurs :

Dr. Alexandre BOUHELIER et Prof. Olivier MARTIN

Remerciements

J'aimerais remercier en premier lieu Christian Girard et Erik Dujardin qui m'ont fait confiance et permis de réaliser cette thèse. Tout au long de ces trois années de recherche, ils se sont montrés disponibles, m'ont guidé tout en me laissant autonome, et m'ont beaucoup appris. Je leur en suis extrêmement reconnaissant.

Par ailleurs, je remercie Olivier Martin et Alexandre Bouhelier d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Merci également à Joachim Krenn, David Guéry-Odelin, et Arnaud Arbouet pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Grâce à l'aide et aux contributions d'Audrey Sanchot, Arnaud Arbouet, Sviatlana Viarbitskaya, Aurélien Cuche du CEMES, et enfin Michel Bosman de l'IMRE à Singapour, les interprétations et simulations de ce manuscrit s'appuient sur des données expérimentales solides. Celui-ci s'en trouve considérablement enrichi. Par ailleurs, je les remercie de m'avoir formé à ces techniques passionnantes. J'ai aussi été initié à d'autres méthodes expérimentales, non présentées ici, par Childéric Séverac de l'ITAV pour la microscopie de fluorescence, et Adnen Mlayah pour la spectroscopie Raman. Merci également à Renaud Marty pour l'aide qu'il m'a apportée pour les codes en Fortran.

Ces mesures expérimentales n'auraient pas été possibles sans l'excellent travail des chimistes de l'équipe, Agathe, Guru, Shankar, Aniket et Jadab, ainsi que Mei Li de l'Université de Bristol, qui ont synthétisé les objets colloïdaux.

Je remercie Christiane Duprat, Christophe Capello et les autres membres de l'équipe de l'AIME, ainsi que Christian Bourgerette, Philippe Salles et Antoine Zwick du CEMES pour leur aide technique inestimable. Merci également au groupement de calcul CALMIP, dont le supercalculateur HYPERION a permis de réaliser l'ensemble des simulations présentées dans ce manuscrit. L'aide du service administratif du CEMES et le soutien de NEXT pour mon séjour à Singapour ont par ailleurs été très précieux.

Un grand merci à tous les membres du CEMES, permanents et non-permanents, que j'ai côtoyés pendant ces trois ans, et avec qui j'ai pris grand plaisir à discuter. Ils contribuent à la convivialité et à l'ambiance chaleureuse qui règnent dans ce laboratoire.

Enfin, je remercie ma famille pour son soutien indéfectible. Une mention particulière pour ma sœur Barbara qui a entièrement relu le manuscrit, et pour mon amie Emma pour toute l'aide, le soutien et le réconfort qu'elle m'a apportés durant ces trois années éprouvantes mais captivantes.

Table des matières

Introduction	3
I Techniques expérimentales et méthodes de simulation pour la plasmonique	7
I.1 Plasmonique colloïdale	7
I.1.1 Introduction à la plasmonique	7
I.1.2 Apport de la chimie colloïdale	13
I.2 Techniques d'imagerie des plasmons de surface supportés par des nanoparticules . . .	17
I.2.1 Microscopie optique	17
I.2.2 Microscopie de champ proche	22
I.2.3 Sondes électroniques	24
I.2.4 Observation indirecte	26
I.3 Méthodes de simulation	28
I.3.1 Finite Difference Time Domain – FDTD	29
I.3.2 Discrete Dipole Approximation – DDA	30
I.3.3 Green Dyadic Method – GDM	32
II Contraste optique au voisinage de nanoparticules d'or	37
II.1 Champ proche au voisinage d'une sphère métallique déposée sur un substrat	38
II.1.1 Sphère de métal dans un milieu diélectrique	38
II.1.2 Sphère de métal posée sur un substrat plan	40
II.1.3 Extension à d'autres géométries : le cas des ellipsoïdes de révolution	42
II.2 Visibilité d'une sphère d'or dans un environnement diélectrique	43
II.2.1 Permittivité diélectrique de l'or	43
II.2.2 Contraste optique et invisibilité locale	45
II.3 Photomigration	48
II.3.1 Principe	49
II.3.2 Mécanismes de migration	52
II.3.3 Présentation des objets	53
II.3.4 Méthode expérimentale	53
II.3.5 Résultats	54
III Imagerie des modes plasmons par luminescence à deux photons (TPL)	63
III.1 Mécanisme de luminescence et dispositif expérimental	65
III.1.1 Luminescence de l'or à un et deux photons	65

III.1.2	Influence des plasmons sur le signal de TPL	67
III.1.3	Dispositif expérimental	68
III.1.4	Calibration	70
III.2	Outil de simulation	72
III.2.1	Modélisation du phénomène	73
III.2.2	Description du faisceau gaussien	75
III.2.3	Construction des cartes TPL	78
III.3	TPL de colloïdes d'or	81
III.3.1	Nano-bâtonnets d'or isolés	81
III.3.2	Nano-bâtonnets d'or couplés	84
III.3.3	Nano-prismes d'or isolés	86
IV	Densité locale d'états plasmoniques (LDOS)	93
IV.1	De la TPL à la LDOS plasmonique	95
IV.1.1	LDOS photonique	95
IV.1.2	Lien entre cartes TPL et LDOS plasmonique	98
IV.2	Ingénierie des modes plasmoniques	104
IV.2.1	Distribution modale d'un prisme isolé	104
IV.2.2	Modification de la taille et de la forme d'une particule isolée	106
IV.2.3	Redistribution modale par couplage	108
IV.2.4	Porte logique plasmonique modale	110
V	Étude de chaînes de nanoparticules d'or par spectroscopie de perte d'énergie des électrons	115
V.1	Chaînes de nanoparticules colloïdales	116
V.1.1	Synthèse des nanoparticules	116
V.1.2	Auto-assemblage	118
V.1.3	Spectre d'absorption	120
V.2	Étude par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons	121
V.2.1	Dispositif expérimental	122
V.2.2	Modèle analytique	123
V.2.3	Résultats expérimentaux	132
Conclusion		143
Bibliographie		148
Articles publiés		161

Introduction

Transport et traitement de l'information optique, capteurs ultrasensibles de molécules chimiques et biologiques, imagerie médicale, traitement du cancer, superlentilles, matériaux invisibles, énergie solaire photovoltaïque... Qui aurait pu imaginer, à l'aube de sa mise en évidence à la fin des années cinquante, qu'un mécanisme *a priori* simple comme l'oscillation collective des électrons confinés à la surface d'un métal, jouerait un rôle dans autant de domaines d'applications différents ?

En 1957, quand R.H. RICHIE [1] prédit théoriquement l'effet du confinement d'un mince feuillet métallique sur la résonance du gaz d'électrons, la seule méthode alors connue pour mettre en évidence cette prédiction est de faire interagir un faisceau d'électrons avec le film de métal [2]. Ce n'est qu'une dizaine d'années plus tard qu'A. OTTO [3], H. RAETHER et E. KRETSCHMANN [4] rendent ce domaine accessible en démontrant la possibilité d'induire le mouvement collectif des électrons, appelé plasmon de surface, avec une source de lumière. Cette découverte aura des répercussions dans deux domaines d'application en particulier : la détection de molécules [5], qui exploite l'influence du milieu environnant le métal sur la résonance des électrons, et la spectroscopie Raman, dont la sensibilité se trouve grandement améliorée grâce à la forte amplification du champ électrique au-dessus du film métallique, en particulier s'il est rugueux [6]. Il faut alors attendre les années 90 et le développement d'outils de caractérisation morphologique (microscopes électronique à balayage et à force atomique), de nano-structuration du métal (lithographie électronique et ionique) et de mesure du champ électrique au voisinage immédiat du métal (microscopie optique en champ proche), pour assister à une multiplication considérable d'études sur les plasmons et à un réel essor de ce domaine, qui prend alors le nom de plasmonique [7].

Ces travaux mettent en évidence plusieurs propriétés remarquables des plasmons de surface. Par exemple, ces oscillations de la densité de charge surfacique propagent l'énergie électromagnétique sur plusieurs microns parallèlement à l'interface métallique, tout en assurant un confinement de cette énergie sur quelques nanomètres perpendiculairement à la surface de métal. Cette spécificité est exploitée pour la conception de guides d'onde [8] et pour l'adressage de molécules fluorescentes. Outre une localisation du champ électrique local, les plasmons de surface sont à l'origine d'une exaltation de ce champ au voisinage de la surface métallique. Plusieurs études ont montré qu'un confinement bi- ou tridimensionnel du gaz électronique modifie spectralement et spatialement les propriétés de confinement et d'exaltation du champ électrique [9]. L'assemblage de nanoparticules et le couplage plasmonique qui peut en résulter est un second levier de contrôle de la réponse optique des structures de métal [10]. Pour ces raisons, les nanoparticules métalliques de différentes formes supportant plusieurs modes de résonance plasmon ont un énorme potentiel applicatif, par exemple pour la fabrication de dispositifs plasmoniques à l'interface entre l'électronique et l'optique. De plus, ces structures présentent généra-

lement de fortes modulations spatiales de la densité d'états des photons, ce qui permet de contrôler à loisir les propriétés d'excitation et d'émission de centres émetteurs.

La lithographie électronique offre un excellent moyen de créer des objets métalliques isolés ou assemblés de forme voulue. Cependant, cette technique produit des objets très polycristallins aux contours approximativement définis, ce qui a pour effet de réduire l'efficacité de la résonance plasmon [11]. La chimie colloïdale est une alternative intéressante pour élaborer des nanoparticules de métal, notamment car elle produit des objets hautement cristallins délimités par des faces quasiment planes à l'échelle atomique et qu'elle permet de les assembler avec un bon contrôle de la distance interparticule.

De façon intéressante, les plasmons de surface localisés ont été originellement exploités puis étudiés sous forme colloïdale. En effet, l'Homme exploite depuis des siècles les propriétés d'absorption de grains métalliques sous forme d'inclusions dans des vitraux et objets en verre afin de leur donner une coloration intense lorsque la lumière les traverse. Puis, au milieu du XIX^e siècle, M. FARADAY s'intéresse à l'interaction de suspensions colloïdales d'or et d'autres métaux avec la lumière [12]. Un demi-siècle plus tard, R.A. ZSIGMONDY invente ce que l'on peut considérer comme l'ancêtre du microscope en champ sombre et observe la diffusion de la lumière provenant de nanoparticules d'or individuelles [13, 14], qui fut ensuite théorisée par J.C.M. GARNETT [15, 16].

Cela fait donc très longtemps que les scientifiques ont remarqué les propriétés optiques extraordinaires de particules métalliques, mais c'est seulement depuis quelques années que le développement de la lithographie électronique et de la chimie colloïdale permet de fabriquer différents objets, et que les progrès des techniques de caractérisation permettent de les étudier.

Dans ce contexte, ce manuscrit présente des travaux expérimentaux et théoriques originaux s'efforçant de mettre en lumière les propriétés spectrales et spatiales des modes de résonance plasmon supportés par des nanoparticules colloïdales d'or de formes variées (sphères, bâtonnets, prismes) isolées et couplées. Les objectifs généraux que nous voulons atteindre dans ce travail de thèse sont une connaissance approfondie des différents modes plasmons localisés dans ces structures, et des moyens d'agir sur les propriétés optiques associées à ces modes d'oscillations collectives. Nous utiliserons pour cela différentes techniques expérimentales déjà employées, et espérons compléter, à la lumière de ces résultats nouveaux, les connaissances sur les mécanismes à l'œuvre dans ces méthodes expérimentales. Pour ce faire, nous nous appuierons aussi sur des modélisations analytiques qui demanderont un travail spécifique d'adaptation de la méthode de Green Dyadique pour produire des résultats théoriques. La structure détaillée de ce manuscrit, articulé en cinq chapitres, est la suivante.

- Le premier chapitre introduit brièvement les différents types d'oscillations collectives électroniques pouvant exister dans un métal puis évoque quelques unes des possibilités de synthèse et d'assemblage d'objets métalliques par la chimie colloïdale. La seconde partie est un tour d'horizon, sous l'angle des particules métalliques, des différentes techniques de caractérisation des plasmons de surface. Une présentation de trois des méthodes de simulation majoritairement utilisées pour étudier les propriétés plasmoniques de structures métalliques, en particulier la méthode de Green Dyadique que nous emploierons presque exclusivement dans le présent mémoire, clôt ce chapitre.
- Le second chapitre est dédié à l'étude du contraste optique au voisinage de particules déposées

sur un substrat diélectrique. Nous exposerons dans un premier temps le modèle de la polarisabilité habillée qui décrit la réponse optique d'une sphère déposée sur une surface, et nous le généraliserons au cas des ellipsoïdes de révolution. Ce modèle nous permettra de mettre en évidence, dans le cas d'une nano-sphère d'or, un phénomène inédit d'invisibilité à certaines longueurs d'ondes. Enfin, nous proposerons une étude expérimentale de mesure du contraste optique au voisinage de prismes d'or par photomigration moléculaire. Nous tenterons de corrélérer les images topographiques expérimentales à des cartes de l'intensité du champ électrique calculées avec la méthode de Green Dyadique. La nouveauté de notre approche réside dans l'utilisation d'une molécule photosensible originale s'affranchissant du besoin d'être utilisée conjointement avec une matrice polymère, ainsi que dans l'étude de particules colloïdales, jamais caractérisées par cette méthode à notre connaissance. Nous espérons que la grande sensibilité du composé, associée à la résonance plasmon particulièrement fine et efficace des nanoparticules cristallines, nous permettront de mesurer des modulations du contraste optique à la surface des objets.

- Le troisième chapitre s'intéresse à la réponse non-linéaire de nanoparticules d'or afin d'étudier les plasmons de surface dans ces structures. Plus particulièrement, nous emploierons la méthode de luminescence à deux photons qui exploite un mécanisme d'émission de rayonnement électromagnétique propre à certains métaux et qui permet de cartographier la localisation et l'exaltation du champ électrique à la surface des objets. Pour cela, l'échantillon étudié est balayé par un faisceau laser fortement focalisé qui induit un rayonnement non-linéaire. Ce signal est collecté en champ lointain, ce qui permet la reconstruction de cartes de luminescence. Nous présenterons le mécanisme conduisant à l'émission de ce signal de luminescence et nous appuierons sur divers exemples de la littérature pour expliciter le lien étroit entre cette réponse non-linéaire et les plasmons de surface supportés par les nanoparticules. Notre étude expérimentale portera plus précisément sur le couplage de bâtonnets colloïdaux, ainsi que sur des prismes bi-cristallins de formes et tailles variées. En s'inspirant du dispositif expérimental de luminescence à deux photons et du formalisme développé dans le cadre de la génération de seconde harmonique, nous établirons un modèle de simulation original permettant de calculer des cartes de luminescence. Cet outil numérique nourrira l'interprétation des résultats expérimentaux. En particulier, nous étudierons et tenterons d'expliquer l'influence de la polarisation, de la taille, de la forme et du couplage des particules sur leur propriétés plasmoniques.
- Le quatrième chapitre s'appuie sur des données expérimentales relatives au chapitre 3 pour illustrer le lien entre le signal de luminescence à deux photons et la densité locale d'états photoniques au voisinage du métal, qui avait déjà été évoqué dans la littérature [17], mais jamais démontré. Par une description dipolaire de la réponse du métal induite par le faisceau laser utilisé en TPL, nous montrerons formellement que le signal de TPL est en réalité corrélé à la densité locale d'états dans la matière, donc relative aux plasmons. Ceci nous permettra d'élaborer un outil de simulation original capable de calculer à différentes énergies la densité de modes plasmoniques dans des structures métalliques de forme arbitraire, ainsi que la distribution spatiale de ces modes. Avec cet instrument de simulation et l'outil expérimental de luminescence à deux photons, nous explorerons deux façons d'ajuster les propriétés modales de ces objets : la modifi-

cation de la morphologie et le couplage. Cette étude nous amènera à proposer dans la troisième section un nouveau concept de porte logique plasmonique modale.

- Le cinquième et dernier chapitre examine la réponse plasmonique de chaînes de particules d’or fusionnées. Pour cela, nous utiliserons la méthode de mesure du signal de perte d’énergie d’un faisceau d’électrons balayant le métal, celle-là même qui permit voilà environ 60 ans de démontrer l’existence des résonances électroniques collectives. Les progrès considérables de cette technique nous permettent de mesurer avec une excellente résolution la réponse spatiale et spectrale de ces structures particulièrement délicates à étudier du fait de leur dimensions hors norme, à savoir un diamètre d’une dizaine de nanomètres et une extension spatiale pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Nous présenterons dans un premier temps la synthèse et les propriétés d’absorption de ces objets, ainsi que le dispositif expérimental avec lequel notre collaborateur a effectué les mesures à Singapour. Puis, nous modéliserons l’interaction du faisceau d’électrons avec une sphère métallique, avec la possibilité de tenir compte des effets de non-localité de la réponse électronique de la particule. Cette modélisation, qui se généralise aisément à des objets de forme arbitraire, montrera en outre, par une méthode alternative à celle proposée dans la littérature [18], que le signal de perte est relié à la densité locale d’états au voisinage des structures de métal, projetée sur la trajectoire du faisceau électronique. Pour finir, nous analyserons une série de résultats expérimentaux portant sur des réseaux de nanoparticules d’or coalescées, en nous aidant de cartes de la densité d’états locale simulées avec la méthode de Green Dyadique. La coalescence des nanoparticules devrait considérablement modifier les propriétés optiques spectrales et spatiales de ces objets atypiques, jamais étudiés auparavant.

Nous espérons qu’une atteinte, même partielle, des objectifs fixés, contribuera à la connaissance générale des plasmons de surface localisés, motivera de nouvelles expériences et mettra en lumière quelques pistes possibles d’exploitation des propriétés singulières de ces résonances collectives électroniques, en soulignant l’apport précieux que peut amener la chimie colloïdale à ce domaine de recherche en pleine expansion.

Chapitre I

Techniques expérimentales et méthodes de simulation pour la plasmonique

I.1 Plasmonique colloïdale

I.1.1 Introduction à la plasmonique

Plasmons de Volume

En 1900, trois ans après la preuve expérimentale de l'existence de l'électron par J.J. THOMSON, P. DRUDE propose une description du mouvement des électrons de conduction dans un métal en s'inspirant de la théorie cinétique des gaz [19]. Selon cette représentation, les électrons sont des particules classiques n'interagissant pas entre elles et se déplaçant dans un réseau fixe d'ions positifs (noyaux atomiques et électrons de cœur); l'ensemble de ces particules est appelé « plasma ». Les électrons subissent des « chocs » avec ces noyaux positifs, la durée moyenne entre deux collisions étant définie par le temps de relaxation τ . Le modèle de Drude explique plusieurs propriétés des métaux comme la conductivité thermique et électrique ou encore l'effet Hall dit « classique ». En particulier, il prévoit l'existence d'une fréquence spécifique à laquelle les électrons oscillent collectivement et librement avec un amortissement réduit. Cette vibration du plasma d'électrons est appelée plasmon de volume. Dans le système d'unités CGS électrostatique¹, la pulsation plasmon ω_p s'exprime en fonction de la densité n d'électrons libres par unité de volume dans le métal, de la charge élémentaire e de l'électron et de sa masse optique effective m^* , par l'expression :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m^*}}. \quad (\text{I.1})$$

L'onde associée à cette oscillation étant longitudinale, il n'est pas possible de l'exciter par couplage avec une onde électromagnétique, transverse par nature [20]. Par contre, un transfert d'énergie cinétique par l'intermédiaire d'une collision avec une particule peut provoquer ce mouvement d'ensemble. Cet effet est mis en évidence par un grand nombre de mesures en réflexion de la diffusion inélastique

1. Dans ce manuscrit, le système d'unités CGS électrostatique est utilisé afin d'exprimer plus simplement certaines grandeurs. En particulier, les polarisabilités sont homogènes dans ce système à un volume, et les tenseurs d'action à l'inverse d'un volume.

d'un faisceau d'électrons par différents métaux [21]. Ces études révèlent la présence de pics d'énergie dont la position est toujours la même pour un métal donné, signe qu'ils correspondent à une perte d'énergie spécifique après interaction du faisceau incident avec les électrons du métal. D'abord attribués à des transitions interbandes, ils sont ensuite associés aux oscillations des électrons de conduction, grâce aux travaux de D. PINES et D. BOHM [22]. Lorsque les expériences portent sur la diffusion par un mince feuillet de métal [23], un autre pic, d'énergie moindre, est mis en évidence. R.H. RITCHIE [1] explique qu'il est lié au confinement engendré par la faible épaisseur du film, dont la charge surfacique induit un champ de dépolérisation à l'origine d'un décalage spectral vers le rouge de la résonance plasmon d'un facteur² $\sqrt{2}$ ou $\sqrt{3}$, selon que le film est continu ou constitué de grains sphériques. Ultérieurement, le rôle prépondérant de l'interface dans le positionnement de la résonance de cette oscillation de plus basse énergie est mis en évidence théoriquement par E.A. STERN et R.A. FERRELL [24], et expérimentalement par C.J. POWELL et J.B. SWANN [2] (FIGURE I.1a).

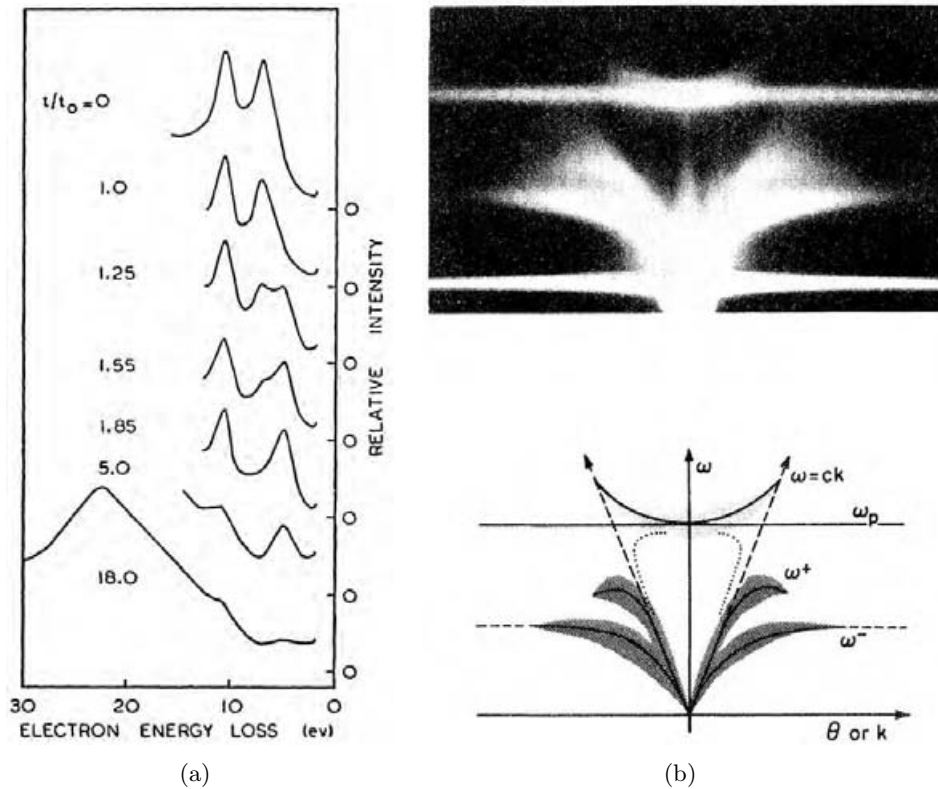


FIGURE I.1 – (a) Spectre de pertes d'énergie d'un faisceau d'électrons après réflexion sur un film de magnésium à différents stades d'oxydation du film. La position du pic du plasmon de volume (i.e. de plus haute énergie) n'est pas affectée par l'oxydation du feuillet, tandis que le second est décalé par la modification de l'interface. Figure adaptée de la référence [2]. (b) Spectre de pertes d'énergie d'un faisceau d'électrons à travers un film d'aluminium oxydé de 16 nm d'épaisseur, révélant les modes plasmons de surface ω^+ et ω^- typiques d'un système tricouche. Figures adaptées de la référence [25].

Du fait de la nature surfacique des charges impliquées, ces oscillations sont nommées résonances plasmon de surface (*Surface Plasmon Resonance – SPR*). Par la suite, des mesures en transmission

2. Pour une interface métal/air. Dans le cas général, $\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_{diel}}}$

de la modification du vecteur d'onde et de l'énergie d'un faisceau d'électrons à travers de minces films métalliques [25] permettent le tracé de la relation de dispersion $\omega(k)$ de cette onde (FIGURE I.1b). Nous remarquons sur cette figure que les courbes de dispersion des plasmons se situent en dehors du cône de lumière. Toutefois, comme nous allons le voir, il est possible de coupler ces modes plasmons de surface avec la lumière. Cette oscillation particulière résultant de l'hybridation d'un plasmon de surface avec une onde électromagnétique est appelée plasmon polariton de surface (*Surface Plasmon Polariton* – SPP).

Plasmons Polaritons de Surface (*Surface Plasmon Polariton* – SPP)

La résolution des équations de Maxwell à l'interface d'un métal et d'un diélectrique de constantes diélectriques respectives $\varepsilon_m(\omega)$ et ε_d prévoit l'existence de solutions évanescentes perpendiculairement à l'interface (direction Oz) et se propageant le long de celle-ci (direction Ox par exemple). Ces ondes confinées à la surface du métal n'existent que dans le mode de polarisation transverse magnétique (TM) ; la relation de dispersion entre le vecteur d'onde k_{sp} de l'onde plasmon et la pulsation ω s'écrit [20] :

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega)\varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d}}. \quad (\text{I.2})$$

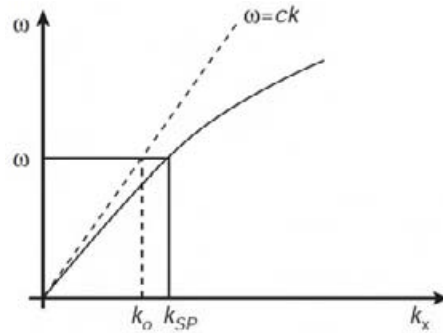


FIGURE I.2 – Courbe de dispersion d'une onde plasmon de surface pour une interface métal/diélectrique. La droite en pointillés représente la relation entre la fréquence angulaire et le vecteur d'onde d'un photon dans le milieu diélectrique. Figure extraite de la référence [26].

La représentation de cette relation de dispersion $\omega = f(k_{sp})$ (en prenant par exemple l'expression de $\varepsilon_m(\omega)$ issue du modèle de Drude) et de la relation de dispersion de la lumière dans le milieu diélectrique montre que les deux tracés ne se croisent pas (FIGURE I.2). Cela signifie qu'il est impossible de coupler une onde électromagnétique propagative standard avec un plasmon de surface. A. OTTO [3], puis H. KRETSCHMANN et E. RAETHER [4] dans une configuration légèrement différente, proposent d'utiliser un prisme en configuration de réflexion totale interne pour générer une onde évanescente de Fresnel qui a pour effet de combler cette différence de nombre d'onde dans le verre et permet le couplage à un plasmon de surface à l'interface métal/air. Il existe d'autres façons de coupler une onde lumineuse à une onde de plasmon de surface. Par exemple, le lancement de SPP peut se faire par nanostructuration du film métallique ou bien encore à l'aide d'un objectif à grande ouverture numérique permettant une focalisation d'un faisceau incident à la limite de diffraction. A ces méthodes en champ lointain s'ajoute une technique permettant d'exciter des SPP localement grâce à une pointe de

microscope en champ proche (fibre optique effilée) engendrant des ondes évanescentes. Les différentes techniques pour exciter des SPP par l'intermédiaire de photons sont résumées dans la FIGURE I.3. Enfin, notons qu'un flux d'électrons peut aussi induire localement des plasmons de surface grâce au courant tunnel émis par une pointe STM placée à proximité de la surface métallique [27, 28].

Parallèlement au développement de ces différentes méthodes d'excitation des SPP, plusieurs voies d'exploitation technologique des propriétés singulières de ces ondes électroniques de surface ont été explorées. La grande sensibilité de la résonance à l'environnement extérieur a fait naître une nouvelle méthode de détection de molécules en temps réel par la mesure du décalage de la fréquence de résonance plasmon induit par une modification de l'indice de réfraction du milieu diélectrique. Par ailleurs, le caractère évanescent des SPP assure leur confinement sur des dimensions très inférieures à la limite de diffraction, permettant de concevoir le transport de l'énergie électromagnétique dans l'optique du traitement de l'information avec un degré de miniaturisation allant au-delà des possibilités des diélectriques, mais avec des cadences de fonctionnement plus rapides.

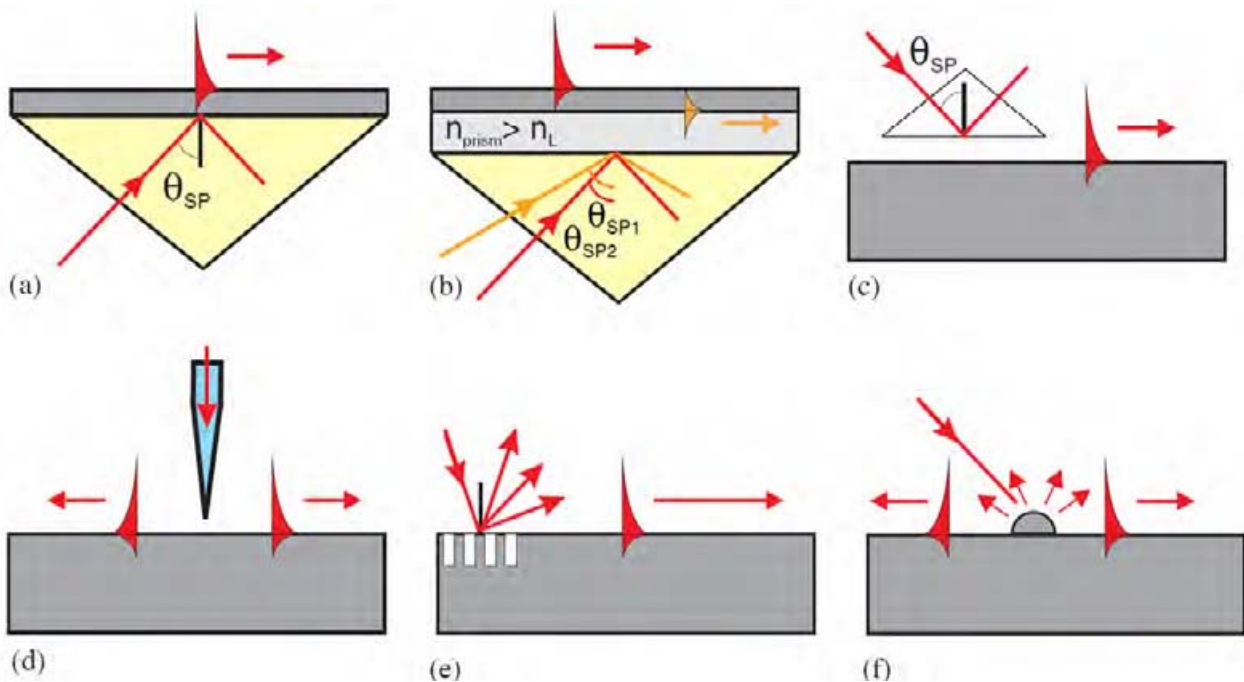


FIGURE I.3 – Différentes façons d'exciter un plasmon de surface propagatif : (a) et (b) Configurations de Kretschmann monocouche et bicouche. (c) Configuration d'Otto. (d) Avec une fibre optique effilée. (e) Diffusion par un réseau. (f) Diffusion par des rugosités. Figure adaptée de la référence [29].

Ainsi, une des spécificités des SPP, parfois limitative, réside dans l'obligation de recourir à des configurations contraignantes pour exciter ces ondes. En revanche, lorsque le confinement du gaz d'électrons dans le métal est bidimensionnel ou tridimensionnel, il est possible de créer des oscillations des électrons de conduction à la surface du métal par couplage direct avec un faisceau de lumière profilé spatialement sans condition particulière : ces ondes sont des plasmons de surface localisés (*Localized Surface Plasmon* – LSP).

Plasmons de surface localisés (*Localized Surface Plasmons – LSP*)

Une nanoparticule de métal qui présente des faces avec des orientations différentes, montre une certaine courbure de sa surface. Cette géométrie permet, par illumination directe, d’induire des ondes de plasmons localisés de surface [20]. A certaines fréquences spécifiques, fonctions du métal constituant la particule, de sa taille, de sa forme, et de son environnement extérieur, ces oscillations collectives des électrons présentent des résonances, donnant lieu à des exaltations du champ électromagnétique à l’intérieur de la particule mais surtout dans son voisinage immédiat. La diffusion Raman exaltée par effet de surface (*Surface Enhanced Raman Scattering – SERS*) tire profit de cet effet qui améliore considérablement la sensibilité par rapport à la spectroscopie Raman standard. Par ailleurs, tout comme les SPP délocalisés sont utilisés comme capteurs de molécules, les LSP confinés dans des structures métalliques sont employés comme dispositifs de détection, du fait de la forte variation de leur résonance avec l’indice optique du milieu environnant. La sensibilité de ces dispositifs est telle qu’elle permet de détecter des molécules uniques [30]. En outre, la dépendance de la résonance à la taille ou à la forme de la particule permet de concevoir des systèmes plasmoniques aux propriétés spectrales et spatiales ajustées par un contrôle précis de la géométrie des objets (FIGURE I.4a).

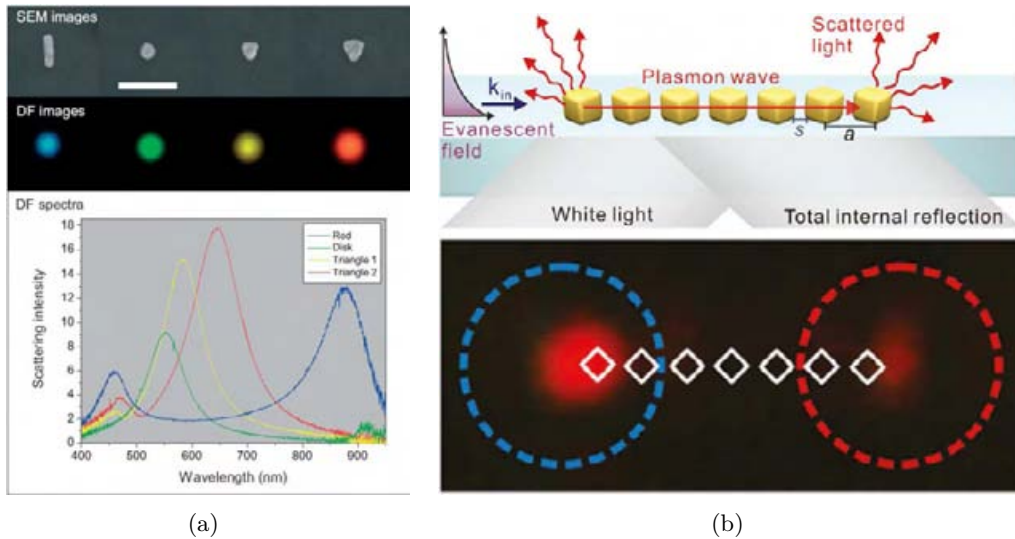


FIGURE I.4 – (a) Illustration de l’influence de la forme de nanoparticules d’argent lithographiées sur leur spectre d’extinction. Adapté de la référence [9]. (b) Réalisation expérimentale de guidage par couplage de plasmons localisés dans des nano-cubes d’or colloïdaux. Adapté de la référence [31].

A la différence des SPP, les plasmons de surface localisés ne permettent pas toujours de propager une excitation lumineuse car leur structure est restreinte à la surface qui délimite la particule. Un transport d’énergie et d’information à partir des LSP est toutefois possible par couplage de proche en proche entre particules. Cependant, l’efficacité de ce couplage est souvent réduite par les pertes dissipatives et radiatives. Pour atteindre un transfert optimal, la disposition et l’orientation des particules doivent être parfaitement régulières. En second lieu, il faut privilégier les particules exemptes de défauts de cristallinité et d’impuretés avec des faces parfaitement définies, idéalement des objets monocristallins. Ce guidage inter-particules a par exemple été réalisé expérimentalement avec des nano-cubes d’or cristallins [31] (FIGURE I.4b).

En outre, l'influence mutuelle entre particules métalliques peut être exploitée pour façonner leur réponse électromagnétique. Par exemple, en couplant deux particules individuelles présentant les mêmes propriétés, il en résulte un objet plasmonique avec de nouvelles propriétés spatiales et spectrales. Selon ce principe, J.R. KRENN *et al.* [32] montrent que le confinement du champ proche optique autour de particules d'or est resserré lorsque celles-ci sont assemblées pour former une chaîne discontinue. Une autre illustration du façonnage de la réponse électromagnétique des objets par couplage, sur un plan spectral cette fois-ci, est proposée par S.L. TEO *et al.* [33]. Ces chercheurs ajustent la distance entre des disques d'or formant un trimère de manière à décaler dans l'infrarouge la résonance plasmon, tout en conservant un fort confinement de l'énergie électromagnétique, pour des applications en SERS, par exemple.

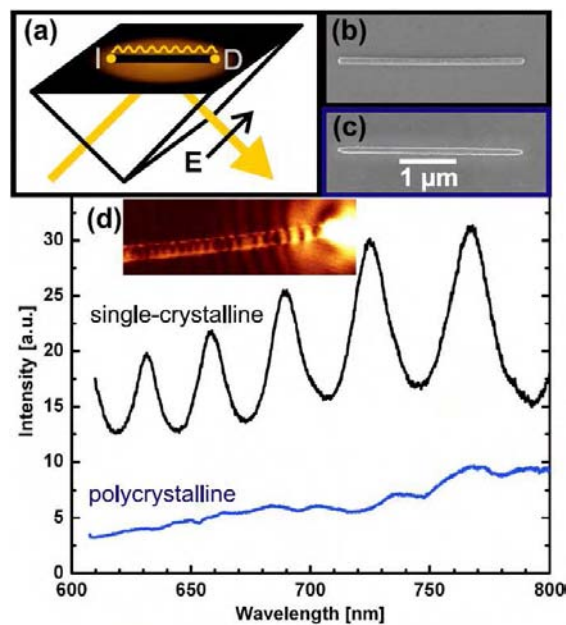


FIGURE I.5 – (a) Schéma de l'illumination de l'extrémité d'un nano-fil d'argent et détection de la lumière diffusée par l'autre extrémité. (b,c) Images SEM (*Scanning Electron Microscope*, microscope électronique à balayage) d'un nano-fil monocristallin obtenu par chimie colloïdale (b), et d'un barreau polycristallin fabriqué par lithographie électronique (c). (d) Image PSTM (voir section I.2) montrant l'établissement d'un mode résonant dans le fil colloïdal et spectre d'émission de l'extrémité distale de ce fil (noir) et du barreau lithographié (bleu). Du fait de la diffusion au niveau des joints de grain, l'amortissement du plasmon dans le barreau polycristallin est plus important (intensité plus faible) et les oscillations caractéristiques de la résonance sont fortement atténuées. Adapté de la référence [11].

Pour concevoir et assembler des objets métalliques de taille et de forme souhaitées, deux démarches sont possibles :

- La méthode *top-down* est la mise en forme du métal massif jusqu'à obtenir la géométrie et la configuration souhaitées. Cette approche comprend principalement les techniques de lithographie (optique, électronique, *nanoimprint...*) qui consistent à déposer le métal sur un substrat solide partiellement recouvert d'une résine. Cette résine est ensuite dissoute, pour laisser un substrat métallisé dans les zones où la résine n'était pas présente. Ces technologies éprouvées ont un degré de maturité élevé et connaissent un essor constant, grâce aux efforts conjoints

d'une large communauté scientifique et de l'industrie microélectronique. Néanmoins, elles se heurtent à un certain nombre de limitations. Parmi ces techniques, la lithographie électronique est majoritairement utilisée pour l'élaboration de structures plasmoniques, notamment pour sa résolution pouvant atteindre quelques nanomètres [34]. Cependant, les structures ainsi produites sont généralement très polycristallines, et présentent des faces et des contours peu réguliers.

- La seconde approche, dite *bottom-up*, est principalement représentée, dans le cas de la plasmonique, par la chimie colloïdale. Cette méthode comprend de multiples approches qui permettent de fabriquer des objets de formes et tailles variées, mais toutes produisent des objets monocristallins ou constitués de quelques cristaux. Ce haut degré de cristallinité se manifeste entre autres par un facteur de qualité de résonance plasmon plus important et une réponse modale mieux définie par rapport aux structures lithographiées. Une étude de D. DITLBACHER *et al.* [11] illustre parfaitement cet avantage (FIGURE I.5).

Contrairement aux objets lithographiés, l'élaboration et l'assemblage de particules colloïdales se fait généralement en deux étapes distinctes que nous présentons dans la section suivante.

I.1.2 Apport de la chimie colloïdale

Principe

Une suspension colloïdale est constituée de nanoparticules dispersées de manière stable dans un milieu homogène (des particules de fumée dans l'air, le lait constitué de globules gras en suspension dans une solution aqueuse, ou encore particules métalliques dans un solvant). Une méthode efficace pour obtenir des colloïdes de métal consiste à réduire des sels métalliques dans un solvant pour former des grains nanométriques monocristallins. Afin d'éviter l'agrégation de ces germes métalliques, la réduction doit se faire en présence d'un agent stabilisant, qui peut parfois aussi jouer le rôle de réducteur [35], de catalyseur ou encore d'inhibiteur de croissance [36] pour la synthèse de nanoparticules anisotropes. Les grains synthétisés de cette façon présentent une excellente monodispersité dans la mesure où leur nucléation se produit au même instant et la réaction se termine en même temps pour tous les germes, lorsque le sel métallique est totalement consommé. Les colloïdes métalliques présentent généralement une grande symétrie (quasiment isotrope) héritée de la haute symétrie de la structure cubique à faces centrées (CFC) que possèdent la plupart des métaux utilisés en plasmonique (or, argent, cuivre, aluminium...). L'argent est le métal idéal pour la génération et l'étude des plasmons, car sa résonance plasmon se situe dans un domaine du visible où il dissipe très peu l'énergie électromagnétique. Son utilisation est toutefois complexe car il s'oxyde très rapidement. L'or présente des caractéristiques similaires (longueur d'onde de résonance légèrement plus élevée, aux alentours de 520 nm) avec toutefois une dissipation plus élevée due aux transitions interbandes qui concurrencent l'excitation collective des électrons [20]. Cependant, l'or est inoxydable, ce qui lève bon nombre de contraintes techniques quant à son utilisation. Pour cette raison, et compte tenu du savoir-faire dont dispose notre équipe en matière de synthèse de nanoparticules d'or, nous étudierons exclusivement ce métal. Dans cette optique, nous présentons quelques unes des possibilités offertes par la chimie colloïdale pour l'élaboration de structures d'or. Des méthodes similaires ont été développées pour d'autres alliages ou métaux comme l'argent [37].

La méthode majoritairement utilisée pour la synthèse de germes maclés d'or a été originellement

développée par J. TURKEVICH *et al.* en 1951 [35] et reste quasiment inchangée depuis, hormis une amélioration de G. FRENS en 1973 [38]. Elle est basée sur l'utilisation de citrate qui d'une part permet la réduction d'un sel d'or $\text{HAu}^{(\text{III})}\text{Cl}_4$, et d'autre part assure la stabilité par répulsion électrostatique des germes cristallins formés en constituant une couche protectrice chargée négativement autour de chacun d'eux. Le rapport des quantités de sel d'or et de citrate définit la taille et la concentration des nanoparticules. Ce degré de liberté ne présente pas un grand intérêt pour ajuster les propriétés plasmoniques des objets car le diamètre d'une sphère métallique influe très peu sur la position de sa résonance spectrale [39]. D'autres approches pour modifier la réponse optique des colloïdes consistent en la modification du milieu environnant ou du métal (avec la possibilité d'utiliser des alliages [40]), mais la méthode offrant la plus grande latitude (aussi bien spectrale que spatiale) réside indéniablement dans la modification de la géométrie des particules.

Contrôle de la géométrie

La croissance de nanoparticules métalliques par la réduction d'un sel est essentiellement isotrope, il faut donc nécessairement introduire une brisure de symétrie pour obtenir des objets aux géométries anisotropes qui présenteront des résonances plasmon plus variées que celles d'une sphère. Par exemple, une particule de forme ellipsoïdale supporte deux modes de résonance dipolaires, selon que les électrons oscillent le long de l'axe de révolution de la particule (mode longitudinal) ou perpendiculairement à celui-ci (mode transverse) [41]. La position du pic de résonance longitudinale est déterminée par le rapport d'aspect de la particule ; le décalage s'effectuant vers les grandes longueurs d'ondes à mesure que le confinement du gaz d'électrons se relâche. De fait, ces objets allongés permettent une ingénierie spectrale des propriétés plasmoniques grâce à un contrôle de leurs dimensions. Pour synthétiser ce type de nanoparticules, C.J. MURPHY *et al.* [42, 36] utilisent comme point de départ des germes d'or de 4 nm de diamètre constitués de pentacristaux $\{111\}$ jumelés par une mince couronne $\{100\}$ obtenus par la méthode de Turkevich. Le CetylTrimethylAmmonium Bromide (CTAB) présente une grande affinité pour les faces $\{100\}$ de l'or. Utilisé en présence d'iodure, le CTAB freine la croissance des cristaux dans ces directions $\{100\}$ et conduit à la formation de nano-bâtonnets (FIGURE I.6a). C'est l'idée de séparer l'étape de croissance anisotrope des faces de celle de germination qui permet d'augmenter et d'ajuster le rapport d'aspect des bâtonnets. Outre des particules sphériques toujours présentes, cette synthèse produit, en présence d'iodure, d'autres structures bidimensionnelles comme des disques ou des triangles de faible épaisseur présentant divers degrés de troncature [43]. La concentration en ions iodure permet d'influer sur les proportions relatives entre particules quasi-sphériques, bâtonnets et prismes. Chaque type de géométrie est ensuite isolé par des étapes de purification (centrifugation et décantation) [41]. Il existe une autre méthode de synthèse de prismes, très majoritairement utilisée, est basée sur l'utilisation de polyvinylpyrrolidone (PVP) (FIGURE I.6b). J. SHARMA, post-doctorant au CEMES, a grandement amélioré ce procédé en proposant une méthode de synthèse de nano-prismes en présence d'ions halogénure.

Une seconde approche pour la conception de particules anisotropes passe par l'utilisation de *templates*, c'est-à-dire de structures à la forme bien définie servant de cadre pour la croissance des particules. Ceux-ci peuvent être rigides, comme les cavités cylindriques de l'alumine anodisée le long desquelles il est possible d'induire la croissance d'objets métalliques [44]. Des *templates* souples, comme certains virus, engendrent le même type de croissance.

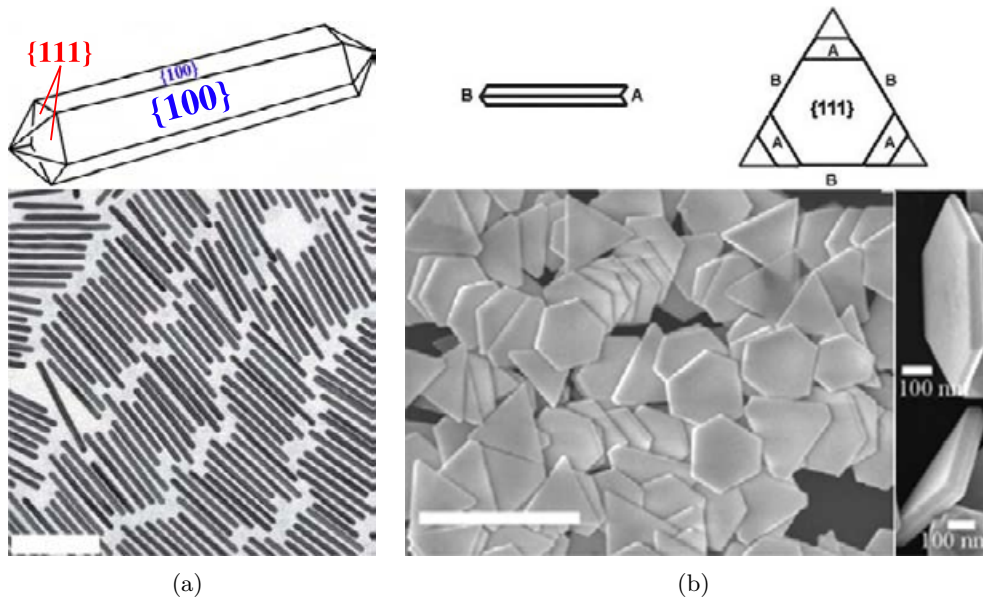


FIGURE I.6 – (a) Schéma des facettes cristallines d’un nano-bâtonnet d’or (Adapté de [36]) et image SEM de bâtonnets à grand rapport d’aspect. Barre d’échelle : 200 nm (Adapté de [41]). (b) Schéma de la structure des prismes d’or (Adapté de [45]) et images SEM de nano-prismes d’or avec différents degrés de troncutures. Barre d’échelle 1000 nm (Adapté de [46]).

La chimie colloïdale permet aussi de créer des objets tridimensionnels comme des cubes, ainsi que toutes les géométries qui en découlent par troncuture des sommets (octaèdre, décaèdre...) [37]. La conception d’objets plus complexes, comme des structures branchées (depuis le tripode jusqu’aux étoiles) permet une bonne localisation spatiale de l’énergie électromagnétique par rapport aux polyèdres, mais leur synthèse est moins bien standardisée.

Auto-assemblage

Le couplage de particules plasmoniques identiques ou de formes différentes démultiplie les perspectives en terme de contrôle spatial et spectral des plasmons localisés de surface. L’intérêt est double : d’une part, un guidage contrôlé de l’énergie électromagnétique avec un fort degré de confinement, et d’autre part, la création d’objets plasmoniques nouveaux présentant des propriétés optiques propres au couplage entre particules métalliques. Néanmoins, du fait de la décroissance rapide du champ proche optique (dépendance en $\frac{1}{r^3}$), le couplage entre LSP de différentes nanoparticules métalliques n’est efficace que si la distance les séparant est suffisamment faible (celle-ci doit être au moins inférieure à la longueur caractéristique de décroissance du champ évanescents dans le milieu diélectrique environnant qui est de l’ordre de la moitié de la longueur d’onde [26]). La chimie colloïdale est particulièrement adaptée à l’appariement d’objets. En effet, elle produit des particules constituées de quelques cristaux, ce qui se traduit d’une part, par une dissipation réduite de l’oscillation plasmon, et d’autre part, par des faces cristallines parfaitement définies, facilitant ainsi l’orientation et le contrôle de la distance entre objets. De plus, les molécules qui recouvrent les colloïdes pour prévenir leur agré-

gation peuvent être partiellement ou totalement remplacées pour transformer l'interaction répulsive en attraction et former des structures composées. Cette interaction peut être induite de diverses façons, grâce à la force électrostatique ou la force de Van der Waals, ou bien encore par des liaisons chimiques chélatante, hydrophobe ou hydrogène [47] par exemple. Cette dernière présente l'avantage de pouvoir être rompue de manière réversible par ajustement du pH. Le pont hydrogène a naturellement conduit à l'utilisation de molécules plus complexes comme l'appariement de nucléotides de brins d'ADN [48, 49] (FIGURE I.7a). Par la suite, d'autres couples de molécules biologiques à forte reconnaissance comme l'appariement antigène/anticorps [50] ou streptavidine/biotine [51] ont permis la formation de réseaux de nano-bâtonnets auto-assemblés [52, 53]. Par ailleurs, G. KARGAL, doctorant au CEMES, a étudié la possibilité d'assembler des nano-sphères d'or par appariement de protéines sélectionnées pour leur affinité mutuelle forte. Les protéines sont aussi utilisées sous forme d'une couche de surface cristalline (appelée couche S, ou *S-layer* en anglais) constituant l'enveloppe de certaines bactéries pour réaliser un assemblage régulier 2D de nanoparticules [54, 55]. D'autres molécules biologiques, comme les virus, ont été utilisées comme *template* pour former des réseaux tridimensionnels [56] (FIGURE I.7b).

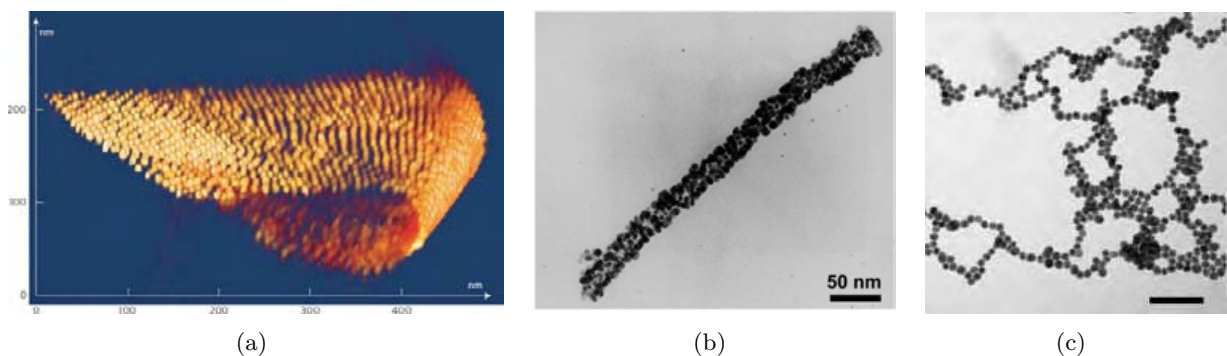


FIGURE I.7 – (a) Reconstitution tomographique 3D par microscopie en transmission d'un feuillet plié de sphères colloïdales d'or auto-assemblées par liaison ADN en un réseau bidimensionnel. Extraite de [57]. (b) Image SEM d'un assemblage tri-dimensionnel de sphères d'or par le virus de la mosaïque du tabac. Extrait de [56]. (c) Image SEM d'un assemblage linéaire de sphères d'or avec du mercaptoéthanol. Extrait de [58]. Barre d'échelle : 100 nm.

Ces approches conduisent majoritairement à des assemblages isotropes. Or, pour un guidage des plasmons et de l'information qu'ils convoient, les structures unidimensionnelles sont bien plus adaptées. Une solution pour créer des agencements linéaires est de parvenir à une ségrégation de deux molécules antagonistes à la surface des particules. Ce concept a été entrevu par J. TURKEVICH qui remarque que l'ajout de perchlorate dans une solution de nano-sphères recouvertes de citrate conduit à la formation de structures unidimensionnelles du fait de l'écrantage des charges négatives [59]. Cette idée est approfondie par S. LIN *et al.* qui montrent que l'utilisation de mercaptoéthanol permet de former des réseaux de chaînes de sphères [58] (FIGURE I.7c). D'autres approches ont par la suite été proposées pour réaliser des systèmes similaires [60].

La chimie colloïdale offre des solutions originales pour l'élaboration de particules métalliques de formes variées, ainsi que pour l'assemblage de celles-ci. Ces synthèses se font en milieu liquide, mais l'étude optique et l'utilisation des structures plasmoniques impose très souvent de les immobiliser sur

une surface solide. Dans ce contexte, la chimie colloïdale est désavantagée par rapport à l’approche *top-down* qui fabrique, assemble et dispose les particules au cours de la même étape, mais de nombreuses pistes sont actuellement explorées. Par exemple, A. THETE, post-doctorant au CEMES, est parvenu à faire croître des bâtonnets dans une direction donnée en utilisant un substrat dans lequel des tranchées avaient été préalablement lithographiées. Il a aussi expérimenté l’utilisation d’un dispositif de distribution de gouttes de quelques attolitres à l’aide d’une tête AFM creuse. Ce système, dénommé NADIS (pour *NA*no *DIS*persing) et développé par T. ONDARÇUHU et E. DUJARDIN, permet par exemple de déposer avec la résolution latérale d’un AFM, de petits volumes de solution de germes d’or sur un substrat. Une fois immobilisés, les grains peuvent être plongés dans une solution de croissance pour former la géométrie souhaitée [61].

Dans la section suivante, nous décrivons différentes méthodes expérimentales permettant d’étudier les plasmons de surface localisés dans des nanostructures métalliques déposées sur substrat, en insistant sur le type d’information apporté par chacune d’entre elles.

I.2 Techniques d’imagerie des plasmons de surface supportés par des nanoparticules

La nature intrinsèque des SP est associée à des ondes évanescentes en périphérie de la surface du métal. Pour cette raison, il n’est pas physiquement possible d’imager ces champs électromagnétiques sans avoir recours aux techniques d’optique de champ proche qui permettent de convertir ces ondes évanescentes en lumière propageante. Historiquement, le microscope à effet tunnel optique a été utilisé pour cartographier les modes plasmons en utilisant une fibre optique effilée à courte distance de l’échantillon métallique [62]. Cette technique est très puissante puisqu’elle permet de voir la structure des champs évanescents engendrés par les plasmons et aussi d’imager l’ensemble des champs électromagnétiques au voisinage d’un dispositif complet (guide d’onde, miroir de Bragg...). Cette technique de microscopie à balayage a progressivement été complétée par des méthodes de microscopie en champ lointain. Dans ce cas, ce sont les pertes radiatives dans le dispositif qui sont exploitées pour former une image approximative de l’ensemble des SP. Ces techniques ont une résolution d’image moindre que la microscopie en champ proche mais permettent néanmoins d’obtenir une image globale du phénomène sans avoir à utiliser la technique de balayage du détecteur.

Dans cette section, nous présentons rapidement les principales techniques utilisées pour étudier les plasmons à la surface de nanoparticules dans l’espace direct et dans l’espace des fréquences.

I.2.1 Microscopie optique

Limite de diffraction

Le premier outil qui vient à l’esprit lorsqu’il s’agit d’observer un objet invisible à l’œil nu est le microscope optique. Les techniques d’observation des LSP dans les métaux nobles basées sur cet outil sont parmi les plus simples et les moins contraignantes. Elles produisent, sous atmosphère ambiante, une image instantanée et globale des structures plasmoniques et, de façon indirecte, des modes plasmons supportés par celles-ci. Cependant, la microscopie optique présente une restriction de taille : la limite de diffraction. Du fait de la nature ondulatoire de la lumière, l’image d’un point par un système

optique n'est pas ponctuelle, c'est une figure de diffraction ayant une certaine extension spatiale. Ainsi, deux points suffisamment proches pour que leurs figures de diffraction se chevauchent ne pourront être distingués par le microscope. Cette distance limite d , appelée pouvoir de résolution (ou de séparation), définit la taille minimale des motifs pouvant être observés au microscope. Le pouvoir séparateur d'un objectif au sens du critère de Rayleigh s'exprime :

$$d = \frac{x_0 \lambda}{2\pi n \sin \alpha} \simeq \frac{0,61\lambda}{n \sin \alpha}$$

où x_0 désigne l'abscisse correspondant au premier zéro de la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 1 J_1 , λ désigne la longueur d'onde, n l'indice du milieu entre l'échantillon et l'objectif, et α l'angle maximal formé avec l'axe optique par un rayon issu de l'objet pénétrant dans l'objectif. Le produit $n \sin \alpha$ désigne l'ouverture numérique. Le pouvoir séparateur d'un objectif d'ouverture numérique 0,8 est de 300 nm environ. Cette limitation physique est un minimum ne pouvant être dépassé, et les aberrations et défauts propres à la construction d'une optique augmentent cette limite inférieure de séparation. La grande ouverture numérique des objectifs à immersion permet d'améliorer la résolution en utilisant entre l'échantillon et l'objectif une huile d'indice optique comparable à celui du verre. Les meilleurs objectifs du marché présentent une ouverture numérique de 1,7 soit une distance de séparation idéale d'environ 150 nm. Le maniement de ces objectifs est toutefois plus complexe et délicat (mise en place de l'huile, distance de travail très faible, liberté de mouvement de l'échantillon fortement réduite, parfois utilisation de substrats spécifiques).

Ainsi, la microscopie optique est peu adaptée pour l'observation de particules isolées de taille très sub-micrométrique, d'autant plus qu'elle n'est sensible qu'aux composantes radiatives du champ électromagnétique. Par contre, elle permet une étude des propriétés des plasmons de surface en champ lointain, et renseigne sur la localisation spatiale du champ lorsque la résolution le permet. Associée à un spectromètre, elle renseigne aussi sur les propriétés spectrales des plasmons.

Microscopie en champ sombre (*Dark Field Microscopy*)

La microscopie en champ sombre filtre la lumière réfléchiée spéculairement par les particules pour ne recueillir que celle qui est diffusée. Elle existe en réflexion (grâce à un objectif de microscope spécifique) ou en transmission (par objectif conventionnel mais avec système d'illumination adaptée). L'intérêt de cette technique est qu'elle permet, malgré la limite de diffraction, d'obtenir le spectre de diffusion d'une nanoparticule isolée sur un substrat.

En utilisant le dispositif présenté en FIGURE I.8a, C. SÖNNICHSEN *et al.* [63] ont obtenu le spectre d'extinction de nano-disques d'or isolés de taille croissante (diamètre de 60 à 270 nm) et ont observé un élargissement et un décalage vers les basses énergies de la bande plasmon dipolaire, comme le montre la FIGURE I.8b. Par ailleurs, comme l'étude porte sur des objets isolés, l'absence d'élargissement spectral inhomogène (i.e. lié à la polydispersité des particules) autorise la déduction du temps de déphasage T_2 de la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic de résonance. Les valeurs mesurées sur les disques de diamètre croissant varient de 4 à 7.3 fs. La même équipe a par la suite étudié l'amortissement des plasmons supportés par des nano-bâtonnets [64]. Les LSP supportés par ces structures présentent un amortissement bien plus réduit que pour des particules isotropes de taille comparable, du fait de la suppression des transitions interbandes. En outre, la microscopie en champ sombre peut être utilisée

en milieu liquide pour étudier l'influence d'une variation de l'indice optique local sur les résonances plasmon dans des objets isolés [65].

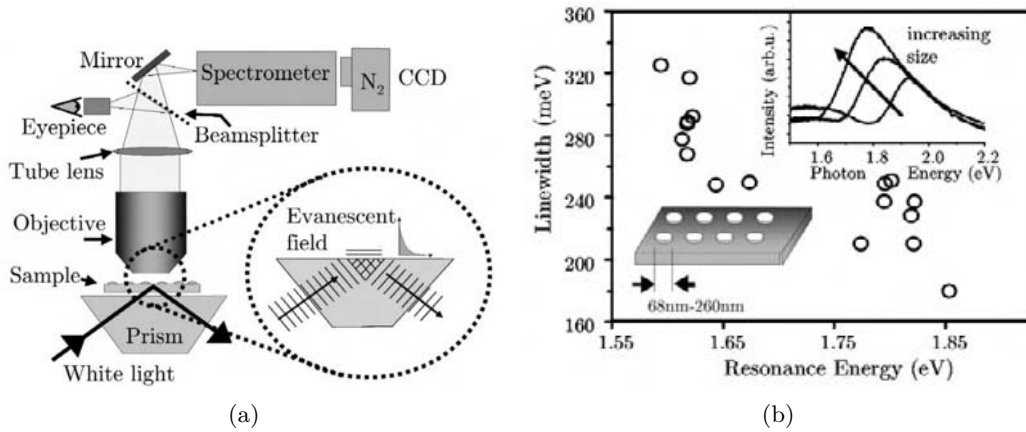


FIGURE I.8 – (a) Dispositif utilisé pour l'obtention de spectres d'extinction. (b) Largeur à mi-hauteur du pic de résonance plasmon de nano-disques d'or en fonction de l'énergie de la résonance dipolaire. Vignettes : Schéma des objets et spectres en champ sombre de disques de différentes tailles. Adapté de [63].

Microscopie à fuites radiatives (*Leakage Radiation Microscopy – LRM*)

Cette méthode en champ lointain permet une observation instantanée du champ électromagnétique radiatif associé aux plasmons de surface propagatifs dans le métal. Elle exploite le couplage entre un plasmon à l'interface métal/air et une onde lumineuse se propageant dans un milieu diélectrique d'indice suffisamment élevé. Ce phénomène est utilisé pour lancer un SPP sur un film métallique (cf. par exemple la configuration de Kretschmann FIGURE I.3a). Ici, c'est le couplage inverse qui est exploité : le plasmon, excité par un moyen quelconque (laser focalisé, pointe SNOM [66], pointe STM [27], etc.), subit des pertes radiatives dans le milieu diélectrique lors de sa propagation. Ces modes de fuites sont détectés par un microscope optique conventionnel. Avec le même dispositif, il est aussi possible d'imager les pertes radiatives dans le plan de Fourier [67], ce qui fournit des informations précieuses sur les fréquences spatiales de ces modes. Introduite par B. HECHT *et al.* [66], la microscopie à fuites radiatives est majoritairement employée pour étudier la propagation (et les pertes associées) des SPP dans des films nanostructurés [68] ou des guides d'onde métalliques. Cette technique est relativement simple à mettre en œuvre, et fournit des résultats immédiats, ce qui en fait un moyen privilégié de tester des composants actifs ou passifs pour le guidage plasmonique, faisant parfois intervenir des nanoparticules métalliques (*beam splitter* [69], démultiplexeur [70] (FIGURE I.9a), focalisation de SPP avec une chaîne parabolique de nanoparticules [71], etc.).

Récemment, M. SONG *et al.* ont examiné la propagation de SPP dans des nano-fils colloïdaux d'argent [72]. Leur étude a montré que la section pentagonale de ces fils ainsi que la surface sur laquelle ils sont déposés sont à l'origine de plusieurs modes de plasmons de surface ayant des indices effectifs et des longueurs de propagation différents. L'un de ces modes, se propageant le long d'une arête du cristal, a été imagé par LRM (FIGURE I.9b).

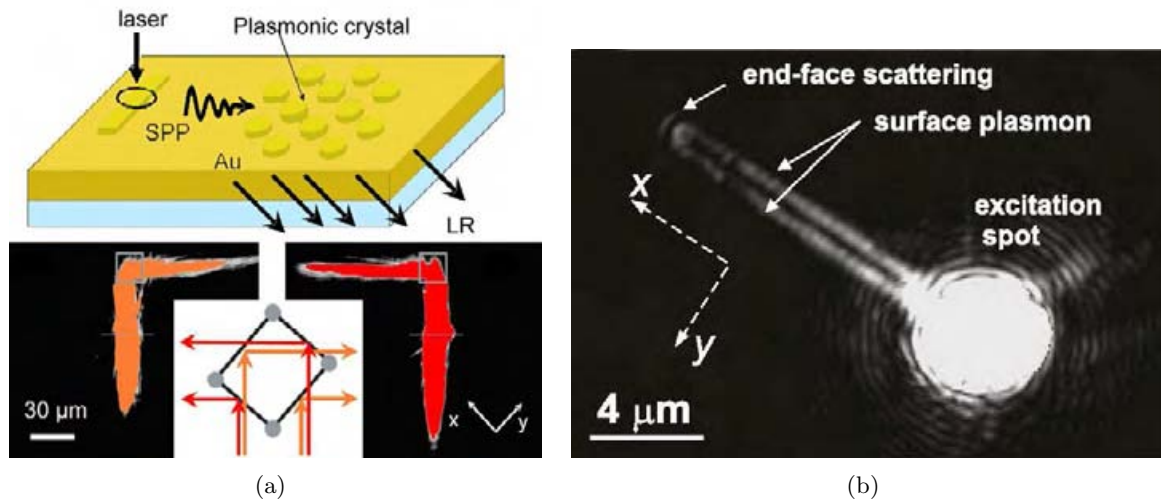


FIGURE I.9 – (a) Démultiplexeur pour SPP constitué d'un réseau ordonné de disques d'or se comportant comme deux miroirs de Bragg orthogonaux. Les espacements entre disques selon les directions x et y sont différents si bien que les miroirs ne réfléchissent pas les mêmes longueurs d'onde (730 nm pour l'image de gauche, et 790 nm pour celle de droite). Adapté de [70]. (b) Observation des fuites radiatives accompagnant la propagation d'un SPP lancé depuis l'extrémité d'un nano-fil d'argent. Extrait de [72].

En résumé, la LRM donne une image instantanée (espace direct et conjugué) des seuls modes plasmons de surface propagatifs pouvant donner lieu à une perte radiative dans un milieu diélectrique d'indice élevé en contact avec le métal. L'ouverture numérique de l'objectif utilisé limite l'indice effectif maximal des modes plasmons pouvant être détectés, tandis que la limite de diffraction impose de travailler avec des structures d'au moins 200 nm. Cette méthode s'applique à l'étude des SPP dans des nanoparticules métalliques mais aussi permet d'étudier l'influence de ces dernières sur la propagation de SPP dans des films continus.

Microscopie optique non-linéaire (*Nonlinear optical microscopy*)

Lorsqu'un métal est soumis à un champ électrique excitateur de faible intensité $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, sa réponse électromagnétique, représentée par un moment dipolaire par unité de volume $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$, est considérée comme linéaire. En présence d'un champ suffisamment intense, la réponse dépend aussi significativement des puissances supérieures du champ³ :

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p}^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{p}^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{p}^{(3)}(\mathbf{r}, t) + \dots$$

3. ou plus généralement, présente une contribution qui n'est pas proportionnelle à \mathbf{E} . Cela inclut par exemple des termes en $\nabla \mathbf{E}$.

avec

$$\begin{aligned}\mathbf{p}^{(1)}(\mathbf{r}, t) &= \int_{-\infty}^t \chi^{(1)}(t-t') \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t') dt' \\ \mathbf{p}^{(2)}(\mathbf{r}, t) &= \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t \chi^{(2)}(t-t', t-t'') : \mathbf{E}(\mathbf{r}, t') \mathbf{E}(\mathbf{r}, t'') dt' dt'' \\ &\text{etc.}\end{aligned}$$

où $\chi^{(1)}$, tenseur de rang 2, est la susceptibilité du métal, et $\chi^{(2)}$, tenseur de rang 3, est la susceptibilité non-linéaire de second d'ordre. Cette dernière est nulle dans les cristaux centrosymétriques, ce qui est le cas de la plupart des métaux employés en plasmonique. Cependant, une brisure de symétrie, apportée par exemple par la géométrie de la particule [73] permet d'induire une réponse non-linéaire d'ordre 2 dans ces métaux. Cela se manifeste par exemple sous forme de génération de seconde harmonique (*Second Harmonic Generation* – SHG) par laquelle deux photons de même énergie se combinent dans le matériau non-linéaire pour former un photon d'énergie double⁴. Dans le cas de nanoparticules métalliques, le signal SHG, séparé de l'excitatrice fondamentale et des réflexions parasites par filtrage, est influencé par les oscillations plasmon à la surface des particules [74] et révèle l'exaltation du champ local par ces résonances plasmon [75].

L'or, du fait de sa structure de bande électronique, émet un autre type de signal non-linéaire lorsqu'il est soumis à un rayonnement incident. Par exemple, lorsqu'il est irradié par une excitation lumineuse monochromatique de 400 nm, il émet un rayonnement continu dans le visible et le proche infra-rouge [76]. C'est la recombinaison radiative consécutive à l'excitation interbande d'un électron qui est à l'origine de la fraction visible de ce rayonnement. Cette transition interbande peut aussi être induite par l'absorption de deux photons dont l'énergie se situe dans le proche infrarouge. Ce mécanisme d'excitation, appelé luminescence à deux photons (*Two Photon Luminescence* – TPL), a permis d'imager l'exaltation du champ électrique local au voisinage de nano-bâtonnets d'or obtenus par synthèse colloïdale [17] (FIGURE I.10a) en provoquant localement la luminescence grâce à un SNOM (cf. section suivante). En comparant les images de luminescence à deux photons des bâtonnets les plus longs avec des simulations de densité locale d'états photoniques (LDOS) dans ces mêmes structures, K. IMURA *et al.* montrent que la LDOS se manifeste dans le signal de luminescence détecté [77]. Par ailleurs, A. BOUHELIER *et al.* montrent que les spectres de photoluminescence à deux photons de bâtonnets d'or lithographiés sont fortement corrélés aux spectres d'extinction, signe que ce rayonnement non-linéaire est bien lié aux plasmons supportés par les structures. Une preuve supplémentaire vient de la forte dépendance de l'émission de fluorescence de ces bâtonnets à la polarisation du faisceau incident [78]. P. GHENUCHE *et al.* emploient la TPL pour étudier des structures d'or plus complexes comme des paires de disques lithographiés [79] ou des antennes constituées de deux barreaux disposés bout à bout [80] faisant suite aux travaux de P. MÜHLSCHLEGEL *et al.* [81]. Dans le cas de ces antennes, les cartes de TPL montrent que le couplage entre les deux barreaux conduit, pour une certaine longueur d'onde d'excitation, à une localisation et une exaltation du signal, très bien reproduites par des cartes simulées de la puissance 4 du champ électrique convoluées par un faisceau gaussien de 200 nm (FIGURE I.10b).

4. cet effet est notamment utilisé pour générer, à partir du rayonnement fondamental d'un laser, des rayonnements de plus haute fréquence.

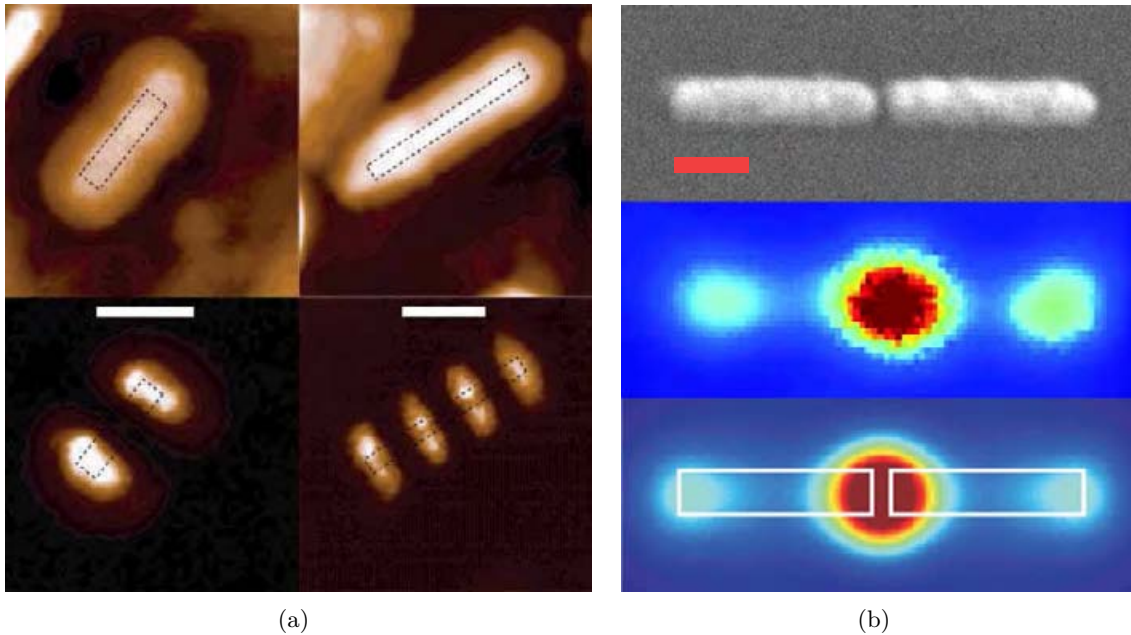


FIGURE I.10 – (a) Images topographiques (ligne supérieure) et de photoluminescence à deux photons (ligne inférieure) de nano-bâtonnets d’or colloïdaux. La photoluminescence est modulée par les modes plasmoniques supportés par ces bâtonnets de différentes tailles. Adapté de [17]. (b) De haut en bas : images SEM et TPL (éclairage à 730 nm parallèlement à l’axe des bâtonnets), et carte simulée convoluée du champ à la puissance 4 d’antennes lithographiées. La TPL renseigne sur l’exaltation et la localisation du champ dans les structures plasmoniques. Adapté de [80]. Barres d’échelle : 200 nm.

Les techniques de microscopie non-linéaire permettent une caractérisation spatiale des plasmons de surface. L’analyse spectrale du signal apporte aussi des informations qualitatives. Ces techniques nécessitent l’emploi d’une source laser pulsée pour atteindre les puissances de crêtes élevées indispensables à l’activation des processus non-linéaires. Elles ne sont pas perturbatives pour peu que la forte intensité lumineuse n’induisse aucune modification de la structure cristallographique des objets. La résolution spatiale est excellente pour une technique limitée par la diffraction, car la dépendance non-linéaire en puissances de E du signal augmente considérablement le contraste des cartes obtenues. Dans le cadre de la TPL, il serait intéressant d’étudier de manière plus approfondie l’influence de la polarisation et de la longueur d’onde sur le signal de luminescence. De plus, la contribution de la LDOS dans ce rayonnement non-linéaire a été suggérée, mais n’a pas été élucidée.

I.2.2 Microscopie de champ proche

Un moyen d’étudier les plasmons de surface est d’examiner les ondes évanescentes qui leur sont associées et qui sont confinées autour des objets. Ces ondes étant non propagatives par nature, les techniques de microscopie en champ lointain décrites ci-dessus ne peuvent les détecter. Pour analyser ces ondes évanescentes, il faut directement les collecter avec une sonde optique de diamètre sub-longueur d’onde placée dans le voisinage immédiat de la surface métallique des particules. Dans ce but, le *Photon Scanning Tunneling Microscope* (PSTM), inspiré du *Scanning Tunneling Microscope* inventé quelques années plus tôt, est simultanément développé à la fin des années 80 par D. COUR-

JON *et al.*[82] et R.C. REDDICK *et al.* [83]. Dans ce dispositif, l'échantillon est baigné par un champ évanescent généré par la réflexion totale interne d'un faisceau lumineux dans un prisme. Une fibre optique effilée (la sonde) approchée de la surface détecte un signal modulé par la présence de l'objet étudié (FIGURE I.11a).

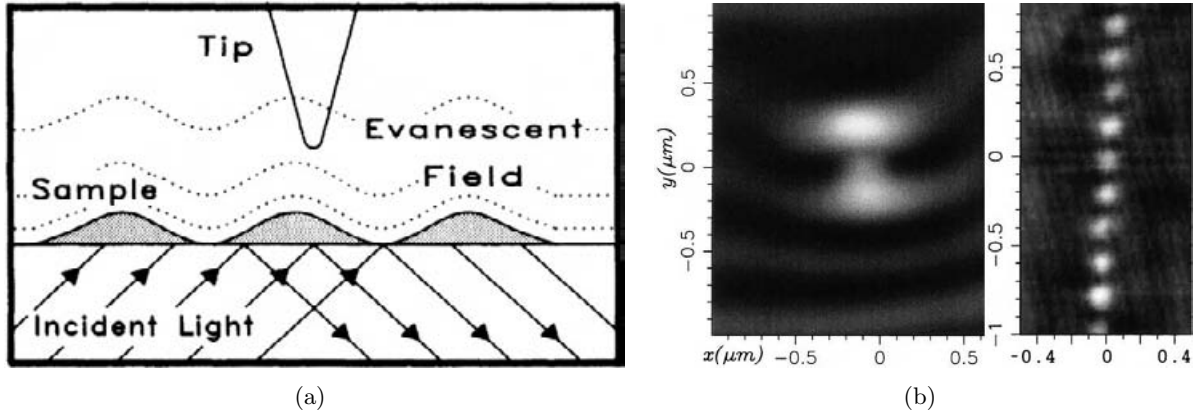


FIGURE I.11 – (a) Schéma expliquant le fonctionnement du PSTM. Adapté de [83]. (b) Images PSTM d'un parallélépipède d'or isolé, et de plusieurs de ces objets formant une chaîne. Dans ce dernier cas, le signal de part et d'autre de l'objet est fortement localisé du fait du couplage plasmonique en champ proche. Adapté de [32].

Plusieurs études théoriques et expérimentales ont montré que le signal capté par une sonde diélectrique non métallisée est intimement lié à l'intensité de la composante électrique du champ proche optique [84]. Le PSTM permet d'imager avec succès la propagation d'un plasmon polariton de surface et de mesurer la longueur de propagation de ces ondes [62]. Rapidement, le PSTM est employé pour l'étude de plasmons localisés. Par exemple, J.R. KRENN *et al.* parviennent à résoudre spatialement les plasmons de surface localisés supportés par des sphères d'argent de 40 nm de diamètre [85]. Le PSTM permet aussi d'attribuer au couplage entre plasmons localisés la contraction de la distribution du champ proche optique au voisinage d'un assemblage linéaire périodique de particules d'or distantes de 100 nm [32] (FIGURE I.11b). En disposant une telle chaîne de plots d'or le long d'un guide d'onde diélectrique, R. QUIDANT *et al.* montrent que la transmittance de ce guide est fortement diminuée à la résonance plasmon des particules [86]. D'autres observations au PSTM de la propagation de l'énergie électromagnétique dans des guides d'ondes diélectriques [87] ou plasmoniques [8] démontrent le guidage de la lumière en deçà de la limite de diffraction. Ces études ouvrent la voie vers le design d'éléments passifs pour contrôler la propagation des SPP, comme des réflecteurs ou des séparateurs [88].

Il existe une configuration différente de microscope en champ proche, appelée *Scanning Near-field Optical Microscope* (SNOM), dans laquelle la sonde est active. Elle agit comme une source de champ évanescent quasi ponctuelle. Dans ce cas, le signal réémis par l'échantillon est détecté en champ lointain par transmission ou réflexion. Appliquée à l'étude de plasmons localisés, cette technique produit des images avec une résolution de 20 nm [89]. La résolution est encore améliorée avec l'apparition de l'*apertureless* SNOM (aSNOM), aussi appelé *scattering* SNOM (sSNOM), dans lequel la fibre optique est remplacée par une pointe totalement métallique [90]. Éclairé par un faisceau lumineux, l'échantillon diffuse un champ électromagnétique modifié par l'interaction avec la pointe. Cette configuration

permet une résolution spatiale de quelques nanomètres seulement. Il est par ailleurs possible de caractériser localement la réponse spectrale de particules plasmoniques [91]. K. IMURA *et al.* [91] confirment l'hypothèse déjà évoquée [84] selon laquelle le signal détecté par un SNOM est davantage relié à la LDOS qu'au champ électrique. Cette même étude propose une observation de la dissipation dans des nano-bâtonnets d'or en associant le SNOM à une méthode de mesure résolue en temps. L'aSNOM est amélioré par l'introduction d'une détection interférométrique qui permet de mesurer à la fois l'amplitude et la phase du signal optique (comparable à un AFM). Cette technique est employée pour étudier la distribution des LSP dans des prismes [92] et des bâtonnets [93].

I.2.3 Sondes électroniques

Outre les sondes lumineuses, il est possible d'étudier les LSP avec une excitation électronique. Les deux principales méthodes de caractérisation utilisant un faisceau d'électrons comme sonde d'excitation sont la cathodoluminescence (CL) et la spectroscopie des pertes d'énergie (*Energy Electron Loss Spectroscopy* – EELS). La première s'intéresse aux radiations lumineuses causées par la désexcitation des plasmons induits par le faisceau électronique. C'est la perte d'énergie subie par ce dernier qui est analysée en EELS.

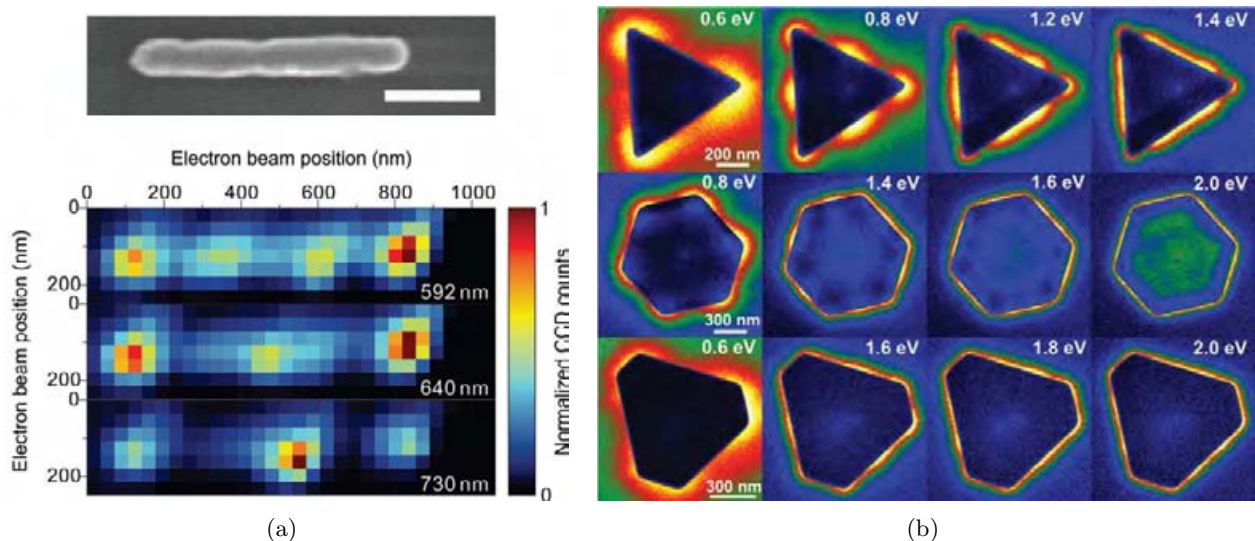


FIGURE I.12 – (a) Image SEM et cartes de cathodoluminescence d'un même nano-fil d'or à différentes longueurs d'ondes. La distribution d'intensité change avec la longueur d'onde, signe que différents modes plasmons sont excités. Adapté de [94]. Barre d'échelle : 250 nm. (b) Images EFTEM de prismes d'or de formes variées à différentes longueurs d'ondes, révélant, à la périphérie des objets, les modes plasmons sondés. Adapté de [95].

Cathodoluminescence (CL)

N. YAMAMOTO *et al.* [96] proposent une étude à la fois spectrale et spatiale de nanoparticules sphériques d'argent. Pour une position donnée du faisceau d'électron, le rayonnement émis par la sphère est analysé. Les spectres comportent plusieurs pics d'intensité. Ils sont attribués à des modes de résonance plasmon multipolaires grâce aux cartes de photo-émission obtenues en balayant le faisceau électronique. Une étude similaire sur des nano-fils d'or lithographiés [94] montre différents profils

spatiaux des modes de résonance de ces objets, avec une résolution de l'ordre de 20 nm (FIGURE I.12a). L'usage d'un polariseur entre le détecteur et le miroir qui collecte le rayonnement produit des cartes de photo-émission ayant une polarisation donnée. Par exemple, R. GÓMEZ-MEDINA *et al.* [97] résolvent spatialement des modes de résonance longitudinaux et transverses dans des nano-bâtonnets d'argent. Une étude plus systématique du profil d'émission et de la symétrie des modes supportés par des bâtonnets d'or de différentes tailles est effectuée par T. COENEN *et al.* [98]. Par ailleurs, il existe une méthode d'imagerie des plasmons dont le mécanisme est l'inverse de la CL : un flux de photons X ou UV provoque l'émission d'électrons qui sont ensuite détectés. Cette technique, appelée *Photoemission Electron microscopy* (PEEM), a une résolution proche de celle de la cathodoluminescence.

Spectroscopie des pertes d'énergie (*Energy Electron Loss Spectroscopy* – EELS)

Cette technique consiste à faire interagir avec l'échantillon le faisceau d'électrons fortement focalisé (typiquement 1 nm) d'un TEM (*Transmission Electron Microscope*, microscope électronique en transmission) opéré en mode balayage. Pour chaque position du faisceau, un spectre en énergie des électrons après interaction est enregistré. Ce spectre est directement relié aux plasmons de surface excités dans la particule par le faisceau d'électrons. Ainsi, cette méthode permet une analyse spectrale locale des objets, et a donné lieu à de nombreuses études sur des bâtonnets et fils métalliques, ainsi que sur des prismes d'argent [99].

A partir du cube de données EELS constitué de chacun des spectres enregistrés en différents points de l'échantillon, il est par ailleurs possible de réaliser une cartographie très précise, à une énergie donnée, de la quantité d'électrons ayant échangé cette portion d'énergie avec les objets métalliques. Cette méthode, nommée STEM EELS SI (pour *Scanning-TEM EELS Spectrum-Imaging*), produit à ce jour les images de LSP ayant la meilleure résolution, ce qui permet d'étudier la localisation spatiale des modes plasmons dans des nanoparticules métalliques de moins de 20 nm [100]. Une méthode alternative, nommée EFTEM (*Energy Filtered TEM*), consiste à irradier la particule avec un large faisceau électronique et ne collecter que les électrons se trouvant dans une certaine gamme d'énergie. Par une étude comparative des deux méthodes sur une même particule, B. SCHAFFER *et al.* [101] montrent qu'elles sont équivalentes, le EFTEM offrant une meilleure résolution spatiale du fait de l'absence de convolution par le faisceau (et accessoirement une acquisition de l'image bien plus immédiate, ainsi qu'un champ d'observation élargi), mais une résolution spectrale moindre. Cette technique a été utilisée pour cartographier précisément les distributions modales des plasmons dans des prismes d'or présentant divers degrés de tronçature [95] (FIGURE I.12b). L'excellente résolution du EELS permet d'étudier les plasmons dans des sphères métalliques de quelques nanomètres de diamètre où le comportement quantique des électrons se manifeste [102]. Il semblerait que le signal de perte d'énergie soit connecté à la LDOS projetée dans la direction du faisceau d'électron [18].

La CL et l'EELS sont basées sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons et présentent des avantages et inconvénients communs, inhérents à l'utilisation de ce type de sonde. L'inconvénient majeur est la nécessité de travailler sous vide pour conserver l'intégrité du faisceau électronique. Celui-ci est *a priori* non perturbatif, mais il peut endommager les objets s'il est trop intense. Outre une excellente résolution spatiale et spectrale, l'utilisation d'électrons permet d'étudier aussi bien les modes radiatifs, que les excitations plasmons ne se couplant pas avec la lumière (modes noirs ou *dark modes*).

Par contre, ces deux méthodes ne permettent pas de sonder préférentiellement des modes polarisés ; cependant la CL peut étudier la polarisation de la lumière émise par les plasmons. Une comparaison des cartes produites par les deux méthodes montre que l'EELS a une meilleure résolution spatiale que la CL, mais cette dernière a l'avantage de pouvoir étudier le comportement des électrons en surface de l'ensemble de la particule, là où le EELS ne peut imager que le voisinage et les régions où l'objet est relativement fin. Pour les mêmes raisons, la cathodoluminescence ne nécessite pas l'utilisation de membranes ou de grilles TEM, à la différence du EELS.

I.2.4 Observation indirecte

Au lieu d'analyser le signal directement issu de l'interaction de la sonde (optique ou électronique) avec les électrons de conduction du métal, il est possible d'étudier les plasmons par l'intermédiaire des effets des variations et de l'exaltation du champ électromagnétique local auxquelles ils sont associés. Nous nous intéressons en particulier à la réticulation et à la migration moléculaire localement induites, qui donnent une image indirecte de la localisation et de l'intensité du champ proche optique, ainsi qu'à la fluorescence, qui est sensible à la LDOS là où elle est induite.

Film photosensible

Lorsque les objets métalliques sont recouverts d'un milieu photosensible adéquat, les modulations du champ proche optique autour des objets modifient le milieu de façon mesurable. Par exemple, un film de polymère photoréticulable déposé sur des structures plasmoniques ensuite irradiées, se réticule là où le champ dépasse un certain seuil. Le passage dans un bain de développement dissout les parties du film non réticulées pour révéler les régions où le champ proche optique a dépassé le seuil de réticulation. La caractérisation topographique de ces zones par un microscope à force atomique (*Atomic Force Microscope* – AFM) produit des images seuillées du champ proche optique. Cette méthode d'observation indirecte, nommée photopolymérisation, a été appliquée à l'étude de barreaux d'or lithographiés [103] (avec une résine négative dans ce cas) et de nano-sphères d'argent [104] (FIGURE I.13a). Les auteurs observent les deux lobes d'exaltation du champ de part et d'autre de la sphère dans la direction de polarisation avec une résolution de l'ordre de 10 nm, et parviennent à mesurer la décroissance exponentielle du champ proche. La résolution de cette technique n'est pas limitée par la réaction photochimique qui, *a priori*, est de l'ordre du rayon de giration d'une chaîne du polymère utilisé, mais par le moyen de caractériser cette modulation topologique, ici l'AFM. Cette même technique est aussi appliquée à l'étude de nano-bâtonnets d'or en dehors de leur résonance dipolaire [105], ou bien encore, plus récemment, à des nano-cubes d'or [106].

Le principe de la photomigration est proche de celui de la photopolymérisation, à la différence que le film photosensible est constitué de molécules qui, sous l'effet d'une intensité lumineuse suffisante, subissent des cycles d'isomérisation. Ces isomérisations provoquent un déplacement des molécules, se traduisant en surface par une nanostructuration du film à l'image du contraste optique. Partant de cette idée, C. HUBERT *et al.* [107] caractérisent, avec une bonne résolution, le contraste optique à proximité de divers motifs métalliques d'or et d'argent lithographiés et mettent en évidence l'effet de la polarisation sur ce contraste. Une étude de la même équipe sur des motifs d'antennes en argent montre que cette technique sonde les trois composantes du champ électrique local [108].

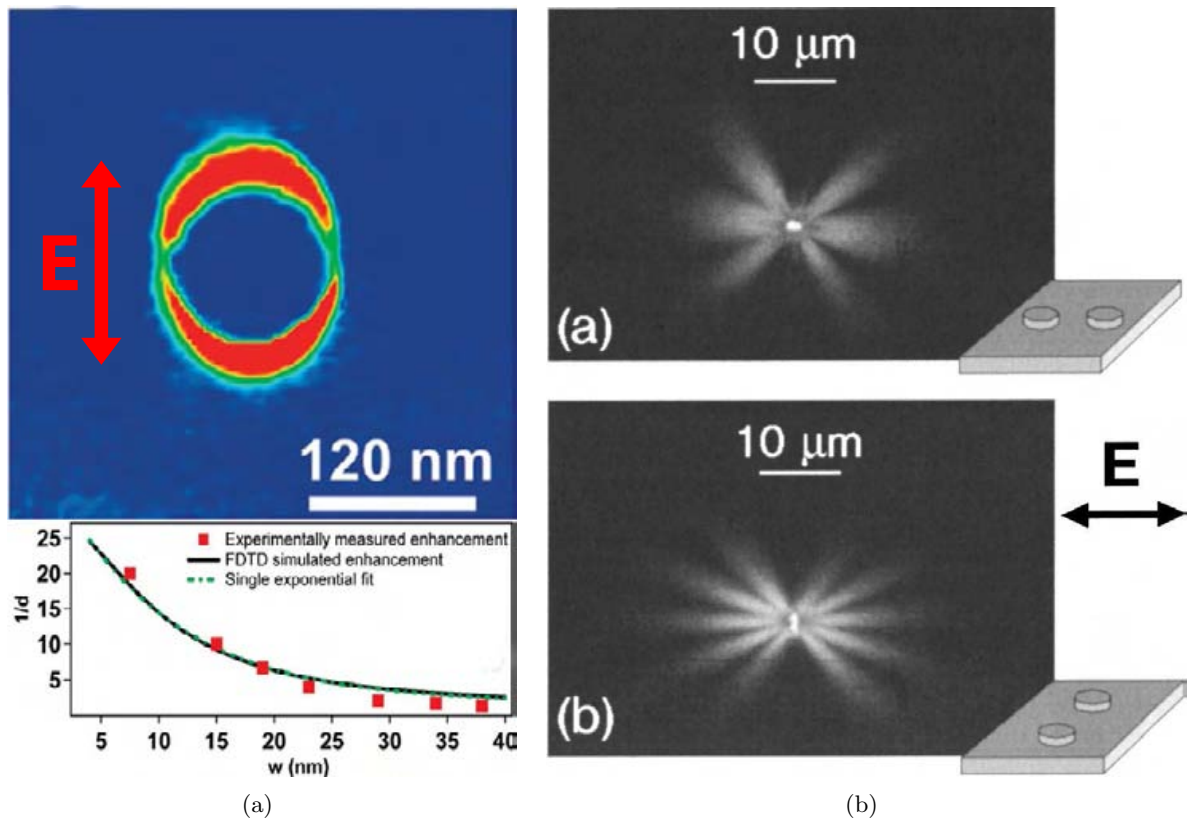


FIGURE I.13 – (a) Différence entre l’image AFM après et avant irradiation d’une nano-sphère d’argent recouverte d’un film photopolymérisable montrant l’exaltation du champ proche optique autour de la particule. Décroissance exponentielle du champ déduite de la largeur de polymère photopolymérisée pour différentes doses d’irradiation. Adapté de [104]. (b) Images de fluorescence de la distribution du champ électromagnétique de plasmons de surface dans des dimères de disques d’argent. Extrait de [109].

Les avantages communs à la polymérisation et la migration photo-induites sont une cartographie tridimensionnelle du champ proche optique avec une résolution associée à l’imagerie topographique de l’AFM, de l’ordre de 10 nm. Dans le cas de la migration moléculaire, les films photosensibles actuellement utilisés sont constitués d’une structure polymère visco-élastique, entraînée par des molécules photo-isomérisables. La sensibilité aux variations d’intensité de ces sondes pourrait être améliorée en utilisant des molécules photosensibles seules. Un autre challenge de cette méthode serait de résoudre spatialement des motifs de dimensions inférieures aux objets étudiés (un premier pas dans cette direction a été fait par G. VOLPE *et al.* [103]), et éventuellement, de pouvoir travailler à différentes longueurs d’ondes. La difficulté inhérente à ces méthodes de caractérisation par transduction du signal lumineux concerne l’interprétation des cartes. En effet, comment corrélater quantitativement les modulations topographiques à la réponse optique des particules, indépendamment d’autres phénomènes? Cette difficulté impose une grande prudence dans l’analyse des résultats et nécessite de continuer à développer des modélisations pour mieux comprendre et interpréter les corrugations topographiques conséquentes à la conversion intensité lumineuse \rightarrow migration moléculaire.

Fluorescence

L'imagerie de fluorescence exploite le rayonnement de fluorophores (*quantum dots*, centres N-V, molécules fluorescentes) directement fixés sur les structures métalliques ou bien dispersés dans un film déposé sur l'échantillon. Le signal de fluorescence est isolé grâce à des filtres passe bandes. La durée de vie et l'intensité du signal de fluorescence d'une particule sont directement liés à la densité d'états photoniques dans son voisinage immédiat ainsi qu'à l'intensité du champ à cet endroit [110]. Ainsi, des fluorophores disposés à proximité d'une structure plasmonique sondent la LDOS et le champ proche optique autour de celle-ci. En particulier, deux régimes principaux sont observés en fonction de la distance de la sonde fluorescente à la particule métallique. Lorsqu'elle est très proche voire en contact avec la surface métallique, il y a inhibition de la fluorescence (*quenching*). Le taux de radiation et l'intensité de fluorescence s'en trouvent considérablement diminués. A contrario, à une distance plus grande du métal, le fluorophore, sensible à l'exaltation de champ proche optique, émet un signal de forte intensité sans que sa durée de vie ne soit affectée [110]. En utilisant un *spacer* entre fluorophores et particules, H. DITLBACHER *et al.* se placent dans ce régime de fluorescence exaltée pour imager le champ électromagnétique autour de diverses particules d'argent isolées [109] (FIGURE I.13b) puis pour démontrer l'efficacité d'éléments passifs constitués de ces particules pour contrôler la propagation de SPP [111].

La résolution de l'imagerie par fluorescence est déterminée par la méthode de détection du signal. En général, c'est une méthode de microscopie optique restreinte par la limite de diffraction. Un désavantage de l'imagerie par fluorescence est le *bleaching*, ce qui signifie que les fluorophores n'émettent plus de rayonnement lorsqu'ils sont soumis à des intensités trop grandes. Il est toutefois possible de contourner ce problème en employant des sondes robustes peu sujettes au *bleaching*, comme les centres NV, et en utilisant des détecteurs extrêmement sensibles permettant de travailler avec des puissances d'excitation faibles.

I.3 Méthodes de simulation

La partie réelle de la constante diélectrique de métaux tels que l'or et l'argent varie brusquement et prend des valeurs très fortement négatives dans le domaine visible, ce qui rend le calcul du champ électromagnétique au voisinage de nanoparticules métalliques particulièrement délicat. Le fort confinement du champ à la surface du métal oblige à discrétiser les objets dans un maillage suffisamment fin. Conscient de ces difficultés et des précautions à prendre, il existe plusieurs méthodes numériques capables de simuler la réponse optique de particules métalliques à un champ incident. Dans cette section, nous en décrivons quelques-unes, particulièrement adaptées à la description de la réponse électromagnétique de nanostructures de formes complexes. Les informations qu'elles apportent confortent à la fois les résultats expérimentaux et en facilitent l'interprétation. Elles permettent par ailleurs de tester plus rapidement et simplement des configurations complexes à mettre en œuvre expérimentalement.

Ces méthodes sont toutes basées sur la résolution des équations de Maxwell, dont nous rappelons ici la forme locale en présence d'un objet de densité de charge $\rho(\mathbf{r}, t)$ et de densité de courant $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$

dans le système d'unités CGS électrostatique :

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = 4\pi\rho(\mathbf{r}, t) \quad (\text{I.3})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{I.4})$$

$$\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{I.5})$$

$$\nabla \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{I.6})$$

où $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ sont les composantes électrique et magnétique du champ électromagnétique, et $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ le déplacement électrique. Cette théorie classique est en excellent accord avec les mesures expérimentales malgré les tailles nanométriques des objets étudiés. Comme l'explique S.A. MAIER [20], la forte densité d'électrons libres dans ces structures est à l'origine du très faible écart d'énergie entre deux niveaux électroniques voisins par rapport à l'énergie d'agitation thermique à température ambiante. Ainsi, la nature quantique des électrons n'est pas perceptible dans l'étude des plasmons à la surface de particules métalliques de plus de 10 nm, ce qui sera le cas dans ce manuscrit. De même, au-dessus de cette taille, les effets de non-localité sont négligés et seule une permittivité diélectrique complexe dépendante de la fréquence d'excitation suffit à décrire la réponse (polarisation et absorption) du métal.

I.3.1 Finite Difference Time Domain – FDTD

La méthode des différences finies consiste à rechercher une solution approchée d'équations aux dérivées partielles en discrétisant l'espace de variation des fonctions et en approximant les dérivées des fonctions par une différence finie (ici centrée) :

$$\frac{\partial f(\alpha, \beta)}{\partial \alpha} \simeq \frac{f(\alpha + \frac{\epsilon}{2}, \beta) - f(\alpha - \frac{\epsilon}{2}, \beta)}{\epsilon}$$

où f est une fonction des variables α et β , et ϵ représente le pas de discrétisation. Appliquée aux équations de Maxwell locales temporelles [112], elle s'appelle méthode « Finite Difference Time Domain » (FDTD). Plus précisément, l'équation (I.6) permet de calculer $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t + \Delta t)$ en fonction de $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ et des dérivées partielles spatiales de $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$. De même, l'équation (I.5) donne $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t + \Delta t)$ en fonction de $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ et des dérivées de $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ par rapport aux variables spatiales. Ainsi, une valeur approchée du champ électromagnétique est calculée en tout point du maillage de discrétisation par itération de la variable t . Cette approximation est d'autant plus précise que l'échantillonnage spatial et spectral est fin. A chaque nœud de coordonnées (i, j, k) du maillage est associée une permittivité ϵ_{ijk} qui représente la nature du matériau à cet endroit (vide, diélectrique ou métal). Il n'est pas possible d'intégrer les valeurs de permittivités expérimentales tabulées dans la littérature, ce qui complique la détermination du champ en présence de milieux dispersifs comme les métaux. Il est toutefois possible d'incorporer des comportements théoriques comme le modèle de Drude qui n'est réaliste, dans le cas de l'or, que pour des longueurs d'ondes supérieures à 700 nm environ [20].

Le fait que la méthode FDTD opère dans le domaine temporel est à la fois un avantage et un inconvénient. Un avantage pour la simulation des phénomènes transitoires car l'algorithme calcule naturellement par incrémentation du temps, et un inconvénient pour l'étude du régime permanent puis-

qu'il faut parfois un grand nombre d'itérations avant que celui-ci ne soit atteint. De même, puisque le calcul des grandeurs dans l'espace se fait de proche en proche, la détermination de $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ en un point éloigné du système nécessite de calculer cette grandeur en tous les points intermédiaires du maillage, augmentant considérablement les besoins en mémoire et le temps de calcul.

I.3.2 Discrete Dipole Approximation – DDA

Aussi appelée *Coupled Dipole Approximation*, elle opère dans le domaine des fréquences contrairement à la méthode FDTD. L'approche DDA discrétise la nanoparticule en N cellules élémentaires polarisables couplées les unes avec les autres; chaque cellule i acquérant, sous l'effet d'un champ extérieur $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_i, \omega)$ de fréquence ω , un moment dipolaire fluctuant à la même fréquence et d'expression [113] :

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}_i, \omega) = \boldsymbol{\alpha}_i(\omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_i, \omega) \quad (\text{I.7})$$

où \mathbf{r}_i est le vecteur position de la i -ème cellule, $\boldsymbol{\alpha}_i(\omega)$ la polarisabilité dipolaire de la cellule (qui est un tenseur d'ordre 2 dans le cas général d'une réponse anisotrope) et $\mathbf{E}(\mathbf{r}_i, \omega)$ le champ électrique en \mathbf{r}_i . Ce dernier résulte de la superposition du champ incident et de l'interaction avec l'ensemble des moments dipolaires situés en chaque cellule de discrétisation [113] :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_i, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_i, \omega) + \sum_{j \neq i} \mathbf{S}_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega) \cdot \boldsymbol{\alpha}_j(\omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_j, \omega) \quad (\text{I.8})$$

$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega)$ est le propagateur du vide (voir paragraphe suivant) qui permet de relier un moment dipolaire situé en \mathbf{r}_j au champ qu'il génère en \mathbf{r}_i . Une fois ce système d'équations résolu, il est possible de calculer le champ électrique en tout point de l'espace, toujours grâce au propagateur du vide. Ce système de N équations auto-cohérentes est résolu de manière itérative par l'algorithme du gradient biconjugué, plus rapide et moins gourmand en mémoire qu'une inversion matricielle. J.J. GOODMAN *et al.* augmentent un peu plus la rapidité d'exécution par l'utilisation de transformées de Fourier rapides (*Fast Fourier Transfert* – FFT) [114]. Ils implémentent cette amélioration en FORTRAN dans un logiciel libre et gratuit (DDSCAT) de calcul de sections efficaces d'absorption et de diffusion. D'autres améliorations ont été apportées par la suite, comme la prise en compte de la présence d'une surface ou encore le cas des agencements périodiques de nanostructures. N.W. BIGELOW *et al.* proposent une autre modification de la méthode DDA, appelée e-DDA, pour reproduire des cartes EELS de nano-bâtonnets [115] (FIGURE I.14).

La méthode DDA est une méthode exacte si le système est une assemblée de dipôles ponctuels, si bien que la seule approximation faite par cette approche est la description du nano-objet de façon discrète alors que les équations de Maxwell le traitent comme un milieu continu. Un compromis doit être trouvé dans le pas d'échantillonnage qui doit être suffisamment fin pour assurer la convergence de l'algorithme⁵ de résolution sans toutefois dépasser les capacités de mémoire et de temps d'exécution. La méthode DDA est adaptée pour calculer des spectres ou des cartes de champ autour d'une nanoparticule de forme arbitraire, mais elle ne permet pas de calculer d'autres grandeurs comme la LDOS. Elle est cependant assez flexible pour s'adapter à la représentation de différentes expériences, comme l'EELS.

5. Pour le critère de convergence de l'algorithme, voir [114]

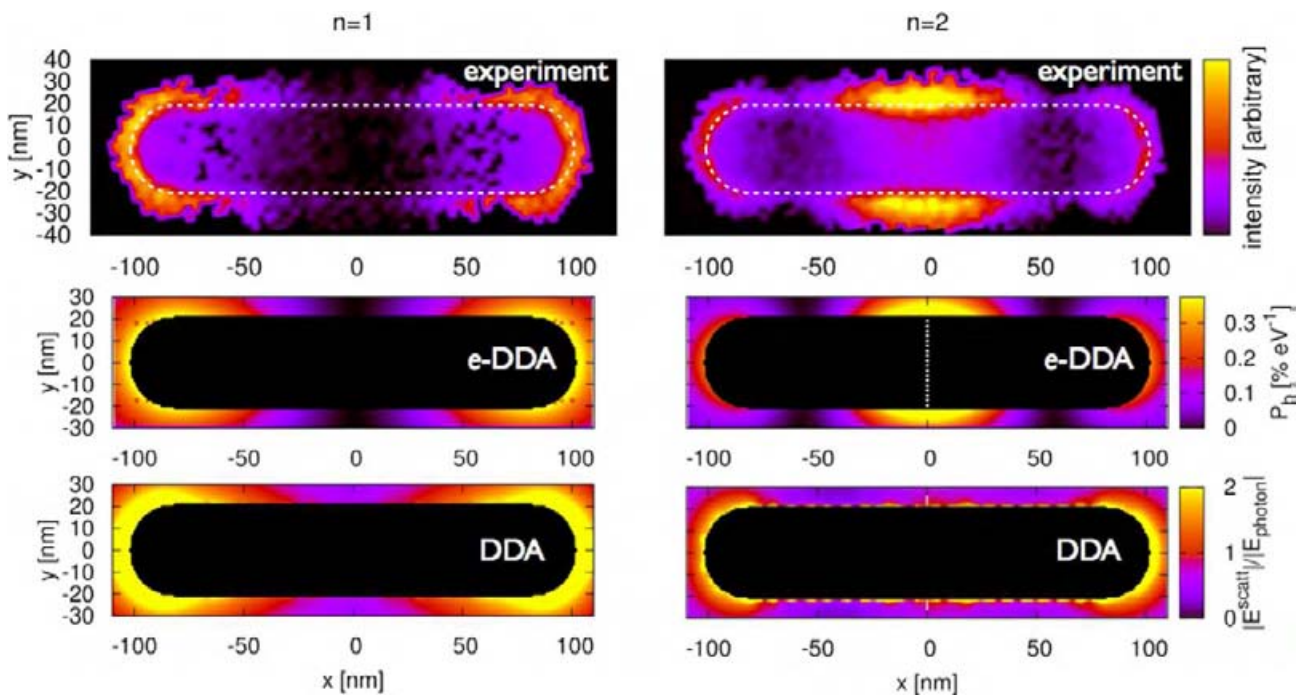


FIGURE I.14 – Images EELS des deux premiers modes de résonance plasmon dans un nano-bâtonnet d'argent, et simulations avec la méthode DDA conventionnelle (DDA) et une version modifiée remplaçant l'onde plane excitatrice par le champ généré par un électron. Dans ce dernier cas, la carte indique avec quelle probabilité un électron est susceptible d'échanger un quantum d'énergie $\hbar\omega$ avec la structure. Cette méthode se montre bien plus précise dans la reproduction de la carte EELS expérimentale. Extrait de [115].

I.3.3 Green Dyadic Method – GDM⁶

Considérons un système constitué d'une nanoparticule de volume V et de permittivité $\varepsilon_m(\omega)$ dans un milieu matériel homogène de permittivité $\varepsilon_{env}(\omega)$. Sa réponse électromagnétique est décrite par les équations de Maxwell présentées en début de section. En combinant les transformées de Fourier des équations (I.5) et (I.6) et en utilisant un développement multipolaire à l'ordre 1 des densités de charge et de courant, nous obtenons l'équation d'onde suivante régissant le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ en présence de la particule [116] :

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + k_0^2 \varepsilon_{env}(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -4\pi \left\{ k_0^2 + \frac{1}{\varepsilon_{env}(\omega)} \nabla \nabla \right\} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega), \quad (\text{I.9})$$

où k_0 est le nombre d'onde dans le vide et $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)$ désigne la polarisation au point \mathbf{r} du système étudié. Le formalisme des fonctions de Green permet d'écrire la solution générale de cette équation sous la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (\text{I.10})$$

où $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est un tenseur dyadique (i.e. d'ordre 2) d'expression :

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{\varepsilon_{env}(\omega)} \left[-k^2 \mathbf{T}_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - ik \mathbf{T}_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \mathbf{T}_3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right] \quad (\text{I.11})$$

où \mathbf{T}_1 , \mathbf{T}_2 et \mathbf{T}_3 sont trois tenseurs d'expressions

$$\mathbf{T}_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 \mathbf{I}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \quad (\text{I.12})$$

$$\mathbf{T}_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 \mathbf{I}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^4} \quad (\text{I.13})$$

$$\mathbf{T}_3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 \mathbf{I}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5}. \quad (\text{I.14})$$

En supposant une réponse locale de la matière, nous écrivons :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) = \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{I.15})$$

avec $\chi(\mathbf{r}', \omega)$ la susceptibilité de la nanoparticule. Elle est nulle en tout point extérieur à l'objet, et vaut, pour tout \mathbf{r}' dans l'objet :

$$\chi(\mathbf{r}', \omega) = \frac{\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_{env}(\omega)}{4\pi} \quad (\text{I.16})$$

Avec cette description locale et continue de la matière, nous aboutissons, depuis l'équation (I.10) à une équation de type Lippmann-Schwinger :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int_V \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (\text{I.17})$$

6. Cette présentation de la méthode GDM s'inspire en grande partie de la thèse de Gérard Colas des Francs [116] dans laquelle la construction complète de la méthode depuis les équations de Maxwell à la séquence de Dyson est décrite en détail.

Cette équation est auto-cohérente, puisque l'inconnue $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ apparaît de part et d'autre de l'égalité. Pour des géométries simples, cette équation peut être résolue analytiquement. Dans le cas plus général d'une nanoparticule de forme quelconque, il faut faire appel à une méthode de résolution numérique [117]. Pour cela, nous considérons la forme résolue de l'équation (I.17) :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int_V \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (\text{I.18})$$

où

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \int_V \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}'', \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) d\mathbf{r}'' \quad (\text{I.19})$$

Cette dernière équation auto-cohérente (I.19) est appelée équation de Dyson. $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ représente la susceptibilité du champ en présence du système {nanoparticule + milieu environnant}. L'intérêt de s'appliquer à la résolution de l'équation auto-cohérente (I.19) plutôt que (I.17) est que la connaissance de $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ permet non seulement de calculer le champ électrique en tout point du système grâce à l'équation (I.18), mais aussi d'autres grandeurs comme le champ magnétique ou bien encore la densité locale d'états photoniques. Pour résoudre (I.19), le volume V de la particule est discrétisé en N cellules élémentaires de volume ν_i ; les grandeurs étant constantes dans chacun des volumes élémentaires ν_i . Le propagateur en présence du système est calculé de façon itérative par l'algorithme appelé « séquence de Dyson », proposé par O.J.F. MARTIN *et al.* [118, 119].

Lorsque la nanoparticule est déposée sur une surface, l'influence de celle-ci est entièrement contenue dans une susceptibilité \mathbf{S}_s dont l'expression dans l'approximation de la réponse non-retardée est analytique. Le principe de superposition permet d'écrire les équations (I.17) à (I.19) en remplaçant \mathbf{S}_0 par $\mathbf{S}_{\text{surf}} = \mathbf{S}_0 + \mathbf{S}_s$. Le même principe s'applique à des systèmes multi-couches [120].

La FIGURE I.15 illustre la polyvalence et les possibilités offertes par la méthode GDM.

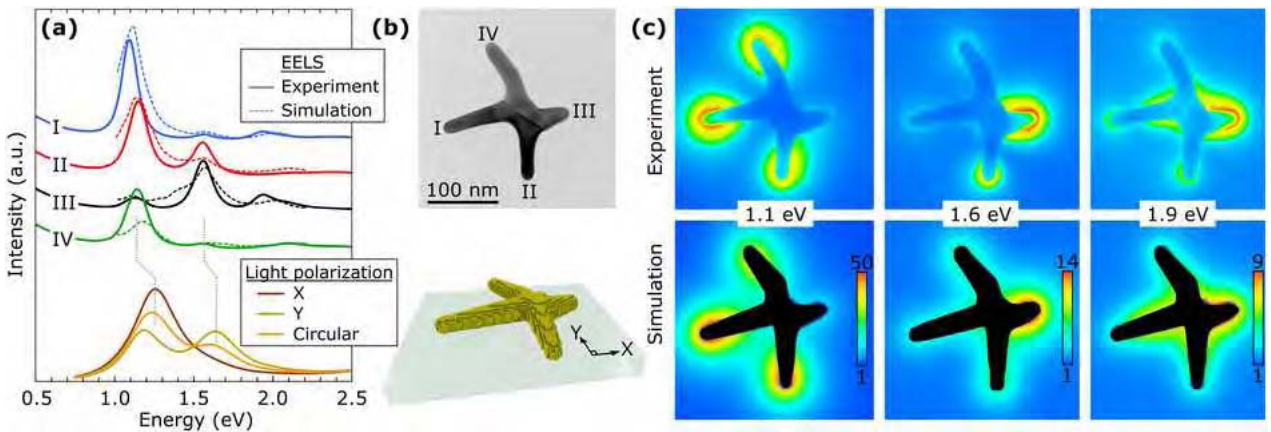


FIGURE I.15 – (a) Spectres EELS expérimentaux et calculés par la méthode GDM (DDA pour les spectres d'extinction en jaune) pour une sonde placée à chacune des 4 extrémités d'une nanostructure d'or (image TEM en (b)). (c) Images EELS expérimentales et calculées par la méthode GDM à différentes énergies correspondant aux pics de pertes identifiés en (a). L'accord des simulations avec les mesures est remarquable. Extrait de [121].

Afin de s'assurer de la convergence de l'algorithme de la méthode de Green, il est nécessaire que le volume de chaque cellule de discrétisation soit inférieur ou égal à $(\lambda_m/10)^3$, où λ_m désigne la longueur

d'onde effective dans les objets considérés [116]. Dans le cas d'un milieu d'indice élevé, cela exige une discrétisation très fine des objets ce qui demande beaucoup de mémoire et de temps de calcul. Pour les métaux, il faut discrétiser encore plus finement le volume des objets car le champ électrique subit de fortes variations au sein de la particule métallique. En particulier, la réponse optique d'un métal comme l'argent est difficile à simuler et réclame une grande précaution dans l'analyse des résultats [122]. Cependant, la GDM présente un grand nombre d'avantages comme la possibilité de simuler la réponse électromagnétique de nanoparticules couplées de formes totalement arbitraires. Il est possible de tenir compte du substrat, que celui-ci soit constitué d'une ou plusieurs couches. De même, cette méthode peut tenir compte d'un milieu environnant constitué de différentes strates. Enfin, outre le calcul du champ électrique proche et lointain (sous la forme de cartes ou de spectres), la méthode de Green permet de calculer un très grand nombre d'observables comme la densité de charges [123], la densité locale d'états photoniques [124], la variation de température [125] ou encore les forces optiques [126]. Pour ces raisons, la GDM est particulièrement adaptée à l'étude des propriétés plasmoniques de particules colloïdales d'or de formes variées déposées sur un substrat. Nous l'utiliserons pour les simulations présentées dans les chapitres suivants.

Conclusion

Après une description des différents types d'oscillations plasmon pouvant exister dans un métal ainsi que des moyens pour engendrer ces excitations, nous avons exposé les possibilités offertes par la chimie colloïdale en terme de maîtrise de la morphologie et de l'assemblage de particules métalliques, qui sont deux puissants leviers de contrôle des propriétés plasmoniques de ces particules.

Dans un second temps, nous avons fait un bref tour d'horizon des méthodes expérimentales développées pour caractériser spectralement et observer directement ou dans l'espace conjugué ces oscillations d'électrons confinées à la surface de particules métalliques. Dans les prochains chapitres, nous utiliserons trois de ces méthodes :

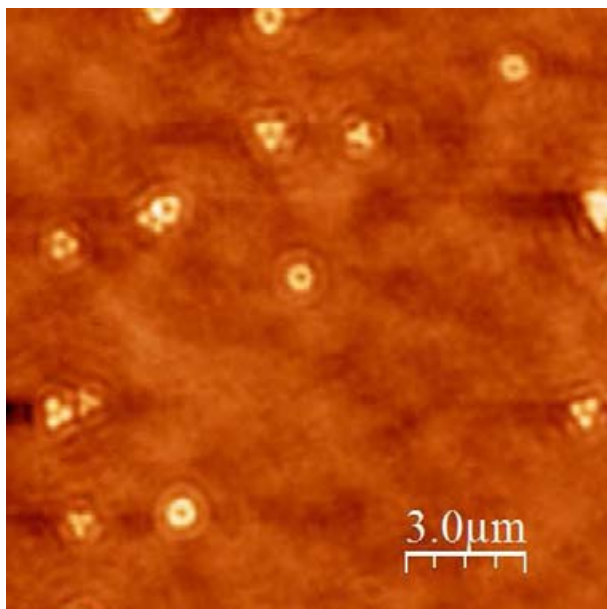
- La TPL, technique d'optique non-linéaire, est, malgré la limite de diffraction, particulièrement adaptée pour étudier l'effet d'un changement de polarisation et de longueur d'onde de la lumière incidente sur la localisation et l'exaltation du champ électrique au voisinage de la surface métallique. Cette méthode a été principalement appliquée à des objets isolés de forme simple (essentiellement à des bâtonnets et des barreaux). Il serait intéressant d'utiliser cette méthode pour sonder la réponse de particules de forme plus complexe comme les prismes, ainsi que le couplage entre particules métalliques. De plus, bien que la sensibilité du signal TPL à la LDOS ait déjà été entrevue, le lien précis entre ces deux quantités n'a pas encore été établi formellement.
- Parmi les différentes techniques d'imagerie des plasmons, l'EELS est celle qui possède la meilleure résolution spatiale, de l'ordre de quelques nanomètres. Par conséquent, elle a été utilisée pour étudier des particules de l'ordre de 10 nanomètres. Cependant, les effets du couplage dans des systèmes constitués d'assemblages linéaires de ces particules n'a pas, à notre connaissance, été analysé en détail.
- La photomigration moléculaire a été employée avec succès pour imager indirectement le champ électrique local au voisinage de particules lithographiées. Le film photosensible utilisé est habituellement constitué de molécules se déplaçant sous l'effet de la lumière fixées à une matrice

polymère. Une avancée serait de s'affranchir du polymère afin d'améliorer l'efficacité de la transduction du signal lumineux en déformation. De plus, la photomigration a été très peu employée sur les particules colloïdales, dont la faible dissipation et la forme parfaitement définie en font d'excellentes cavités plasmoniques. Ces résonateurs présentent généralement une réponse très nette avec des motifs sub-longueur d'onde qu'il serait intéressant de cartographier par photomigration moléculaire.

Dans ce travail de thèse, nous tenterons de répondre à ces différents défis expérimentaux et théoriques. Enfin, nous avons présenté trois des multiples méthodes numériques capables de reproduire la réponse plasmonique spectrale et spatiale d'objets métalliques. La méthode de Green est particulièrement adaptée à l'étude de particules d'or de formes variées isolées et couplées et déposées sur un substrat. La flexibilité de la méthode GDM devrait nous permettre de développer des modèles numériques capables de simuler les résultats expérimentaux des 3 méthodes évoquées afin d'appuyer ces résultats et de concevoir de futures expériences.

Chapitre II

Contraste optique au voisinage de nanoparticules d'or



Introduction

La photomigration moléculaire est un mécanisme pouvant être exploité pour caractériser indirectement le contraste du champ électrique optique au voisinage de nanoparticules métalliques. Par exemple, C. HUBERT *et al.* [107] ont observé, au voisinage de plots d'argent ou d'ellipsoïdes d'or, des modulations d'altitude du film photosensible fortement corrélées aux cartes du champ proche calculées numériquement à la surface des particules. Dans ce contexte, nous étudions les cartes de photomigration obtenues par irradiation d'un dérivé azoïque synthétisé à cet effet et placé au voisinage de particules d'or lithographiées et colloïdales. Cette étude fait suite aux travaux de thèse d'A. SANCHOT [127]. Contrairement au SNOM, où l'interaction de la pointe avec l'échantillon dissimule la contribution propre aux particules, l'emploi de sondes moléculaires n'influence pas directement la réponse des objets. Cependant, cela induit une modification uniforme de l'environnement. Or, il est

connu que les oscillations plasmons sont extrêmement sensibles à toute modification du milieu extérieur [20].

Dans le but de saisir l'influence de ce film photosensible, nous présentons le modèle analytique de la polarisabilité dipolaire effective décrivant le champ électrique au voisinage d'une nano-sphère métallique posée sur un substrat diélectrique. L'exemple de la sphère est à la fois pédagogique et générique, car il conduit à des équations analytiques qui permettent de saisir certaines tendances des mécanismes du contraste optique. Dans une deuxième étape, nous généralisons l'ensemble des équations analytiques obtenues au cas des ellipsoïdes de révolution.

Une formule simplifiée du contraste du champ proche optique au voisinage de la nanoparticule est déduite de ce modèle. Elle révèle l'influence considérable de la partie réelle de la polarisabilité. Nous déterminons, grâce au tracé de cette quantité en fonction de la fréquence excitatrice, les domaines de longueurs d'onde correspondant à un contraste positif ou négatif de la particule. Cela nous permet d'identifier une fréquence particulière pour laquelle le contraste est quasiment nul au voisinage immédiat de la particule. *Elle devient invisible en se confondant optiquement dans le milieu matériel où elle a été placée.* Cette invisibilité naturelle offre une approche expérimentale radicalement différente des techniques usuelles visant à rendre un objet invisible, et qui consistent généralement à modifier physiquement et de façon complexe l'environnement de la particule.

II.1 Champ proche au voisinage d'une sphère métallique déposée sur un substrat

II.1.1 Sphère de métal dans un milieu diélectrique

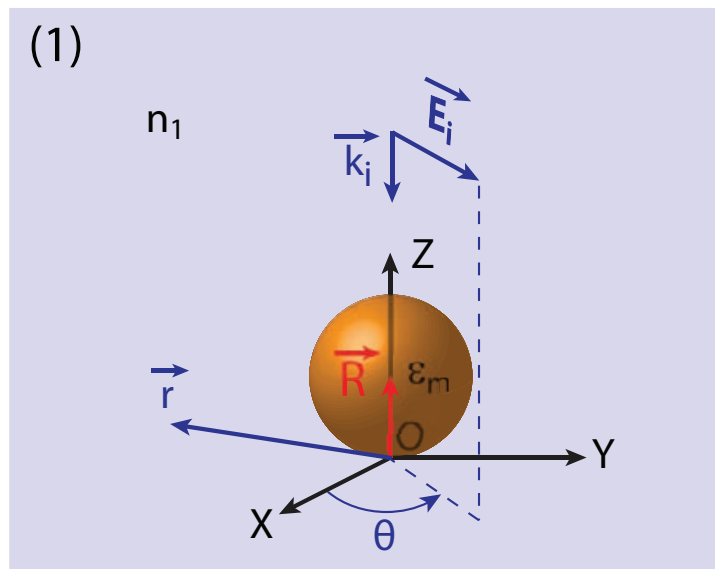


FIGURE II.1 – Schéma d'une sphère dans un milieu d'indice n_1 et irradiée par une onde plane monochromatique.

Dans un premier temps, nous nous proposons de déterminer la réponse optique d'une sphère en redémontrant l'établissement de l'expression de la polarisabilité dipolaire [128]. La sphère, de rayon a ,

est placée dans un milieu transparent (1) d'indice n_1 en l'absence de surface ; elle est éclairée par une onde lumineuse plane monochromatique de pulsation ω_0 se propageant selon OZ (FIGURE II.1). Le vecteur $\mathbf{R} = (0, 0, a)$ désigne le centre de la particule, et le vecteur \mathbf{r} représente un point de l'espace. Le champ incident $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t)$, polarisé linéairement dans le plan OXY, s'écrit

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_i \cos(\omega_0 t - k_i z) = \frac{1}{2} \{ \mathbf{E}_i e^{i(\omega_0 t - k_i z)} + \mathbf{E}_i e^{-i(\omega_0 t - k_i z)} \}, \quad (\text{II.1})$$

où $k_i = \frac{n_1 \omega_0}{c}$ et $\mathbf{E}_i = (E_i \cos \theta, E_i \sin \theta, 0)$, θ représentant l'angle entre OX et \mathbf{E}_i .

En réécrivant ce champ sous la forme

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \{ \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, \omega_0) e^{i\omega_0 t} + \mathbf{E}_i^*(\mathbf{r}, \omega_0) e^{-i\omega_0 t} \}, \quad (\text{II.2})$$

nous faisons apparaître son amplitude de Fourier

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, \omega_0) = \mathbf{E}_i e^{-ik_i z}. \quad (\text{II.3})$$

Ici, nous considérons une sphère dont les dimensions sont petites devant la longueur d'onde incidente, soit, pour la lumière visible, un rayon a inférieur à 100 nm. Nous nous plaçons toutefois dans une gamme où le rayon minimal $a \geq 10 \text{ nm}$, ce qui nous permet de conserver la description continue de la matière et la notion de permittivité diélectrique locale, tout en négligeant les effets quantiques (discrétisation des états d'énergie). Dans ce cas particulier, le champ électromagnétique d'éclairage varie peu à l'échelle de la sphère ; nous utilisons l'approximation quasi-statique. Dans ce cadre, le champ électromagnétique est homogène spatialement sur tout le volume occupé par la particule ce qui n'exclut toutefois pas une variation temporelle. Cela revient à négliger le terme de phase $k_i z$ du champ incident sur le volume :

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{R}, \omega_0) = \mathbf{E}_i. \quad (\text{II.4})$$

Ainsi, les conditions aux limites de l'électrostatique, à savoir la continuité du potentiel électrique dont dérive le champ et la continuité de la composante normale de l'induction, suffisent à la résolution du problème. Elles conduisent aux expressions de la polarisabilité dipolaire de la sphère

$$\boldsymbol{\alpha}(\omega_0) = a^3 \frac{(\varepsilon_m(\omega_0) - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_m(\omega_0) + 2\varepsilon_1)} \mathbf{I} \quad (\text{II.5})$$

et de l'amplitude de Fourier du champ électrique à l'intérieur de celle-ci

$$\mathbf{E}_{\text{int}}(\omega_0) = \left(\frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_m(\omega_0) + 2\varepsilon_1} \right) \mathbf{E}_i, \quad (\text{II.6})$$

où $\varepsilon_m(\omega_0)$ et $\varepsilon_1 = n_1^2$ désignent respectivement les constantes diélectriques du métal et du milieu environnant. Nous nous plaçons dans le cas où cette dernière quantité ε_1 est indépendante de la longueur d'onde. La polarisabilité, qui est un tenseur d'ordre 2, établit le lien entre les amplitudes de

Fourier du champ électrique incident \mathbf{E}_i et le dipôle \mathbf{m} induit dans la sphère :

$$\mathbf{m}(\omega_0) = \boldsymbol{\alpha}(\omega_0) \cdot \mathbf{E}_i. \quad (\text{II.7})$$

Nous remarquons sur l'équation (II.5) que cette fonction réponse dépend de l'indice du milieu environnant, de la taille de la sphère, ainsi que de la constante diélectrique du métal. De plus, lorsque la partie réelle de ε_m prend des valeurs proches de $-2\varepsilon_1$ (ce qui se produit pour des fréquences du domaine visible dans le cas de l'or et l'argent), la polarisabilité ainsi que l'amplitude complexe du champ électrique à l'intérieur de la sphère prennent des valeurs élevées, mais limitées par la partie imaginaire de ε_m . Cette exaltation locale du champ électrique à certaines fréquences particulières est mieux connue sous le nom de résonance plasmon localisée. Elle correspond à l'oscillation résonante et collective des électrons de conduction à la surface de la particule.

Lorsqu'il s'agit de cartographier expérimentalement le contraste optique, il est plus aisé d'étudier les particules immobilisées sur un substrat plutôt qu'en solution. En conséquence, il nous faut modifier le modèle présenté pour prendre en compte l'influence de la surface solide sur laquelle sont déposées les particules métalliques.

II.1.2 Sphère de métal posée sur un substrat plan

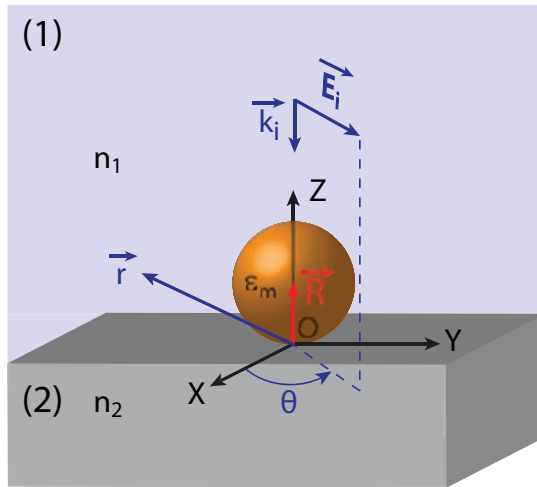


FIGURE II.2 – Schéma illustrant une sphère placée à l'interface de deux milieux d'indices n_1 et n_2 irradiée par une onde plane monochromatique.

Plaçons le bord de la sphère à l'interface entre le milieu (1) d'indice n_1 et un milieu (2) d'indice n_2 , représentant le substrat. L'origine O du repère est définie par le point de tangence entre la sphère et l'interface d'équation $z=0$. L'onde plane excitatrice, considérée en incidence normale, se réfléchit partiellement au niveau de l'interface. Le champ d'éclairage ressenti par la particule est alors le résultat d'une interférence entre l'onde incidente et l'onde réfléchie. Les amplitudes complexes, notées respectivement $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, \omega_0)$ et $\mathbf{E}_r(\mathbf{r}, \omega_0)$ en tout point \mathbf{r} du milieu (1) sont liées par le coefficient de réflexion de Fresnel

$$R = \frac{E_r}{E_i} = \frac{(n_1 - n_2)}{(n_1 + n_2)}. \quad (\text{II.8})$$

Cela permet d'écrire l'amplitude de Fourier du champ d'éclairage $\mathbf{E}_e(\mathbf{r}, \omega_0)$ dans le milieu (1) sous la

forme :

$$\mathbf{E}_e(\mathbf{r}, \omega_0) = \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, \omega_0) + \mathbf{E}_r(\mathbf{r}, \omega_0) = (e^{-ik_i z} + R e^{ik_i z}) \mathbf{E}_i. \quad (\text{II.9})$$

Maintenant, en introduisant le propagateur associé à la surface \mathbf{S}_{surf} (cf. chapitre I) et la polarisabilité $\alpha(\omega_0)$ de la formule (II.5), nous relierons le champ d'éclairage au champ local en $\mathbf{R} = (0, 0, a)$ à l'aide de l'équation auto-cohérente :

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}, \omega_0) = \mathbf{E}_e(\mathbf{R}, \omega_0) + \mathbf{S}_{\text{surf}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}, \omega_0) \cdot \alpha(\omega_0) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R}, \omega_0). \quad (\text{II.10})$$

Cette équation se réécrit sous la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}, \omega_0) = [\mathbf{I} - \mathbf{S}_{\text{surf}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}, \omega_0) \cdot \alpha(\omega_0)]^{-1} \cdot \mathbf{E}_e(\mathbf{R}, \omega_0). \quad (\text{II.11})$$

L'amplitude de Fourier du moment dipolaire induit dans la sphère s'écrit alors :

$$\mathbf{m}(\mathbf{R}, \omega_0) = \alpha(\omega_0) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R}, \omega_0) = \alpha(\omega_0) \cdot [\mathbf{I} - \mathbf{S}_{\text{surf}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}, \omega_0) \cdot \alpha(\omega_0)]^{-1} \cdot \mathbf{E}_e(\mathbf{R}, \omega_0) = \alpha^{ef}(\omega_0) \cdot \mathbf{E}_e(\mathbf{R}, \omega_0). \quad (\text{II.12})$$

Or, on peut montrer que pour $\mathbf{R} = (0, 0, a)$:

$$\mathbf{S}_{\text{surf}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}, \omega_0) = \frac{\Delta}{8a^3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \text{ avec } \Delta = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \text{ et } \varepsilon_{1/2} = n_{1/2}^2. \quad (\text{II.13})$$

Nous en déduisons finalement la polarisabilité effective de la particule :

$$\alpha^{ef}(\omega_0) = \begin{pmatrix} \alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0) & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0) & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp}^{ef}(\omega_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{8\alpha(\omega_0)a^3}{8a^3 - \alpha(\omega_0)\Delta} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{8\alpha(\omega_0)a^3}{8a^3 - \alpha(\omega_0)\Delta} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4\alpha(\omega_0)a^3}{4a^3 - \alpha(\omega_0)\Delta} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.14})$$

Cette dernière relation illustre qu'en présence de la surface, la polarisabilité $\alpha(\omega_0)$ de la particule est modifiée pour prendre la forme d'une polarisabilité effective $\alpha^{ef}(\omega_0)$. Cette notion fut introduite par O. KELLER *et al.* [129] dans un contexte de microscopie en champ proche, afin de modéliser les interactions entre la pointe diélectrique, représentée par un dipôle source, et la surface, décrite par un réseau de dipôles. Ce concept de polarisabilité effective a été repris par C. GIRARD *et al.* [130] pour calculer le contraste optique au voisinage d'une sphère diélectrique sur substrat illuminée en réflexion totale. En fait, tout se passe comme si l'établissement d'un dipôle oscillant dans la sphère induisait à son tour un dipôle au voisinage de celle-ci dans le substrat. La brisure de symétrie introduite par ce dernier explique que la polarisabilité effective de la sphère sur la surface soit un tenseur diagonal ayant deux termes distincts : l'un pour toute direction parallèle à l'interface, l'autre pour la direction qui lui est perpendiculaire. Grâce à cette polarisabilité effective et au propagateur \mathbf{S} associé au système, nous pouvons calculer le champ en tout point \mathbf{r} situé à l'extérieur de la sphère à partir de la relation :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_0) = \mathbf{E}_e(\mathbf{r}, \omega_0) + \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0) \cdot \alpha^{ef}(\omega_0) \cdot \mathbf{E}_e(\mathbf{R}, \omega_0). \quad (\text{II.15})$$

II.1.3 Extension à d'autres géométries : le cas des ellipsoïdes de révolution

Toujours dans un objectif de modèle analytique, nous généralisons cette étude à un ellipsoïde de révolution aplati (*oblate*) ou allongé (*prolate*) déposé sur un substrat. Cette extension pourra constituer un modèle analytique de la réponse optique de disques ou de bâtonnets métalliques. Considérons comme sur la FIGURE II.3 le cas d'un ellipsoïde *prolate* de centre $\mathbf{R} = (0, 0, p)$, de demi petit axe p et de demi grand axe l aligné avec la direction OY, placé dans un milieu d'indice n_1 , à l'interface d'équation $z=0$ avec un milieu d'indice n_2 . L'origine du repère est de nouveau définie par le point de tangence entre l'ellipsoïde et l'interface.

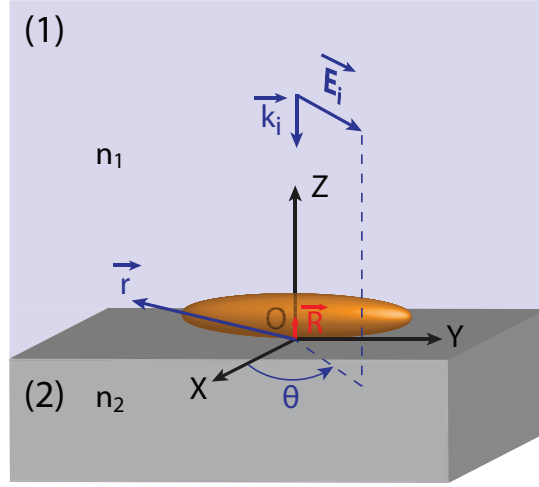


FIGURE II.3 – Schéma illustrant un ellipsoïde *prolate* à l'interface de deux milieux d'indices n_1 et n_2 irradié par une onde plane monochromatique.

En l'absence de surface, la polarisabilité d'un ellipsoïde *prolate* est un tenseur diagonal dans une base orthonormée dont un des vecteurs a pour direction son axe de révolution. La base $(O, \mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ de notre repère remplit ces conditions étant donnée la façon dont nous avons disposé l'objet. Ce tenseur présente deux termes distincts liés à la symétrie de l'objet. Cette polarisabilité a pour expression [128, 41] :

$$\boldsymbol{\alpha}_{ell}(\omega_0) = \begin{pmatrix} \alpha_p(\omega_0) & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_l(\omega_0) & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_p(\omega_0) \end{pmatrix} \text{ avec } \begin{cases} \alpha_l(\omega_0) = \frac{lp^2}{3} \left(\frac{\varepsilon_m(\omega_0) - \varepsilon_1}{L_{\parallel}\varepsilon_m(\omega_0) + (1 - L_{\parallel})\varepsilon_1} \right) \\ \alpha_p(\omega_0) = \frac{lp^2}{3} \left(\frac{\varepsilon_m(\omega_0) - \varepsilon_1}{L_{\perp}\varepsilon_m(\omega_0) + (1 - L_{\perp})\varepsilon_1} \right) \end{cases} . \quad (\text{II.16})$$

L_{\parallel} et L_{\perp} sont des coefficients géométriques d'expression :

$$\begin{cases} L_{\parallel} = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(\frac{1}{2e} \ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right) - 1 \right) \\ L_{\perp} = \frac{1}{2}(1 - L_{\parallel}) \end{cases} \quad \text{où } e^2 = 1 - \frac{p^2}{l^2}, \quad p \neq l. \quad (\text{II.17})$$

Si $p = l$, $L_{\parallel} = L_{\perp} = \frac{1}{3}$ et nous retrouvons l'expression de la polarisabilité d'une sphère $\alpha(\omega_0)$. En fait, les composantes $\alpha_l(\omega_0)$ et $\alpha_p(\omega_0)$ traduisent l'existence de deux types de résonance plasmon. La

première est dite longitudinale. Elle correspond à une oscillation des électrons parallèlement au grand axe de l'ellipsoïde. La seconde est une oscillation transverse des électrons perpendiculairement à l'axe principal.

Lorsque cette particule est placée au voisinage d'une surface, il est possible, comme nous l'avons fait pour la sphère, de définir une polarisabilité effective de la forme :

$$\alpha_{ell}^{ef}(\omega_0) = \begin{pmatrix} \frac{8\alpha_p(\omega_0)p^3}{8p^3 - \alpha_p(\omega_0)\Delta} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{8\alpha_l(\omega_0)p^3}{8p^3 - \alpha_l(\omega_0)\Delta} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4\alpha_p(\omega_0)p^3}{4p^3 - \alpha_p(\omega_0)\Delta} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.18})$$

Grâce à la relation (II.15), nous pouvons déduire le champ électrique total en tout point \mathbf{r} situé dans le voisinage de l'ellipsoïde. Pour un ellipsoïde *oblate*, les expressions de $\alpha_p(\omega_0)$ et $\alpha_l(\omega_0)$ sont différentes, mais la démarche est la même. Puisque dans cette approche l'onde incidente est plane avec des fronts d'onde d'équation $z=\text{constante}$, l'approximation quasi-statique faite précédemment reste valide si les ellipsoïdes ont une dimension bien inférieure à la longueur d'onde dans la direction perpendiculaire à l'interface, c'est-à-dire un demi petit axe p vérifiant $p \ll 2\pi/n_1k_0$. Dans le cas de particules de forme plus complexe, il n'y a pas de solution analytique à l'expression du champ local. Toutefois, il est possible d'étudier la visibilité de telles structures avec un outil numérique comme la méthode de Green Dyadique. Ainsi, M. PAULUS *et al.* [131] ont étudié la possibilité de manipuler la visibilité d'un cylindre diélectrique placé dans un milieu tri-couches.

Au paragraphe suivant, nous considérons de nouveau une sphère afin d'illustrer un phénomène singulier du contraste optique dans le cas de l'or.

II.2 Visibilité d'une sphère d'or dans un environnement diélectrique

II.2.1 Permittivité diélectrique de l'or

Jusqu'à un diamètre d'environ 100 nm, les propriétés optiques d'une sphère métallique, en particulier la position spectrale de la bande plasmon, dépendent principalement du type de métal considéré. Pour décrire la façon dont le métal réagit sous l'action d'une onde électromagnétique, il est de coutume de parler de constante diélectrique (aussi appelée permittivité relative du métal). En effet, cette grandeur macroscopique complexe établit le lien entre un champ électrique incident et le champ d'induction électrique. Ce dernier traduit l'influence du champ extérieur sur la répartition des charges dans le métal, et en particulier sur leur déplacement.

La permittivité de l'or a été mesurée et tabulée à de nombreuses reprises dans la littérature, par exemple en déterminant l'indice de réfraction complexe d'un échantillon de référence par des mesures de réflectivité. Elle est représentée sur la FIGURE II.4a pour des fréquences du visible et du proche infra-rouge, d'après les données de la référence [132]. Nous remarquons que la partie imaginaire prend des valeurs relativement faibles entre 500 nm et 1000 nm. Or, cette grandeur est liée à l'absorption du champ électromagnétique [20]; elle est d'autant plus grande que la dissipation dans le métal est élevée. C'est pourquoi l'or est un candidat idéal pour le confinement et le guidage du champ optique

dans le domaine visible. La partie réelle de $\varepsilon(\omega_0)$ permet de déterminer la pulsation à laquelle le dénominateur de l'expression (II.5) de la polarisabilité s'annule (condition de Fröhlich). Cette singularité repère approximativement la position spectrale de la résonance plasmon dipolaire. Elle nous renseigne aussi qualitativement sur l'effet d'une augmentation de l'indice optique du milieu extérieur. En effet, la FIGURE II.4b indique qu'un indice croissant provoque un décalage vers le rouge de la fréquence de résonance.

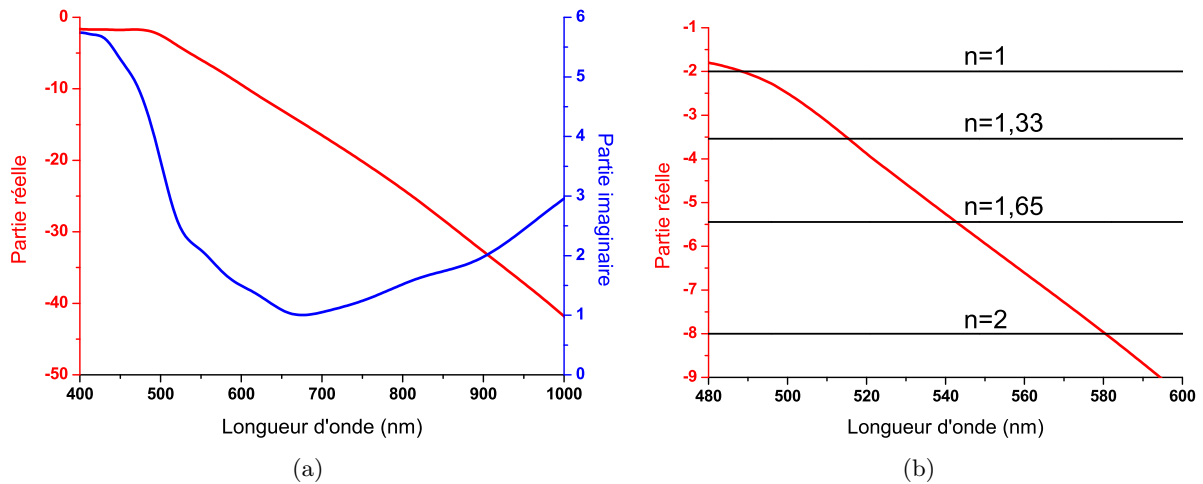


FIGURE II.4 – (a) Permittivité diélectrique de l'or d'après P.B. JOHNSON et R.W. CHRISTY. (b) Détail sur la partie réelle, et valeurs de $-2n^2$ pour différents n .

Expérimentalement, par exemple par identification du maximum d'extinction, la position de la résonance plasmon est mesurée aux alentours de 520 nm pour des sphères d'une dizaine de nanomètres en solution aqueuse [41]. Cette valeur est légèrement supérieure à celle issue de la condition de Fröhlich ; cela illustre que ce critère n'est qu'un indicateur, dont la précision diminue à mesure que la dissipation (liée à $\Im\{\varepsilon_m(\omega_0)\}$) augmente [133].

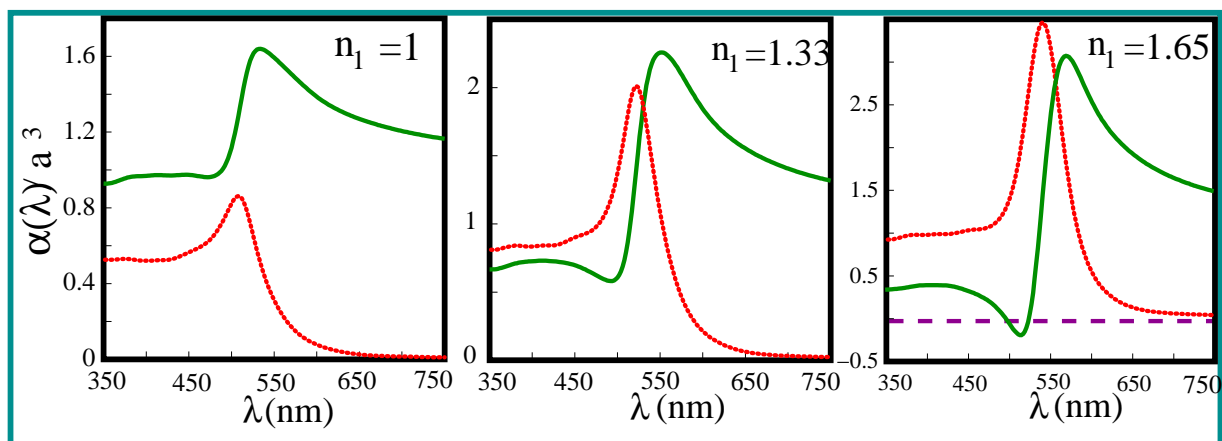


FIGURE II.5 – Polarisabilité dipolaire d'une sphère d'or isolée de volume unité, pour trois valeurs différentes de l'indice du milieu environnant. La partie réelle est en vert et la partie imaginaire en rouge. La ligne pointillée sur le troisième graphe indique où la partie réelle de la polarisabilité s'annule.

Pour déterminer plus justement la résonance, il faut considérer le maximum d'intensité du spectre

d'extinction, qui est la somme des intensités diffusée et absorbée. Dans le cas d'une sphère sub-longueur d'onde, c'est l'absorption qui domine [128] ; l'intensité du spectre d'extinction s'écrit [41]

$$I_{ext}(\lambda_0) = \frac{8\pi^2}{\lambda_0} \Im\{\alpha_0(\omega_0)\}. \quad (\text{II.19})$$

Notons que la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité de l'or interviennent dans cette expression via la partie imaginaire de la polarisabilité. Nous l'avons tracée sur la FIGURE II.5 (à partir de l'expression (II.5) et des données de la FIGURE II.4) dans le cas d'une sphère de volume unité. Un déplacement du maximum de cette grandeur est effectivement observé lorsque l'indice de réfraction du milieu environnant croît. L'augmentation d'indice a aussi pour effet d'étirer la plage de variation de $\Re\{\alpha(\omega_0)\}$ à tel point que celle-ci s'annule et prend des valeurs négatives pour $n=1,65$. Cette inversion confère à la particule des propriétés optiques particulières que nous allons explorer en détail ci-après.

Nous avons vu que la polarisabilité dipolaire permet de décrire qualitativement le comportement optique d'une particule d'or de dimension sub-longueur d'onde en fonction de la fréquence. Cet outil permet de connaître la longueur d'onde de travail à laquelle se placer pour l'étude de la résonance plasmon. Enfin, elle indique, pour un milieu d'indice suffisamment élevé, une plage de fréquences pour laquelle $\Re\{\alpha(\omega_0)\}$ change de signe, ce qui a une conséquence directe sur le contraste optique au voisinage de la sphère.

II.2.2 Contraste optique et invisibilité locale

Afin de connaître la distribution du champ électromagnétique autour d'une nano-pshère d'or et rendre compte de l'influence du milieu environnant, nous nous intéressons aux variations du contraste optique dans un plan fixe au-dessus d'une sphère d'or. Pour cela, nous définissons la visibilité de la sphère :

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}, \omega_0) = \frac{\langle |\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)|^2 \rangle_t}{\langle |\mathbf{E}_e(\mathbf{r}, t)|^2 \rangle_t} - 1 = \frac{|\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_0)|^2}{|\mathbf{E}_e(\mathbf{r}, \omega_0)|^2} - 1. \quad (\text{II.20})$$

Ce coefficient sans dimension constitue une mesure du contraste optique car il est défini par l'écart relatif entre l'intensité du champ total et celle du champ incident. Cherchons, en présence de la sphère, une éventuelle fenêtre spectrale dans laquelle une invisibilité se produit. Pour cela, nous considérons une expression simplifiée de $\mathcal{V}(\mathbf{r}, \omega_0)$, obtenue en introduisant l'expression (II.15) dans (II.20) et en ne conservant que le terme proportionnel à la polarisabilité :

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}, \omega_0) = \frac{2\Re[\mathbf{E}_e^*(\mathbf{r}, \omega_0) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0) \cdot \boldsymbol{\alpha}^{ef}(\omega_0) \cdot \mathbf{E}_e(\mathbf{R}, \omega_0)]}{|\mathbf{E}_e(\mathbf{r}, \omega_0)|^2}. \quad (\text{II.21})$$

A partir de cette expression, nous étudions deux cas limite de la visibilité : à grande distance de la particule, et dans son voisinage immédiat. Dans les deux cas, nous remplaçons le propagateur du système \mathbf{S} par la susceptibilité du vide \mathbf{S}_0 . Cela revient à négliger le propagateur lié à la surface \mathbf{S}_s dont la contribution est négligeable puisqu'elle résulte indirectement de la polarisation de la particule.

Zone de champ lointain

Nous choisissons un vecteur d'étude \mathbf{r} de la forme $(0, y, Z)$ où Z définit une altitude constante au-dessus de la sphère. Ce vecteur décrit donc une droite d'observation parallèle à OY (FIGURE II.6). En champ lointain, nous avons $y \gg 2\pi/n_1 k_0$ et pouvons appliquer l'approximation de la limite radiative qui consiste à ne retenir que le terme \mathbf{T}_1 dans l'expression du propagateur du vide $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0)$ (relation (I.11), chapitre I), c'est-à-dire :

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0) = -k_0^2 \left[\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R})(\mathbf{r} - \mathbf{R}) - |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2 \mathbf{I}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^3} \right] e^{ik_1|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}. \quad (\text{II.22})$$

En remplaçant cette expression dans (II.21) et en supposant que $y \gg (Z - a)$, nous avons finalement, pour un champ incident polarisé selon OX ($\theta = 0$) :

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}, \omega_0) = \frac{2}{k_0^2 |y|} [\cos(k_1 |y|) \Re\{\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0)\} - \sin(k_1 |y|) \Im\{\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0)\}] \quad (\text{II.23})$$

Pour une pulsation ω_0 donnée, le contraste varie comme la somme de deux sinus cardinaux en fonction de y . Nous nous attendons donc à observer en nous éloignant de la particule dans le plan Z, des franges d'amplitudes décroissantes. Ce phénomène a notamment pu être observé expérimentalement par photomigration dans les travaux de la référence [108]. Une invisibilité pour toute valeur de y suppose une annulation simultanée de $\Re\{\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0)\}$ et $\Im\{\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0)\}$, ce qui est exclu d'après la FIGURE II.5. Toutefois, la formule (II.23) est une approximation dans un cas particulier et ne permet pas d'affirmer qu'une invisibilité de la particule en champ lointain est impossible. De plus, cela n'exclut pas une éventuelle invisibilité locale dans la zone de champ proche.

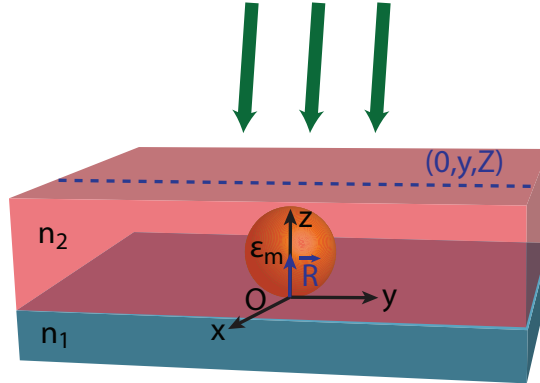


FIGURE II.6 – Schéma d'une sphère placée à l'interface de deux milieux d'indices n_1 et n_2 et irradiée par une onde plane. La ligne pointillée représente la droite choisie pour l'observation du contraste optique.

Zone de champ proche

Lorsque la distance séparant le point d'étude \mathbf{r} du centre de la sphère \mathbf{R} est petite devant la longueur d'onde, nous simplifions le propagateur du vide $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0)$ par son expression dans le cadre de la limite quasi-statique, c'est-à-dire sans le préfacteur de phase ni les termes en \mathbf{T}_1 et \mathbf{T}_2 dans

l'expression (I.11) du chapitre I. Nous obtenons :

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0) = \frac{1}{\varepsilon_1} \frac{3(\mathbf{r} - \mathbf{R})(\mathbf{r} - \mathbf{R}) - |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2 \mathbf{I}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^5}. \quad (\text{II.24})$$

En conservant le vecteur d'étude $(0, y, Z)$, le propagateur devient :

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0) = \frac{1}{\varepsilon_1 [(y^2 + (Z - a)^2)^{5/2}]} \begin{pmatrix} -(y^2 + (Z - a)^2) & 0 & 0 \\ 0 & 2y^2 - (Z - a)^2 & 3y(Z - a) \\ 0 & 3y(Z - a) & 2(Z - a)^2 - y^2 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.25})$$

Remplaçons (II.25) dans la relation (II.21) :

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}, \omega_0) = -\frac{2}{\varepsilon_1^2 [(y^2 + (Z - a)^2)^{3/2} |E_e(0, y, Z, \omega_0)|^2]} \Re\{\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0) E_e^*(0, y, Z, \omega_0) E_e(0, 0, a, \omega_0)\}. \quad (\text{II.26})$$

Puisque dans la zone de champ proche, $Z - a \ll 2\pi/n_1 k_0$, nous pouvons considérer que $E_e(0, y, Z, \omega_0) \simeq E_e(0, 0, a, \omega_0)$ et la visibilité en champ proche devient finalement

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}, \omega_0) = \frac{-2}{\varepsilon_1^2 [(y^2 + (Z - a)^2)^{3/2}]} \Re\{\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0)\}. \quad (\text{II.27})$$

La partie imaginaire de $\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0)$, qui était présente dans l'expression de la visibilité en champ lointain car liée à la dissipation d'énergie par rayonnement, n'intervient plus ici. Nous nous attendons donc à une différence radicale de la topographie du contraste optique en champ proche et en champ lointain. Pour une altitude Z fixée, nous remarquons que le contraste est extrémal en $y = 0$. Cela signifie que pour un plan d'observation $z = Z_{obs}$ donné, $\mathcal{V}(0, 0, Z_{obs}, \omega_0)$ est une mesure du contraste maximal correspondant au point du plan le plus proche de la sphère. Par ailleurs, le quotient de (II.27) est strictement négatif. C'est donc uniquement le terme $\Re\{\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0)\}$ qui peut annuler ou inverser le contraste. Autrement dit, s'il existe une pulsation ω_i telle que $\Re\{\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_i)\} = 0$, le champ proche autour de la particule sera identique à la valeur du champ local en l'absence de la sphère, et cette dernière sera localement « invisible » à cette fréquence. En considérant que $\Re\{\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0)\} \simeq \Re\{\alpha(\omega_0)\}$, nous voyons sur la FIGURE II.5 que cela se produit uniquement lorsque l'indice du milieu environnant est suffisamment élevé (à partir de 1,55 environ). De plus, nous constatons que, pour un indice optique extérieur de 1,65, il existe un domaine de fréquence où $\Re\{\alpha(\omega_0)\} < 0$. Dans cette région, d'après la formule (II.27), le contraste optique est positif au voisinage de la particule.

Afin de déterminer avec précision les domaines spectraux et les profils de visibilité correspondants à ces changements de contraste, nous avons implémenté en Fortran l'expression (II.20) plutôt que sa forme simplifiée. L'inversion et l'annulation de contraste sont illustrées par la FIGURE II.7 qui représente la visibilité d'une sphère d'or le long de la ligne d'observation $(0, y, Z_{obs})$ avec Z_{obs} se situant à 10 nm au-dessus de la particule. Nous retrouvons bien, dans le voisinage immédiat de la particule, un contraste du signe de $-\Re\{\alpha(\omega_0)\}$ comme le décrit la formule (II.27). Les tendances observées se confirment dans tout le plan d'observation $z = Z_{obs}$ comme l'illustre la FIGURE II.8. Pour une longueur d'onde de 549 nm, la sphère est quasiment invisible, avec un contraste inférieur à 1% sur l'ensemble de la zone. Cette valeur est légèrement supérieure à celle prédite par la formule (II.27), ce qui confirme

la pertinence des approximations faites pour l'obtenir. Cette quasi-invisibilité s'accompagne effectivement d'une inversion de contraste de part et d'autre de cette longueur d'onde.

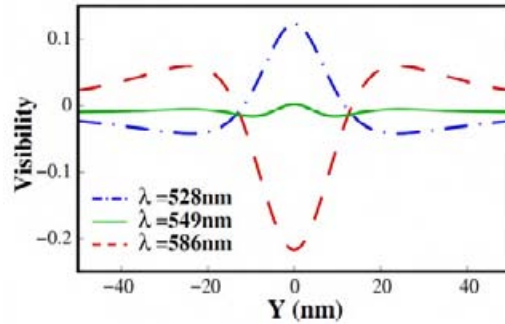


FIGURE II.7 – Profils de la visibilité au-dessus d'une sphère d'or de 20 nm de diamètre dans un milieu d'indice 1,65. Les trois longueurs d'onde différentes illustrent l'inversion de contraste de part et d'autre de la quasi-invisibilité. Le champ est polarisé selon Oy .

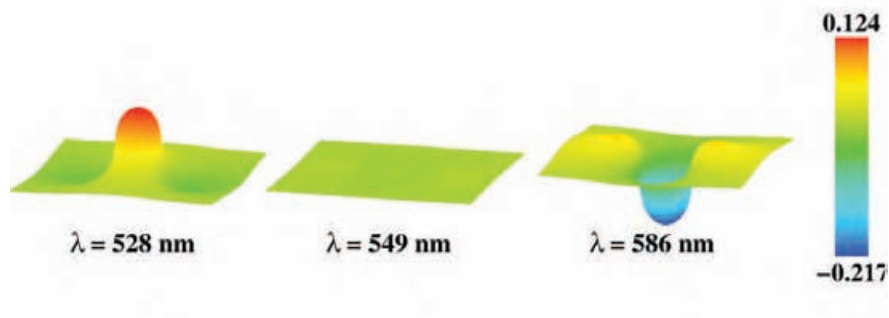


FIGURE II.8 – Carte du contraste optique au-dessus d'une sphère de 20 nm de diamètre pour 3 longueurs d'onde d'excitation.

Cet exemple montre que le choix judicieux du milieu environnant une particule métallique offre un moyen efficace de moduler sa visibilité en ajustant la longueur d'onde incidente. Cette étude nous a aussi permis de connaître l'influence de l'indice optique du milieu environnant une nanoparticule d'or sur la distribution du champ proche optique. Cela peut être utile par exemple pour l'interprétation d'images indirectes du champ proche obtenues par migration moléculaire d'un film photosensible recouvrant de telles nanoparticules, comme nous le décrivons dans le paragraphe suivant.

II.3 Photomigration

Le contraste optique autour de nanoparticules métalliques déposées sur un substrat peut être imagé directement avec une pointe SNOM [10] ou indirectement en plaçant des sondes moléculaires photosensibles [134] auprès des structures étudiées. La difficulté de la microscopie à sonde locale réside dans la fabrication de la pointe, qui doit être suffisamment petite et efficace, et surtout dans la reproductibilité des résultats, indépendamment de la pointe, ainsi que dans la compréhension de son interaction avec l'échantillon. Plus facile à mettre en œuvre, l'emploi de sondes moléculaires offre une

méthode alternative intéressante pour mesurer les variations du champ proche optique. Nous pouvons distinguer deux approches à cette seconde méthode : la photopolymérisation et la photomigration.

- La photopolymérisation s’inspire de la photolithographie mais emploie une fine couche de résine photosensible de quelques dizaines de nanomètres seulement (au lieu d’une épaisseur d’environ $1 \mu\text{m}$ pour la lithographie optique), ce qui permet de sonder les variations du champ optique local. La résine polymère négative utilisée réticule dans les zones où le champ local, exalté en présence de nanoparticules, est supérieur à un certain seuil d’intensité. Après développement de la résine, seules les zones réticulées subsistent et peuvent être imagées, par un AFM par exemple. C. DEEB *et al.* [104] ont ainsi obtenu une cartographie du champ proche optique au voisinage de sphères d’argent éclairées à leur fréquence de résonance dipolaire. Les deux lobes observés de part et d’autre de la sphère dans le sens de la polarisation linéaire incidente (FIGURE I.13a du chapitre I) concordent avec le profil II.8 calculé grâce au formalisme de la section précédente.
- La photomigration s’apparente à la photopolymérisation, à la différence que les molécules constituant le film photosensible se déplacent sous l’effet de la lumière, générant un relief lié à l’intensité du champ proche optique à cet endroit. La mesure de la modification de topographie est effectuée par AFM. Plusieurs études ont montré l’efficacité de la photomigration moléculaire à capturer la localisation et l’exaltation du champ proche autour de nanoparticules métalliques [107, 108, 135]. Bien que la mise en œuvre expérimentale soit relativement simple, la photomigration nécessite un important travail d’interprétation. En effet, cette méthode d’observation étant indirecte, différents modèles ont été développés afin de relier les modulations topographiques des cartes AFM avec les variations d’intensité du contraste optique.

Dans ce contexte, nous proposons d’étudier le champ proche optique autour de nanostructures d’or. Nous commençons par détailler le principe de la photomigration ainsi que l’originalité de notre approche, à savoir l’utilisation de particules colloïdales et d’une nouvelle sonde moléculaire. Puis, nous présentons les principaux modèles de migration proposés dans la littérature. Nous décrivons ensuite brièvement la synthèse et la géométrie des objets que nous étudions. Après une description du procédé expérimental, nous terminons par une discussion des résultats obtenus sur les colloïdes d’or du point de vue de la modulation du contraste optique.

II.3.1 Principe

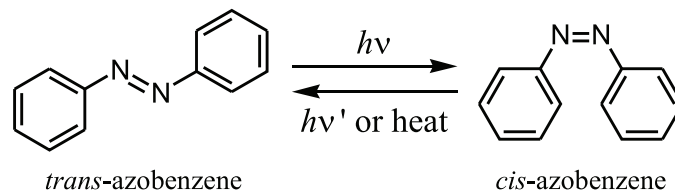


FIGURE II.9 – Schéma de la photoisomérisation d’une molécule d’azobenzène.

Le mécanisme à l’origine du déplacement moléculaire est la photoisomérisation, c’est-à-dire le passage d’une configuration isomère de la molécule-sonde à une autre par absorption de lumière. La molécule revient à sa forme isomère première par absorption de photon ou de chaleur. La FIGURE II.9 illustre l’isomérisation d’une molécule d’azobenzène. Cette molécule existe sous deux formes isomères.

La forme la plus stable, plutôt linéaire, est dite *trans* tandis que l'autre, courbée, est appelée *cis*. La photoisomérisation s'accompagne d'une réorientation de la molécule d'azobenzène [136]. Si la source d'illumination est polarisée linéairement, les molécules qui se réorientent perpendiculairement à la direction de polarisation n'absorbent plus le rayonnement et restent dans cette configuration, ce qui induit une biréfringence du milieu moléculaire. Par ailleurs, outre la réorientation des molécules, un déplacement de matière depuis les zones de forte intensité vers celles de faible intensité lumineuse est observé. Associé à un motif d'illumination périodique résultant d'interférences entre faisceaux laser, le mouvement des molécules est exploité pour fabriquer des réseaux de diffraction [137, 138]. Pour la fabrication de ces réseaux induits, c'est généralement un colorant azoïque mélangé à un polymère qui est utilisé. Le dérivé azoïque présente un noyau azobenzénique et en conserve les propriétés d'isomérisation et de migration photoinduits. La matrice polymère est déformée sous l'effet de la migration du colorant car les chaînes polymères sont entraînées par le chromophore qui migre dans la matrice. Notons que la transformation surfacique du film s'opère en deçà de sa température de transition vitreuse T_g , et que cette modification est réversible par chauffage au-delà de T_g ou en irradiant le film avec un faisceau polarisé circulairement.

S. DAVY et M. SPAJER exploitent la déformation de ces films polymère-colorant azoïque pour obtenir de façon indirecte le profil du champ proche électromagnétique créé par diverses pointes approchées du film photosensible [134]. De même, Y. GILBERT *et al.* caractérisent les champs associés à des faisceaux laser d'ordre supérieur, et montrent que la migration des chromophores est surtout sensible à la composante du champ électrique colinéaire à la direction de propagation [139].

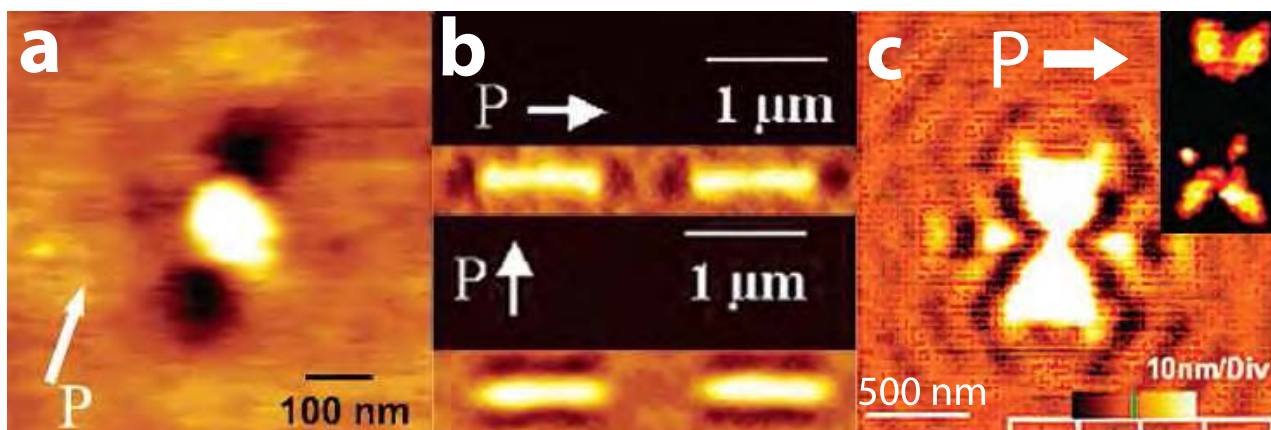


FIGURE II.10 – Images AFM de photomigration au voisinage de sphères d'argent (a), d'ellipsoïdes d'or (b) et de dimères de triangles d'argent (c). Adapté de [107] et [108].

C. HUBERT *et al.* appliquent cette méthode d'imagerie à des structures plasmoniques [107] autour desquelles ils observent une dépression topographique du film photosensible qu'ils relient à une exaltation du champ optique (car les chromophores migrent là où le champ est localement moins intense). Ils observent indirectement un accroissement de l'intensité lumineuse de part et d'autre de nano-sphères d'argent dans le sens de la polarisation (FIGURE II.10a), ainsi que le confinement du champ proche optique autour d'ellipsoïdes d'or allongés, toujours dans le sens de la polarisation, que celle-ci soit parallèle ou perpendiculaire à l'axe de révolution des ellipsoïdes (FIGURE II.10b). La même équipe s'intéresse par la suite à la réponse électromagnétique d'antennes constituées de triangles d'argent

dont les sommets sont placés en vis-à-vis [108]. En ajustant le niveau de contraste des images AFM, ils isolent une migration du colorant sensible à la composante du champ perpendiculaire à la surface des prismes (vignette de la FIGURE II.10c). Or les simulations qu'ils effectuent sur ces antennes montrent une forte dépolarisation du champ dans cette direction. Il semblerait donc, comme l'avaient souligné Y. GILBERT *et al.*, que le chromophore utilisé soit aussi sensible aux composantes longitudinales du champ électrique. Dans ce cas, la sonde migre en direction des zones de forte intensité.

Le polymère généralement utilisé pour ces études est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), aux propriétés rhéologiques bien connues car il est très largement employé pour la lithographie électronique. Le dérivé azoïque auquel il est le plus souvent associé pour la photomigration avec des particules métalliques est le colorant Disperse Red 1 (DR1) [107, 108]. Dans un premier temps simplement mélangé au PMMA, le DR1 est par la suite greffé (fixé aux chaînes polymères par une liaison chimique) de façon à améliorer la transduction du signal lumineux en mouvement moléculaire. Le ratio molaire DR1/PMMA utilisé par C. HUBERT *et al.* est de 30%, ce qui signifie que 70% de la matière (*i.e.* le polymère) constituant le film photosensible ne participe pas à la migration, mais sert seulement de matrice pour révéler le déplacement du colorant. Afin d'améliorer la sensibilité de la méthode, il serait intéressant d'utiliser le dérivé azoïque seul comme constituant du film photosensible. C'est impossible avec le DR1 qui cristallise et bloque tout mouvement des molécules lorsqu'il est utilisé seul.

L'équipe d'E. ISHOW a élaboré un dérivé azoïque présentant les mêmes propriétés de photomigration que le DR1 et pouvant être utilisé sans matrice polymère. Leur travail d'ingénierie moléculaire conduit à la molécule de tBuCN [140], dont la structure et le spectre d'absorption sont présentés FIGURE II.11.

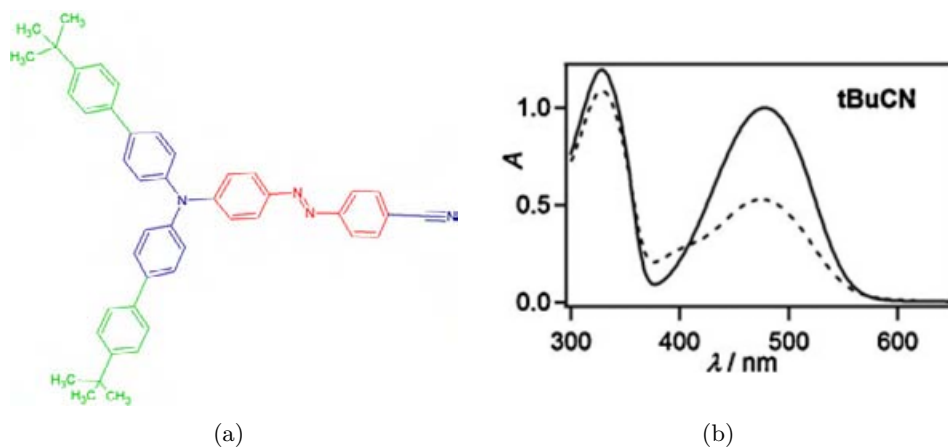


FIGURE II.11 – Formule chimique (a) et spectre d'absorption (b) du tBuCN. Adapté de [140].

Nous reconnaissons en rouge sur le schéma II.11a la molécule d'azobenzène qui est le moteur dans la migration du tBuCN. Les cycles phényle, et surtout les groupements tert-butyle, tous deux en vert sur la FIGURE II.11a, ont été choisis et intentionnellement placés aux extrémités du composé pour augmenter l'efficacité de la migration. En effet, les tert-butyle présentent un encombrement stérique assez important qui laisse au groupement azobenzène un grand volume libre et facilite les cycles photoinduits de changement de conformation trans-cis-trans. Les groupements chimiques (en bleu) de part et d'autre de l'azobenzène ont été sélectionnés pour décaler la bande d'absorption du composé. En effet, l'absorption de l'azobenzène seul est maximale dans l'ultraviolet, comme l'indique le premier

pic d'absorption sur la FIGURE II.11b. Grâce à ces groupements, le maximum d'absorption dans le visible se situe aux alentours de 483 nm lorsque le tBuCN est sous forme de couche mince [140].

Nous éclairons le film à des longueurs d'onde proches de cette valeur afin que la photoisomérisation et donc la photomigration soit la plus efficace possible. Nous travaillons avec un laser argon *Spectra-Physics 2065-5s* dont les 13 longueurs d'onde d'émission, quasiment toutes comprises entre 450 et 550 nm, assurent une excellente couverture du spectre d'absorption du tBuCN. Nous avons sélectionné deux longueurs d'onde différentes, 457 nm et 514 nm, qui sont situées symétriquement de part et d'autre du maximum du spectre d'absorption. Ce dernier étant symétrique, il est pertinent de penser que le processus de photomigration s'opère avec la même efficacité à 457 nm et à 514 nm, ce qui va nous permettre de comparer entre elles les cartes de photomigration obtenues à ces deux longueurs d'onde.

Nous décrivons dans le paragraphe suivant, différents modèles proposés dans la littérature pour expliquer la conversion du signal lumineux en migration moléculaire. S'il est admis que le mouvement des dérivés azoïques est causé par les nombreux cycles de photoisomérisation [138], le mécanisme proprement dit n'est toujours pas complètement compris. C'est pourtant une étape nécessaire pour pouvoir relier modulations topographiques et variations d'intensité du champ proche optique.

II.3.2 Mécanismes de migration

Pour expliquer le déplacement de matière dans les polymères dopés ou greffés de type PMMA-DR1, deux approches principales se dégagent dans la littérature : l'une décrit le déplacement à l'échelle moléculaire, l'autre à l'échelle macroscopique. Dans les deux cas, il est supposé que ce sont les cycles successifs de photo-isomérisation *trans-cis-trans* qui sont à l'origine du mouvement de matière.

Le modèle microscopique suppose que les molécules qui se trouvent dans une région où le champ optique est intense subissent un grand nombre de changements conformationnels et sont donc très mobiles. Si, dans leur déplacement, elles se retrouvent dans une zones de faible intensité lumineuse, leur mouvement se trouvera ralenti voire figé. Les molécules ont donc tendance à s'accumuler dans les zone de faible intensité lumineuse. Ainsi, la migration des molécules azoïques se fait dans le sens opposé au gradient du champ. Pour une polarisation rectiligne sous incidence normale, ce déplacement s'effectue préférentiellement dans la direction de polarisation, car les molécules se réorientent perpendiculairement à cette direction pour minimiser leur énergie [107].

Le second modèle décrit le film comme un milieu continu au sein duquel les variations de pression, dues à la différence de volume occupé par les isomères cis et trans, provoquent un flux de matière dans certaines directions [141]. Le grand nombre d'isomérisations produites par le faisceau laser est à l'origine de gradients de pression qui provoquent l'écoulement visqueux du film photosensible des zones de forte pression, correspondant à un champ local intense, vers celles de basse pression.

Ces deux modèles décrivent le même phénomène avec des approches différentes mais pas forcément incompatibles, puisque toutes deux supposent que la photo-isomérisation est à l'origine du déplacement, et que celui-ci se fait dans tout le volume de la couche photosensible. Toutefois, aucune de ces deux modélisations ne décrit parfaitement les phénomènes observés, même si elles considèrent chacune que la polarisation du champ incident et l'intensité du champ local jouent un rôle prépondérant. Ces tendances permettent d'expliquer certains des phénomènes que nous avons observés sur des structures élaborées par synthèse colloïdale que nous présentons au paragraphe suivant.

II.3.3 Présentation des objets

La synthèse des prismes d'or étudiés dans ce manuscrit est un travail original de J. SHARMA, post-doctorant de l'équipe. Il a développé une méthode de fabrication monotope consistant à réduire, en solution aqueuse au pH rigoureusement contrôlé et en présence d'ions halogénures, un sel d'or avec du polyvinylpyrrolidone (PVP). Outre le rôle de réducteur, le PVP sert de stabilisant. Cette réaction produit des prismes de différentes formes, depuis le triangle équilatéral jusqu'à l'hexagone et au disque, en passant par tous les stades intermédiaires de troncutures, que celles-ci soient droites ou arrondies (FIGURE II.12). Les prismes sont homogènes en taille (de 500 à 1000 nm de côté) et leur épaisseur est de 20 nm environ.

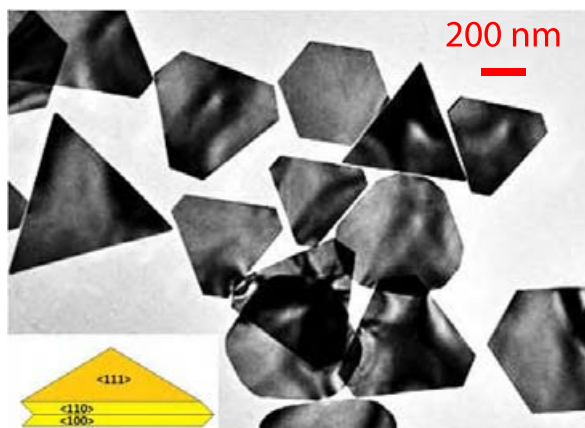


FIGURE II.12 – Image TEM de prismes d'or de différentes formes. Vignette : Schéma de la structure cristalline.

L'étude de la structure cristallographique de ces objets montre qu'ils sont constitués de deux monocristaux maclés (vignette FIGURE II.12). Il arrive que ces deux cristaux ne soient pas rigoureusement alignés, ce qui se traduit par les figures de Moiré visibles en microscope TEM (FIGURE II.12). Les prismes sont déposés sur un substrat de verre recouvert d'une dizaine de nanomètres d'oxyde d'indium-étain¹ (ITO) en y déposant une goutte de solution. L'échantillon est plongé dans des bains successifs d'eau déionisée chauffée à 50 degrés Celsius afin de dissoudre les résidus de PVP se trouvant à la surface des prismes et du substrat.

II.3.4 Méthode expérimentale

Après le dépôt des particules métalliques sur un substrat, nous obtenons une cartographie indirecte du champ proche optique de ces objets en trois étapes (FIGURE II.13) :

- dépôt par « spin-coating » d'un film uniforme de tBuCN préalablement dissous dans du chloroforme
- irradiation par lumière laser, sous incidence normale ou en réflexion totale interne, de l'échantillon
- imagerie par AFM de la corrugation induite par la photomigration et liée aux variations du champ électromagnétique local.

1. conducteur électrique transparent utilisé pour l'imagerie au microscope électronique à balayage

La première étape est généralement précédée et suivie d'une caractérisation AFM afin de repérer et mesurer les structures avant et après dépôt. Dans ce dernier cas, nous avons parfois effectué une indentation de la couche de tBuCN afin de vérifier son épaisseur. Celle-ci doit être de l'ordre de 50 à 70 nm, c'est-à-dire suffisamment faible pour pouvoir mesurer le champ local au plus près des objets avec une bonne résolution, mais supérieure à l'épaisseur des structures pour que le film soit continu et uniforme. Suite à la calibration de ce procédé, les paramètres de *spin-coating* (enduction centrifuge) correspondant à une telle épaisseur sont, pour une solution de 10 mg de poudre de tBuCN dissoute dans 1 mL de chloroforme, une vitesse de 3000 rpm (rotation par minute) atteinte avec une accélération de 5000 rpm/s, pendant 45 secondes. L'étape d'irradiation a aussi fait l'objet de plusieurs tests, que ce soit sur le mode d'éclairage, la puissance ou la durée d'exposition. Nous avons essayé d'illuminer le substrat en réflexion totale interne avec un prisme mais cela provoquait systématiquement de très fortes corrugations à la surface du film. Par contre, une illumination sous incidence normale, pendant une heure environ et avec une puissance de 400 mW/cm^2 (le spot couvre une surface circulaire d'environ 5 mm de diamètre) fournit des résultats exploitables, que nous présentons dans la section suivante. Les mesures AFM effectuées en mode tapping donnent une carte des variations de hauteur du film avec une précision inférieure au nm.

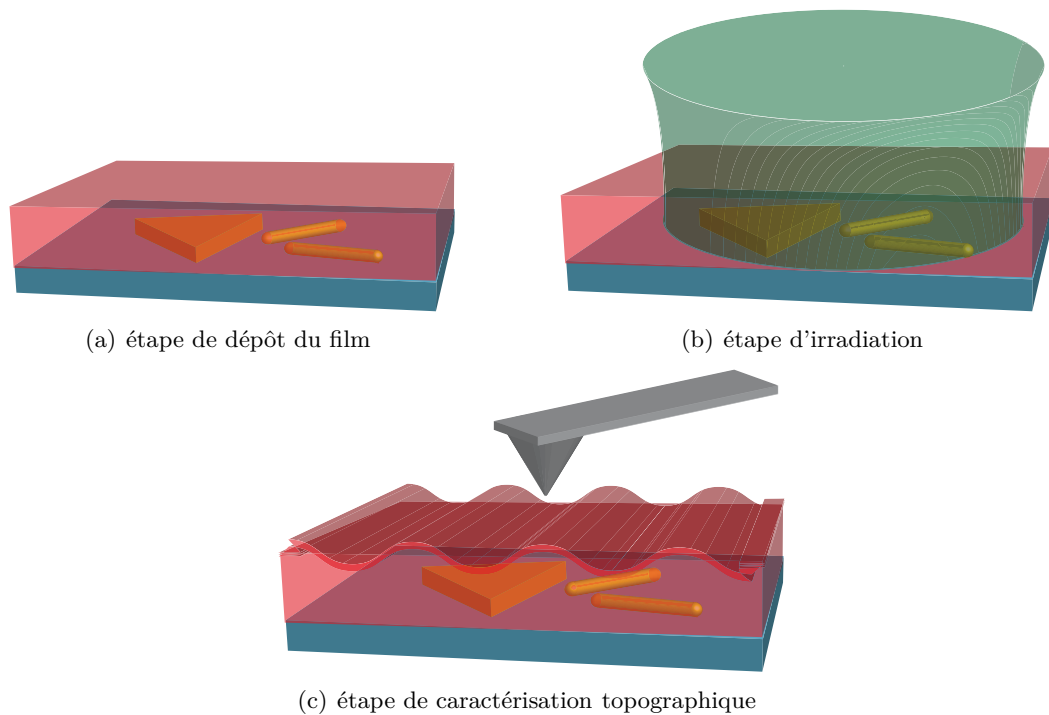


FIGURE II.13 – Méthode expérimentale de photomigration.

II.3.5 Résultats

Structures Lithographiées

A. SANCHOT, doctorante, a calibré la méthode de photomigration présentée et a effectué la plupart des expériences de photomigration que nous allons analyser. Nous nous intéressons tout d'abord à des structures réalisées par lithographie électronique (FIGURE II.14a) par A. MIRANDA, post-doctorant

au CEMES. Ce sont des dimères fusionnés de disques d'or de 250 à 300 nm de diamètre. Le film irradié à 514 nm avec une polarisation parallèle à l'axe des dimères présente des franges autour de chaque structure, avec des motifs d'interférences dont la symétrie d'ordre 4 traduit l'agencement des particules en réseau carré (FIGURE II.14b). Ces modulations d'amplitude topographique résultent des variations de l'intensité du champ électrique. En effet, le formalisme présenté à la section II.2 prévoit que le contraste optique suit des oscillations similaires d'intensité décroissante lorsque nous nous éloignons de la particule, le profil d'intensité dans ces conditions pouvant s'approcher par une fonction sinus cardinal (formule (II.23)). En première approximation, ces oscillations peuvent être vues comme le fruit d'interférences entre l'onde plane excitatrice incidente, et les ondes quasi sphériques ré-émises par chacun des dipôles induits dans les particules. Les ondes créées par ces sources ponctuelles ayant une intensité qui décroît avec la distance à la source, les franges d'interférences ont un contraste qui diminue en s'éloignant des particules. Nous retrouvons cette décroissance sur les franges topographiques, comme nous pouvons le voir en bas à gauche de la FIGURE II.14b.

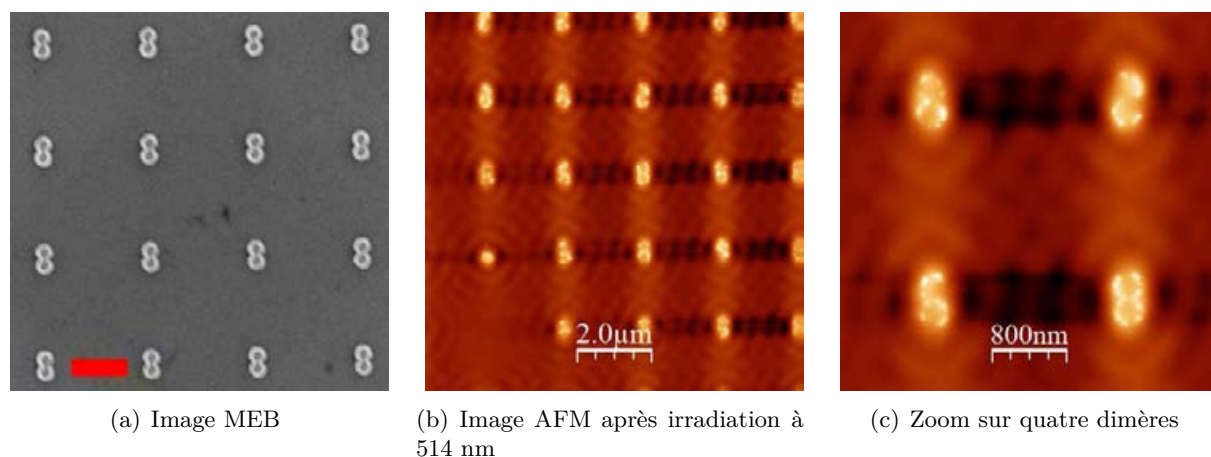


FIGURE II.14 – Dimères de disques lithographiés. La polarisation incidente est parallèle à l'axe des dimères. La barre d'échelle en (a) représente 1 μm .

A ces ondulations se superpose, au voisinage immédiat des objets, un motif fortement asymétrique, témoin de la migration préférentielle des molécules dans la direction de polarisation : il y a accumulation de matière de part et d'autre des paires de disques dans le sens de la polarisation, et des creux perpendiculairement à cette direction. Nous retrouvons donc la forte dépendance de la migration moléculaire avec la polarisation du faisceau incident formulée dans les modèles existants.

Au-dessus des particules, nous observons une surface plutôt plane au centre des objets et des changements de hauteur à leur périphérie (FIGURE II.14c). Ces variations sont différentes pour chaque dimère et sont très probablement des imperfections de fabrication. La couche de tBuCN déposée sur ces structures n'est donc pas uniforme si bien que les variations de hauteur du film sont à la fois dues à celles de la particule elle-même et à celles provoquées par le déplacement des molécules, ces dernières semblant masquées par les premières. Malgré la bonne sensibilité du tBuCN aux variations d'intensité lumineuse, ces paires de disques semblent trop petites pour pouvoir mesurer la modulation du contraste optique en champ proche. Nous n'observons que les interférences du champ électrique

propagatif émis par chacun de ces dimères.

Poursuivons l'étude avec un prisme lithographié légèrement plus grand (400 à 450 nm de côté) dont la surface est quasiment plane, à l'exception des pointes du triangle (FIGURE II.15a). Autour du prisme, après irradiation à 457 nm et 514 nm, la topographie présente les mêmes caractéristiques qu'autour des disques, c'est à dire un dessin asymétrique lié à la polarisation et des franges d'interférences, plus prononcées à 514 qu'à 457 nm.

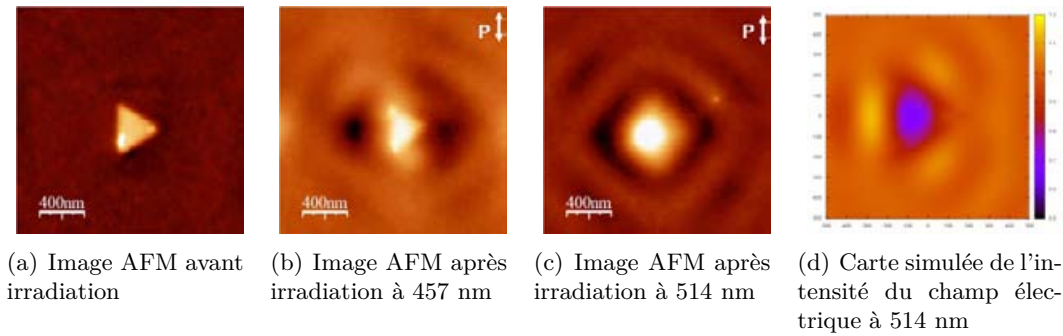


FIGURE II.15 – Prisme triangulaire lithographié.

A cette longueur d'onde, aucune variation de hauteur induite par des modulations du contraste optique n'est visible au voisinage de la particule. A 514 nm par contre, une accumulation de tBuCN est observée au-dessus du prisme. D'après les modèles de migration présentés à la section précédente, c'est le signe d'un champ plus faible à cet endroit. Le formalisme que nous avons développé précédemment, bien que son domaine de validité se limite aux particules faibles dimensions devant la longueur d'onde, conforte cette observation. En effet, nous avons montré que le contraste optique au-dessus d'une sphère d'or est généralement négatif, à moins de se trouver dans l'étroite bande de fréquences dans laquelle la partie réelle de sa polarisabilité est négative. Dans l'hypothèse raisonnable où ça n'est pas le cas ici, nous en déduisons que le champ au-dessus de la particule est plus faible qu'ailleurs dans le plan d'observation. Par ailleurs, nous retrouvons une constatation faite avec ce même modèle : le contraste est maximum au centre de la particule, ce qui se traduit par l'accumulation de tBuCN observée expérimentalement. Cet amas de matière à la forme d'un dôme qui recouvre complètement la particule et ne traduit aucune variation du champ électromagnétique sur la surface du prisme. Il est donc difficile d'extraire plus d'informations quant aux variations d'intensité du champ au voisinage de cette structure.

Pour étayer ces observations, nous avons calculé numériquement, en utilisant la méthode de Green Dyadique, des cartes de l'intensité du champ électrique au-dessus de la structure. Bien que le lien entre champ électrique et migration ne soit pas immédiat, conformément à l'hypothèse principale des modèles déjà établis de photomigration moléculaire, nous prenons le parti de supposer qu'une dépression topographique correspond à un champ intense et vice versa. Nous avons modélisé la structure par un triangle équilatéral de 400 nm de côté et 10 nm d'épaisseur. Le réseau de discrétisation choisi est hexagonal compact, ce qui permet d'éviter que les contours du triangle soient crénelés. Nous avons choisi une valeur de 1,8 pour l'indice optique du tBuCN². La carte simulée (FIGURE II.15d), obtenue dans un plan se trouvant à 40 nm de la surface de la structure, reproduit la dépression du champ

2. Valeur estimée par E. ISHOW d'après des mesures ellipsométriques sur des composés similaires

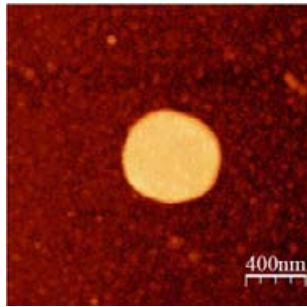
électrique au-dessus de la structure prévue par notre modèle et qui se traduit par un profil opposé sur la carte expérimentale (FIGURE II.15c). Enfin, les modulations de contraste optique autour de la particule reproduisent la topographie mesurée sur le film irradié à 457 nm : une intensité lumineuse supérieure à la valeur moyenne le long des côtés du triangle, se traduisant expérimentalement par des fosses à droite et à gauche de la structure, celle de droite étant plus étendue car due aux surintensités présente le long de deux côtés du triangle. Par contre, les franges mesurées après irradiation à 514 nm sont nettement différentes de la simulation. Il semblerait que la symétrie d'ordre 4 du motif interférentiel, beaucoup plus visible à 514 qu'à 457 nm, masque les modulation du champ électrique au voisinage immédiat du triangle. Il est normal de ne pas retrouver sur la simulation calculée pour une particule unique ce motif interférentiel lié à l'agencement périodique des structures en réseau carré. La prépondérance de ce motif interférentiel à 514 nm et pas à 457 nm alors que les paramètres d'illumination sont identique indique peut-être une différence de comportement migratoire à ces deux longueurs d'onde.

La présence des franges d'interférences et de modulations topographiques dans la direction de la polarisation et au-dessus de certaines structures démontre l'efficacité du tBuCN à traduire des variations du champ électromagnétique à proximité de ces objets. Dans la section suivante, nous appliquons cette méthode expérimentale à des structures colloïdales.

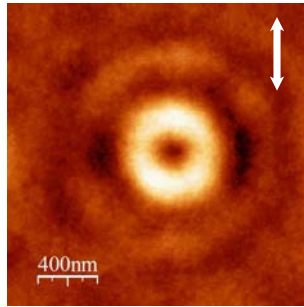
Structures colloïdales

Dans un premier temps, nous étudions le déplacement de tBuCN au voisinage d'une structure de géométrie simple. C'est un disque colloïdal ayant un diamètre moyen de 600 nm pour une épaisseur de 20 nm (FIGURE II.16a). Contrairement aux particules lithographiées, le disque est parfaitement plan. Outre les anneaux interférentiels et les failles de part et d'autre de la structure alignés perpendiculairement à la direction de polarisation, l'irradiation à 457 nm (FIGURE II.16b) montre une migration de matière sur le pourtour du disque et un creux en son centre, révélant un champ proche optique non uniforme sur toute la surface de l'objet. Cela prouve que la migration du tBuCN sonde des variations du champ électrique local sur des distances latérales de l'ordre de 100 nm. Ce comportement est en accord avec la simulation à la fréquence voisine de 460 nm (FIGURE II.16d). Tout d'abord, le champ optique local a une intensité plus faible au-dessus de la particule qu'au-dessus de celle-ci, comme pour le triangle lithographié. Le tBuCN se déplace dans cette zone et s'y trouve piégé à cause de la faible intensité lumineuse qui y règne. Par ailleurs, nous voyons que l'intensité du champ n'est pas uniforme à l'échelle de la particule. En effet, elle est plus faible à la périphérie du disque qu'en son centre. La molécule azoïque s'accumule ainsi à la périphérie du cercle puisqu'elle "fuit" d'une part la forte intensité lumineuse autour du disque et d'autre part la surintensité relative localisée au centre du disque. De plus, cette carte expérimentale II.16b révèle la présence des deux cuvettes situées à proximité de la particule perpendiculairement à la direction de polarisation. La symétrie cylindrique de la particule ne peut pas être à l'origine de l'asymétrie du déplacement du tBuCN que nous associons à l'effet de la polarisation incidente. Enfin, les franges d'interférences d'amplitude décroissante avec la distance à la particule sont reproduite par les modulation d'intensité de la simulation.

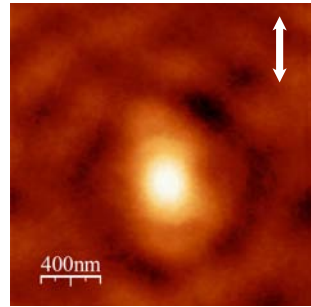
À 514 nm (II.16c), et contrairement à ce qui a été observé en FIGURE II.15, les modulations de topographie loin de la particule sont moins prononcées qu'à 457 nm. Cette constatation est partiellement reproduite dans les cartes d'intensité simulées (II.16d et e), puisque les oscillations ont un



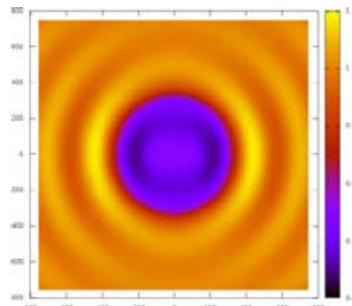
(a) Image AFM avant irradiation



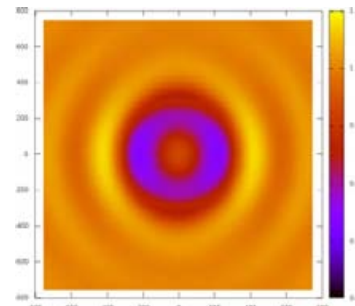
(b) Image AFM après irradiation à 457 nm



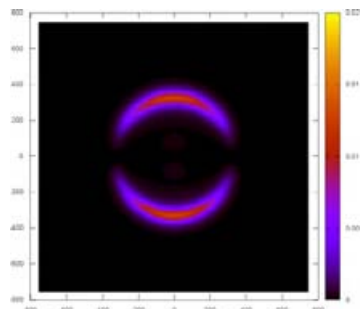
(c) Image AFM après irradiation à 514 nm



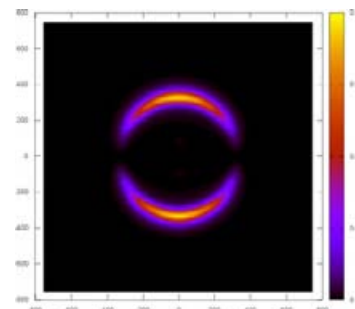
(d) Intensité calculée du champ électrique à 460 nm



(e) Intensité calculée du champ électrique à 520 nm



(f) Intensité calculée de la composante selon z du champ électrique à 460 nm



(g) Intensité calculée de la composante selon z du champ électrique à 520 nm

FIGURE II.16 – Disque colloïdal.

contraste plus réduit à 520 qu'à 460 nm. Cependant, ça n'explique pas le fait que ces franges soient difficiles à distinguer après irradiation du film à 514 nm. En outre, il y a, à cette longueur d'onde, une remontée de matière au centre du disque et une dépression à sa périphérie, notamment dans la direction orthogonale à la polarisation incidente. Ce profil est à l'opposé de celui obtenu à 457 nm. En supposant que le modèle développé dans les deux premières sections de ce chapitre s'applique à cette particule (certes de taille comparable à la longueur d'onde, mais dont le haut degré de symétrie l'apparente à une sphère), nous observons que le contraste est extrême au centre de la particule aux deux longueurs d'ondes comme le traduit la formule (II.27). Le tracé de la partie réelle de la polarisabilité d'une sphère d'or dans un milieu d'indice supérieur à 1,8 est négative entre approximativement 445 nm et 560 nm, ce qui correspondrait le cas échéant à un contraste positif du champ optique local, et donc à une dépression de matière sur les cartes de photomigration. Si cela confirme le résultat observé à 457 nm, la remontée de matière constatée à 514 nm reste inexpiquée, d'autant plus que les cartes d'intensité du champ calculées à ces deux longueurs d'ondes sont relativement similaires. La littérature [108] évoque le rôle potentiellement important de la composante perpendiculaire au substrat induite par une dépolarisation. Nous avons donc représenté la composante selon z du champ électrique au-dessus de la particule aux deux longueurs d'onde d'étude (FIGURE II.16f et g). Dans les deux cas, cette composante est extrêmement faible comparée aux deux autres composantes du champ électrique. Toutefois, dans l'hypothèse où le tBuCN est particulièrement sensible à la composante selon z , le motif d'intensité simulé constitué de deux croissants, reproduit l'image expérimentale II.16b. Par contre, nous observons difficilement cette figure de migration sur l'image II.16c.

Cette dissemblance se retrouve avec des prismes triangulaires colloïdaux (FIGURE II.17). Nous nous focalisons sur deux triangles, l'un dont la longueur moyenne des côtés est 550 nm (II.17a), l'autre 700 nm (II.17c), dont la structure modélisée pour les simulations est décrite en II.17b et d (première ligne). Pour chaque particule, l'image AFM après irradiation à 514 nm (FIGURE II.17, deuxième ligne) est très différente de celle obtenue à 457 nm (troisième ligne). Intéressons nous dans un premier temps au petit triangle. La carte de photomigration à 514 nm rappelle fortement celle recueillie à la même longueur d'onde avec le prisme lithographié (FIGURE II.15c). Nous remarquons en outre que les creux visibles de part et d'autre de la structure dans la direction perpendiculaire à la polarisation sont similaires à ceux du triangle lithographié, à la différence que le creux le plus étendu est différencié en deux fosses du fait de la plus grande taille du triangle colloïdal. A 457 nm, le niveau de détails offert par l'image AFM est bien meilleur. Les modulations autour de la particule sont bien visibles. De plus, la topographie à la verticale du triangle révèle des amas de tBuCN au-dessus de chacun des sommets du triangle. Cette carte est directement corrélée à l'intensité du champ proche simulé (FIGURE II.17b) qui est fortement diminuée aux extrémités du triangle. Par contre, nous n'observons pas de diminution de hauteur du tBuCN correspondant à l'augmentation d'intensité simulée au centre de l'objet, comme pour le disque colloïdal. Cependant, cette zone représente environ 400 nm de diamètre pour le disque, et seulement 200 nm dans le cas présent, ce qui pourrait justifier que nous n'observions pas ce phénomène. Par ailleurs, les franges d'intense luminosité situées à l'extérieur du triangle reproduisent le contraste négatif des variations de hauteur sur l'image AFM.

De manière intéressante, le grand triangle (FIGURE II.17c) présente à 514 nm une carte de migration très proche de celle du petit triangle à 457 nm. Cette similitude pourrait s'apparenter à un effet d'échelle : le mode plasmon excité dans la petite structure par l'onde incidente à 457 nm se décale

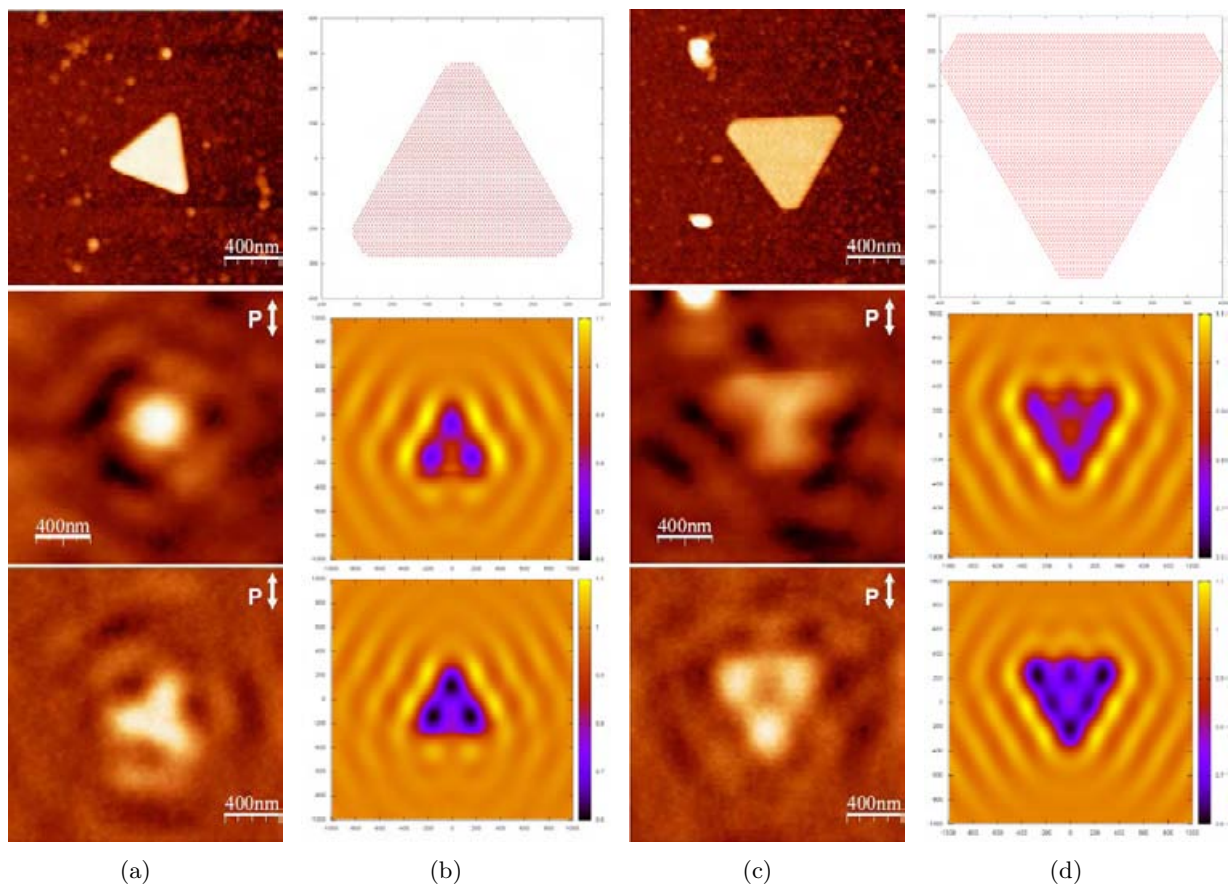


FIGURE II.17 – Triangles colloïdaux.

vers les basses fréquences si la taille de la particule est augmentée de façon homothétique. Il faut alors accroître la longueur d'onde pour sonder de nouveau ce mode équivalent. La carte simulée à 514 nm (FIGURE II.17d) indique qu'à cette longueur d'onde d'excitation, on se situe plutôt à la transition entre ce mode et celui d'un ordre au-dessus. Par ailleurs, comme nous l'avions remarqué pour le disque colloïdal à la même longueur d'onde, l'intensité plus élevée au centre ne se traduit pas par une dépression du relief sur la carte de photomigration. A 457 nm le mode plasmon excité est visiblement d'un ordre supérieur à celui sondé dans le petit triangle à la même fréquence. En effet, nous voyons nettement apparaître sur la simulation trois zones principales de faible intensité du champ se trouvant à chacune des pointes de l'objet, complétées par des régions plus petites localisées sur les milieux des côtés du triangle où la chute d'intensité est moins forte. Enfin, le centre de la particule présente une intensité relativement plus élevée comparées aux régions préalablement décrites. Cela se traduit remarquablement bien sur la carte de photomigration : trois régions identiques de grande hauteur aux extrémités de l'objet, reliées par de plus petites zones de hauteur moindre, encadrant une cavité centrale.

A travers cette étude, nous avons montré que le tBuCN utilisé sous forme d'un film mince photosensible placé au-dessus de particules métalliques constitue un excellent moyen d'imager indirectement le champ optique local à proximité de ces objets. Nous avons d'autre part montré l'intérêt des particules cristallines en plasmonique. En particulier, leur géométrie bien définie (faces cristallines) et leur réponse optique, permettent de sonder efficacement le mode plasmon fondamental mais aussi ceux d'ordre supérieur. L'idée principale des modèles existants décrivant le mécanisme de migration selon laquelle les molécules forment des amas dans les zones de faible intensité du champ optique et, de fait, induisent des creux dans les régions où elle est importante, se vérifie quasiment systématiquement, à la longueur d'onde de 457 nm, et, dans une moindre mesure, à 514 nm. Dans ces deux cas, la méthode de Green Dyadique, et parfois le formalisme exposé dans la première section de ce chapitre, ont apportés des tendances utiles à l'interprétation des cartes expérimentales.

Conclusion

Le modèle fondamental développé en II.2 renseigne sur la distribution du champ proche optique à proximité d'une sphère ou d'un ellipsoïde sub-longueur d'onde, et permet de connaître l'influence de l'interface représentée par le substrat ainsi que la modification de propriétés optiques que peut induire le milieu environnant.

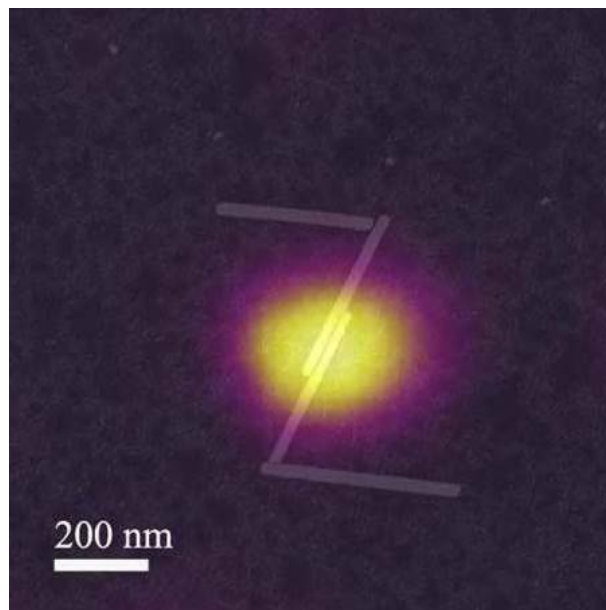
En particulier, nous avons montré que si l'indice optique de ce milieu est suffisamment élevé, il provoque un changement de signe de la partie réelle de la polarisabilité de la particule, à l'origine d'une inversion du contraste optique. De plus, lorsqu'elle s'annule à une certaine longueur d'onde, la sphère devient quasiment indiscernable optiquement de son environnement. Il devient donc possible de rendre la sphère visible ou invisible à loisir, en changeant la longueur d'onde du faisceau incident. Ce contrôle spectral de la visibilité d'une particule en modifiant uniformément son environnement propose une approche différente de la technique usuelle consistant à modifier physiquement et à une échelle nanométrique la morphologie de l'objet.

Enfin, un exemple pratique de l'influence d'un milieu environnant d'indice élevé a été abordé à travers la photomigration. Cette technique permet de reproduire indirectement mais assez fidèlement

la distribution du contraste optique au voisinage de particule lithographiées, et avec un niveau de détail élevé, à proximité de particules colloïdales. Cette méthode fournit donc l'image opposée du champ électrique à l'extérieur des objets plasmoniques. Nous allons aborder dans le chapitre suivant l'étude d'une technique complémentaire, la luminescence à deux photons, qui fournit la distribution du champ local dans la matière.

Chapitre III

Imagerie des modes plasmons de colloïdes d'or par luminescence à deux photons



Introduction

Les champs optiques intenses associés aux plasmons localisés à la surface d'objets métalliques font de ceux-ci des candidats privilégiés pour l'étude des phénomènes d'optique non-linéaire [73]. Réciproquement, diverses techniques d'optique non-linéaire sont employées pour étudier les plasmons localisés, comme nous l'avons évoqué au premier chapitre, avec notamment la génération de seconde harmonique (SHG) qui est engendrée par l'absorption simultanée de deux photons. La structure de bandes électroniques de certains métaux comme l'or ou l'argent est à l'origine d'un phénomène non-linéaire d'absorption à deux photons analogue à la SHG mais à émission incohérente [142]. L'intérêt de la méthode d'observation basée sur la détection de cette luminescence à deux photons (TPL) pour imager le

champ optique plasmonique à la surface de particules ellipsoïdales ou cylindriques a été démontré par différents travaux de A. BOUHELIER et L. NOVOTNY [76, 143, 78], K. IMURA et H. OKAMATO [91, 77] ou encore P. GHENUCHE et R. QUIDANT [79, 80]. Bien qu'une détection [143] ou une excitation [91] localisées de la TPL soient possibles, la cartographie du champ électrique local est généralement obtenue en collectant en champ lointain les variations du signal de luminescence induit dans des structures d'or par un faisceau laser pulsé étroitement confiné sillonnant leur surface. Cette méthode est complémentaire de la photomigration présentée au chapitre II car elle permet d'une part de travailler dans une plage de longueurs d'onde située dans le proche infrarouge, et d'autre part de sonder directement l'intensité du champ optique local à la surface et à l'intérieur de la particule.

Dans ce chapitre, nous appliquons la technique de luminescence à deux photons à l'étude de nanoprismes cristallins et de nano-bâtonnets colloïdaux isolés et couplés.

Pour cela, nous commençons par discuter du mécanisme d'absorption de photons et de la luminescence qui s'ensuit en nous appuyant sur la structure de bandes de l'or. Puis, nous illustrons par des exemples empruntés à la littérature le lien entre signal de luminescence TPL et modes plasmons. En particulier, nous expliquons pourquoi la TPL révèle l'exaltation, le confinement et la localisation du champ proche optique. Enfin, nous décrivons les deux dispositifs expérimentaux utilisés pour la présente étude et vérifions la dépendance quadratique du signal détecté en fonction de la puissance de la sonde laser.

La deuxième section est dédiée au développement d'un formalisme de simulation d'images TPL qui intègre notamment une description du faisceau gaussien focalisé utilisé expérimentalement. Cette section s'articule en trois parties. D'abord, la modélisation simplifiée du mécanisme de TPL par une polarisation non-linéaire d'ordre (2), inspirée du formalisme de la SHG. Cette approche indique une relation de proportionnalité entre l'intensité TPL en un point et le module du champ local à la puissance 4 à cet endroit. Ensuite, nous décrivons minutieusement la distribution gaussienne d'intensité du champ d'éclairage qui engendre la luminescence dans les particules. Pour cela, nous nous inspirons du travail de J.C. WEEBER [144] et utilisons une somme pondérée d'ondes planes dans l'espace des fréquences spatiales. Nous terminons par la construction des cartes TPL en calculant, pour chaque position du faisceau laser, le champ local en tout point de la particule, ce qui permet de calculer le signal de TPL émis par celle-ci. Les cartes produites sont très souvent fidèles aux images expérimentales et nourrissent avantageusement leur interprétation.

La dernière partie du chapitre concerne les mesures TPL expérimentales sur particules colloïdales. Les nano-bâtonnets isolés ont déjà été étudiés, ce qui nous permet de comparer nos résultats et de discuter de l'influence de la polarisation linéaire incidente sur la luminescence à deux photons. Nous étudions ensuite l'effet du couplage plasmonique en assemblant ces bâtonnets. Les images de luminescence de prismes colloïdaux, à notre connaissance jamais étudiés en TPL, clôturent ce chapitre. Nous avons obtenu des résultats intéressants qui renseignent sur les rôles respectifs de la polarisation incidente, de la forme et de la taille des objets métalliques dans la répartition de l'intensité de luminescence au sein de la particule.

III.1 Mécanisme de luminescence et dispositif expérimental

III.1.1 Luminescence de l'or à un et deux photons

Lorsqu'un film d'or est soumis à une excitation lumineuse de longueur d'onde inférieure à 500 nm, il émet un rayonnement continu sur toute la plage visible avec un pic d'émission aux alentours de 500 nm [145, 76] (FIGURE III.1). La position de la bande d'émission ne dépend pas de la longueur d'onde excitatrice [145] ce qui indique que l'effet responsable de cette luminescence n'est pas la diffusion Raman. Il ne s'agit pas non plus d'une résonance plasmon qui nécessite un dispositif d'illumination particulier pour être induite dans un film métallique (cf. chapitre I). Au contraire, l'origine du rayonnement est à chercher dans la structure de bandes de l'or. Plus précisément, la luminescence est attribuée à la recombinaison radiative d'un électron de la bande de conduction sp avec un trou de la bande de valence d [145].

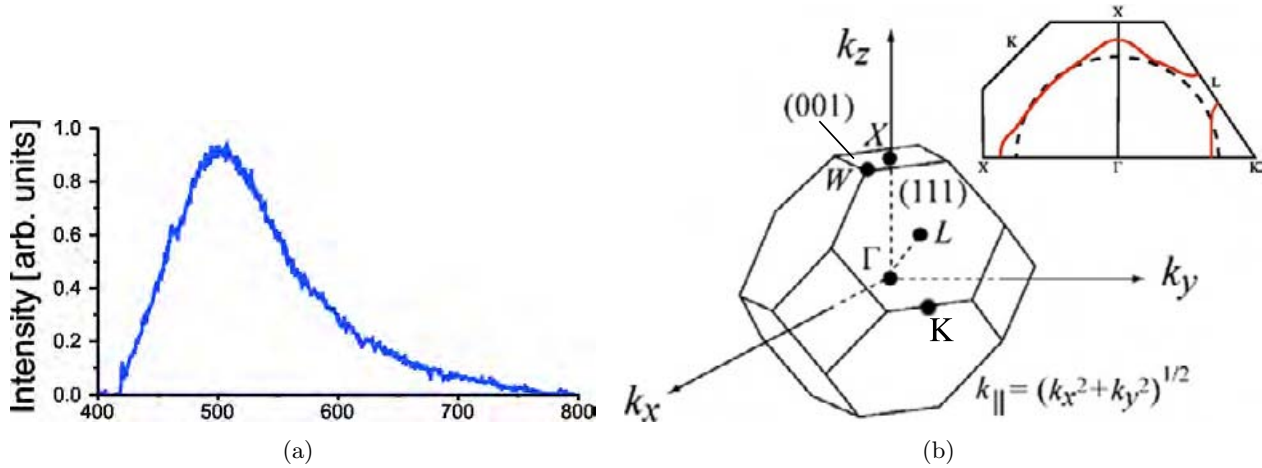


FIGURE III.1 – (a) Spectre de luminescence d'un film d'or irradié à 400 nm. Adapté de la référence [76]. (b) Première zone de Brillouin de l'or. Adapté de la référence [77]. Vignette : surface de Fermi autour des points X et L. La ligne pointillée représente la sphère de Fermi. Adapté de la référence [76].

Nous remarquons, sur la représentation de la surface de Fermi et de la zone de Brillouin au voisinage des points X et L (vignette de la FIGURE III.1b) que la densité d'états électroniques est élevée dans ces régions. Par conséquent, la réponse optique de l'or est dominée par les transitions électroniques se produisant autour de ces points [76]. Le mécanisme de luminescence se déroule de la façon suivante [76, 77] (FIGURE III.2a) :

- un électron de la bande de valence d absorbe un photon, ce qui le propulse dans la bande de conduction sp au-dessus de l'énergie de Fermi E_F . Cette transition électronique a lieu préférentiellement pour des vecteurs d'onde proches des points X et L où la densité d'états électroniques est élevée.
- La paire électron-trou ainsi créée se recombine de façon non radiative ou en produisant un photon. La position spectrale du pic d'émission de la luminescence est donnée par la différence d'énergie entre la surface de Fermi et l'énergie des trous dans la bande d. Cette valeur est estimée à $\Delta E_X = 1.94eV$ (soit 640 nm) pour le point X, et $\Delta E_L = 2.45eV$ (soit 505 nm) pour le point L [146]. Ces valeurs sont en accord avec le spectre de luminescence de la FIGURE III.1a où les

transitions autour du point L semblent dominer.

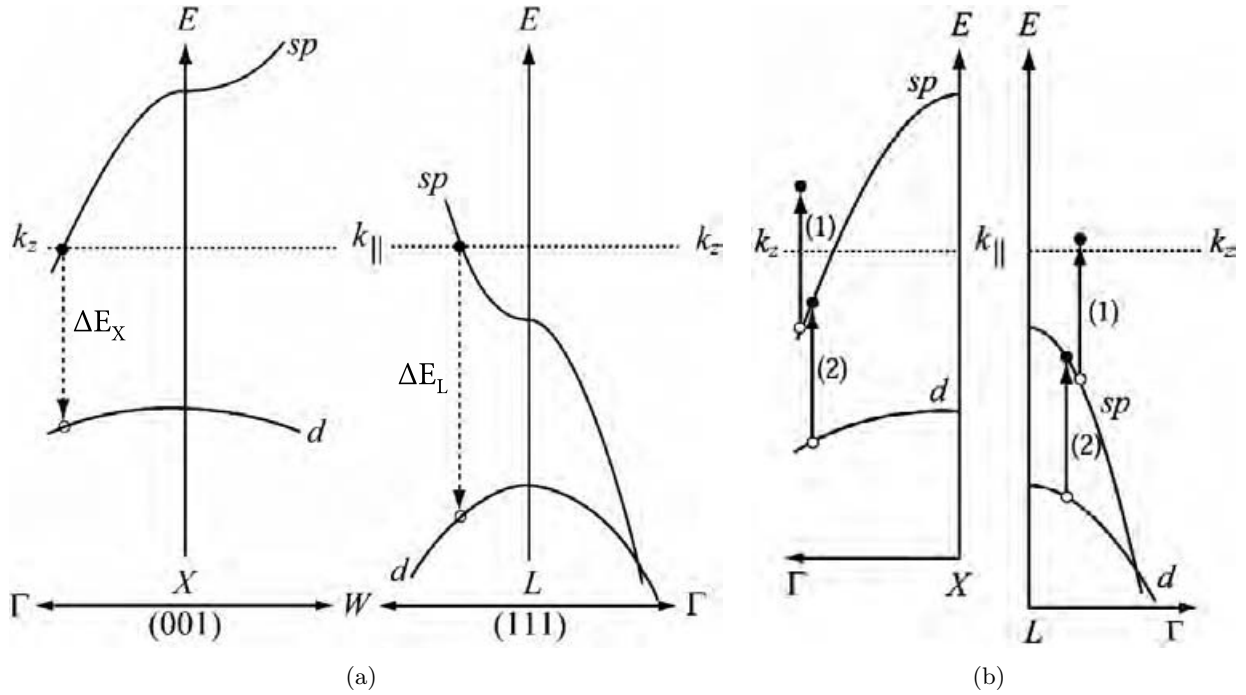


FIGURE III.2 – Structure de bandes de l’or autour des points de symétrie X et L. (a) Luminescence à un photon. (b) Luminescence à deux photons. Adapté de la référence [77].

Notons que le spectre de luminescence de la FIGURE III.1a est assez bruité malgré un temps d’intégration de l’ordre de 50 s et l’utilisation d’un détecteur CCD à haute efficacité quantique. Cela est dû au fait que la recombinaison des paires électron-trou produit de façon plus majoritaire des phonons que des photons. L’efficacité quantique de la luminescence pour un film d’or non rugueux est de l’ordre de 10^{-10} [133]. De la même façon que l’effet SERS, l’efficacité de la luminescence est bien plus importante dans le cas de films métalliques avec de fortes corrugations de surface [142]. L’amplification est attribuée à la forte localisation du champ électromagnétique autour des rugosités. Grâce à cet effet, G.T. BOYD *et al.* montrent que la luminescence de l’argent, du cuivre et de l’or peut aussi être induite par l’absorption de deux photons [142]. Par exemple, en irradiant à 800 nm un mince film d’or, celui-ci émet un rayonnement dans le visible. De même que pour la luminescence à un photon, c’est la recombinaison radiative d’un électron de la bande sp avec un trou de la bande d qui est à l’origine du signal. La différence vient du mécanisme qui conduit à la formation de la paire électron-trou.

Dans le cas de la TPL, on considère généralement qu’un premier photon fait passer un électron de la bande sp au-dessus de la surface de Fermi *via* une transition intrabande (FIGURE III.2b), puis qu’un second photon fait transiter un électron de la bande d vers la portion de la bande sp située sous la surface de Fermi, là où les trous créés par les transitions intrabandes précédentes se situent. L’électron se rapproche du niveau de Fermi en cédant son énergie au réseau. Il en résulte une paire électron sp proche du niveau de Fermi – trou d qui sera susceptible d’émettre un photon lors de sa recombinaison. Un mécanisme de luminescence à trois ou quatre photons, bien qu’*a priori* encore moins probable que la TPL, pourrait aussi expliquer l’émission d’un rayonnement à des énergies plus grandes que la lumière excitatrice. L’analyse de la dépendance du signal en fonction de la puissance d’excitation montre très fréquemment une variation quadratique, signe que c’est effectivement un mécanisme d’absorption

à deux photons qui est responsable de la majorité du signal de luminescence [142, 76, 143, 147].

L'absorption de deux photons est un événement très peu probable. De même, la recombinaison de la paire électron – trou créée par cette absorption est très rarement radiative, ce qui explique qu'au mieux un signal de très faible intensité soit détecté avec des films métalliques sans rugosités. Dans le cas de films rugueux ou de nanoparticules, le signal de TPL est bien plus intense et peut être détecté. Le confinement du champ à la surface du métal est responsable de ce surcroît d'intensité, la localisation pouvant elle-même être le fait d'un effet de pointe ou d'une résonance plasmon. Nous allons nous intéresser, dans la section suivante, à la relation entre la topologie des LSP et l'intensité du signal de TPL enregistrée en différents points de l'objet.

III.1.2 Influence des plasmons sur le signal de TPL

Les propriétés spectrales du signal de TPL provenant de nanoparticules métalliques sont influencées par les modes plasmons supportés par ces objets. Par exemple, M.R. BEVERSLUIS *et al.* ont remarqué que le maximum de la luminescence à deux photon émis par des particules d'or de 100 nm ne se situe pas à 500 nm comme pour un film épais, mais plutôt entre 550 et 600 nm en fonction de la particule considérée. Or, le spectre en champ sombre de ces particules présente justement un maximum d'émission à des longueurs d'onde légèrement supérieures, signe que les résonances plasmon supportées par les particules se révèlent aussi dans le signal de luminescence. Dans le cas de nano-bâtonnets, les spectres de TPL se décalent vers le bleu lorsque le rapport d'aspect diminue, et se superposent parfaitement aux spectres d'extinction obtenus individuellement sur ces objets [78]. De plus, une modification de la forme du bâtonnet en une particule isotrope en augmentant la puissance du laser se traduit aussi par un décalage vers le bleu du signal de luminescence [78]. Ces observations indiquent que la désexcitation radiative des LSP dans les particules métalliques est aussi un canal privilégié de désexcitation lors de la recombinaison radiative des paires électron – trou consécutives à l'absorption séquentielle de deux photons.

Le lien intime entre mode plasmon et TPL se manifeste aussi, dans le cas de structures anisotropes, par la forte dépendance de l'émission de luminescence en fonction de la polarisation de la sonde lumineuse. Par exemple, la TPL émise par un bâtonnet d'or sondé par un champ incident polarisé le long de son axe de révolution devient impossible à discerner du bruit lorsque la polarisation est perpendiculaire à cet axe [78, 77]. Le même phénomène est observé avec des antennes de type *bowtie*¹, avec lesquelles une extinction de signal d'un facteur 100 environ est mesurée lorsque la polarisation est perpendiculaire à l'antenne [147]. Cet effet illustre la faible efficacité du processus de luminescence à deux photons qui est très difficilement mesurable en l'absence d'un champ local élevé pour amplifier le signal.

Dans des structures plus étendues, comme un assemblage de quelques nano-disques d'or, il est possible de reconstruire une image TPL dont chaque pixel correspond au signal collecté pour une position donnée du faisceau incident. Dans ce cas, la polarisation constitue un moyen de contrôler la localisation du signal dans les images TPL. Ces dernières révèlent les zones de la structure où le champ local est le plus intense, ce que confirment les simulations [79].

Le rôle du confinement et de l'exaltation du champ au voisinage des structures est mis en évidence

1. *bowtie* signifie « nœud papillon » en anglais, et désigne dans ce contexte une antenne constituée de deux prismes triangulaires dont les extrémités sont séparées d'un certain intervalle, le *gap*.

dans une étude de A. BOUHELIER *et al.* [143]. L'émission de luminescence à deux photons est localement détectée au voisinage d'un ellipsoïde d'or par l'intermédiaire d'une pointe d'or qui convertit les composantes évanescentes en composante radiatives, selon le même principe que l'*apertureless* SNOM. La TPL est très intense aux extrémités de l'ellipsoïde, alors qu'elle est fortement diminuée autour de son petit axe. Un calcul de l'intensité du champ proche autour de cette structure montre exactement la même répartition spatiale. Dans cette même étude, un autre indice du lien entre TPL et champ proche est la décroissance rapide du signal de TPL lorsque la pointe est éloignée de la surface de la particule. Au-delà de 10 nm, le signal chute d'un facteur 6 pour atteindre une valeur comparable au signal recueilli en champ lointain en l'absence de la pointe. Ces résultats montrent que l'amplitude du signal de TPL en un point d'une structure métallique est fortement modulée par l'intensité du champ proche optique à cet endroit. Le phénomène à l'origine de l'exaltation et du confinement du champ peut être un effet de pointe (*lightning rod*), qui dans ce cas est indépendant de la longueur d'onde d'excitation, ou bien une résonance plasmon dans la structure. Dans une configuration différente, où la TPL est excitée localement par une pointe SNOM et détectée en champ lointain, K. IMURA *et al.* [17] retrouvent ce surcroît d'intensité TPL aux extrémités de certains bâtonnets d'or. Toutefois, pour des rapports d'aspect élevés, deux *spots* supplémentaires sont aussi observés lorsque la sonde lumineuse est au milieu du bâtonnet (FIGURE I.10a). Dans ce cas, l'effet de pointe ne semble pas jouer un grand rôle étant donné que l'intensité des *spots* est la même aux extrémités ou au milieu du bâtonnet. De fait, ce motif est attribué aux modulations spatiales de la densité locale d'états photoniques (*Local Density Of photonics States* – LDOS) au voisinage de la structure par le biais de la probabilité d'absorption de deux photons. Les cartes calculées de la LDOS montrent en effet un motif très similaire à la carte TPL. Cette dernière est davantage contrastée que la LDOS du fait de son caractère non-linéaire.

Pour résumer, bien que lié à la structure de bandes de l'or massif, le signal de TPL est modulé spectralement et spatialement par la réponse plasmonique des objets métalliques sondés et constitue ainsi un moyen d'étudier ces propriétés. Dans la section suivante, nous présentons le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de nano-bâtonnets et de nano-prismes d'or.

III.1.3 Dispositif expérimental

L'étude TPL des bâtonnets d'or colloïdaux isolés et assemblés a été effectuée par A. SANCHOT, G. BAFFOU et R. QUIDANT à l'ICFO². La TPL portant sur les nano-prismes isolés et couplés a été effectuée au CEMES par S. VIARBITSKAYA, post-doctorante, et A. ARBOUET, maître de conférences. Concernant l'étude des prismes, j'ai participé à certaines mesures comme par exemple la vérification du caractère non-linéaire du signal détecté. Nous décrivons la configuration TPL du CEMES car elle représente la majorité des résultats présentés par la suite.

Les particules sont sondées localement à l'aide d'un laser Titane-Saphir femtoseconde (*Coherent Chameleon Ultra II*). Les impulsions, d'une durée voisine de 120 fs, permettent d'atteindre une puissance de crête suffisante pour induire, malgré sa faible probabilité, le mécanisme non-linéaire d'absorption de deux photons. Le laser, polarisé linéairement, est utilisé dans le mode TEM₀₀. TEM signifie *Transverse Electric Magnetic* soit un champ électrique et un champ magnétique perpendiculaires à la direction de propagation dans l'approximation de Gauss³ [148]. Les indices n_α correspondent à

2. Institut des Sciences Photoniques, Barcelone, Espagne

3. Dans cette approximation, les rayons lumineux sont proches de l'axe optique et forment un petit angle avec celui-ci.

l'ordre et à l'indice du polynôme de Laguerre généralisé $L_n^{(\alpha)}$ qui contribue à la modulation spatiale de la distribution Gaussienne de l'intensité⁴. Dans le cas du mode TEM₀₀, ce polynôme vaut 1 et la distribution est simplement une gaussienne bidimensionnelle. L'intérêt de ce mode pour l'étude de nos structures est qu'il permet de sonder de façon isotrope les plasmons qui oscillent dans le plan des nano-prismes.

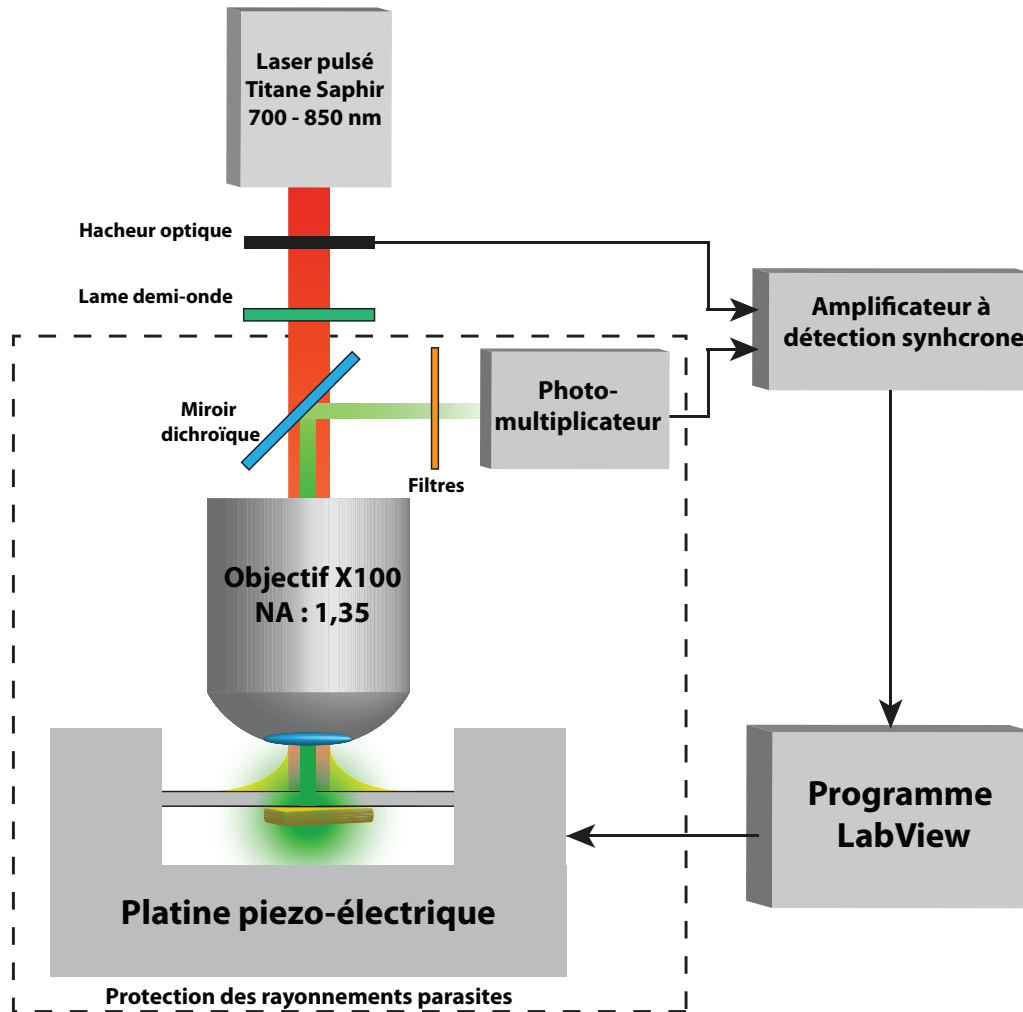


FIGURE III.3 – Dispositif expérimental de luminescence à deux photons.

Une lame demi-onde (*Thorlabs AHWP05M-980*) est utilisée pour tourner la polarisation et ainsi choisir sa direction. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon avec un objectif à immersion (*Olympus*) de grandissement x100 et d'ouverture numérique 1,35. La puissance du laser est ajustée dans la gamme 100-300 μW (puissance mesurée en face arrière de l'objectif). Le substrat sur lequel sont déposés les prismes (décrits au chapitre II) est une lamelle de microscope en verre (épaisseur nominale 150 μm , indice optique $n \simeq 1,5$) recouverte d'une mince couche d'ITO (environ 10 nm). Tout le signal réémis par l'échantillon est collecté en réflexion avec le même objectif. Seule la fraction de ce rayonnement dont la longueur d'onde est inférieure à 665 nm est réfléchi par un miroir dichroïque (*Semrock FF665-Di02*) vers un photomultiplicateur (*Hamamatsu H7422P-40*) à l'entrée duquel sont placés plusieurs

4. n module radialement le profil d'intensité, et α angulairement.

filtres (*Schott BG39*) qui bloquent les longueurs d'onde supérieures à 700 nm. Le photomultiplicateur délivre un courant de quelques nA. Pour augmenter le rapport signal sur bruit, un amplificateur à détection synchrone (*Stanford Research System SR830*) est utilisé conjointement avec un hacheur optique (*Thorlabs MC2000*) qui module le faisceau laser à une fréquence de 6 kHz. Le signal amplifié est transmis à un PC sur lequel tourne un programme *Labview* réalisé par A. ARBOUET. Ce programme commande une platine piezo-électrique (*Mad City Labs Nano-PDQ250*) qui déplace l'échantillon sur la tache de focalisation du faisceau, qui lui, est fixe. Pour chaque position de l'échantillon, l'ensemble du signal émis est collecté pendant une durée nominale de 20 ms. Ce signal est intégré par l'amplificateur à détection synchrone puis transmis au programme *Labview*. Il correspond à la valeur d'un pixel dans la carte de TPL finale. La taille représentée par chaque pixel, définie par le pas de balayage du faisceau, vaut typiquement 25 à 50 nm. Les images obtenues présentent une pixellisation moyennement marquée du fait de cet échantillonnage. Afin de lisser l'image pour lui donner un aspect plus homogène et faciliter la comparaison avec les cartes simulées, nous appliquons systématiquement un flou Gaussien *a posteriori* dans un logiciel de retouche d'image. Ce traitement n'altère pas le niveau de détails original de l'image et n'introduit pas d'artefact.

III.1.4 Calibration

Résolution spatiale

Pour une sonde lumineuse de 700 nm focalisée à la limite de diffraction, nous pouvons estimer la taille minimale du faisceau laser par l'expression de la largeur à mi-hauteur de la tache d'Airy $FWHM(\lambda) = \frac{0.515\lambda}{NA}$, soit environ 267 nm. Cependant, nous verrons par la suite que les cartes TPL présentent des motifs dont le diamètre est inférieur à cette taille limite. Il y a deux raisons à cela. D'une part, la majorité de l'émission du signal est induite par la partie centrale du faisceau dont l'intensité est suffisante pour provoquer l'absorption de deux photons. L'effet de la sonde est d'autant plus confiné que la TPL est un phénomène non-linéaire, ce qui augmente le contraste entre deux zones recevant des rayonnements d'intensités différentes. D'autre part, la carte TPL n'est pas une représentation spatiale proprement dite du signal de luminescence car les variations de contraste d'un pixel à l'autre sont le fait d'un changement d'intensité de l'ensemble du signal collecté suite au déplacement de l'échantillon dans la tache focale. Ainsi, comme le soulignent K. IMURA *et al.* [77], l'énergie du faisceau peut très bien se propager dans la structure avant de donner lieu au rayonnement de luminescence, et donc l'image TPL représente non pas une distribution spatiale de cette émission mais la probabilité d'induire la luminescence par absorption de deux photons.

Vérification du caractère non-linéaire

Il est possible de connaître l'ordre de l'effet optique non-linéaire à l'origine du signal émis en étudiant la variation de ce signal en fonction de l'intensité de la sonde laser. Dans le cas de la luminescence à deux photons, cette dépendance est quadratique, ce que nous avons voulu vérifier. Pour cela, nous avons mesuré la carte de l'intensité TPL d'un colloïde d'or en variant la puissance incidente. Nous rappelons qu'une telle carte est obtenue en quadrillant avec le laser la zone où se trouve la particule. Pour chaque position du laser, l'ensemble du signal détecté constitue la valeur d'un pixel dans l'image TPL finale.

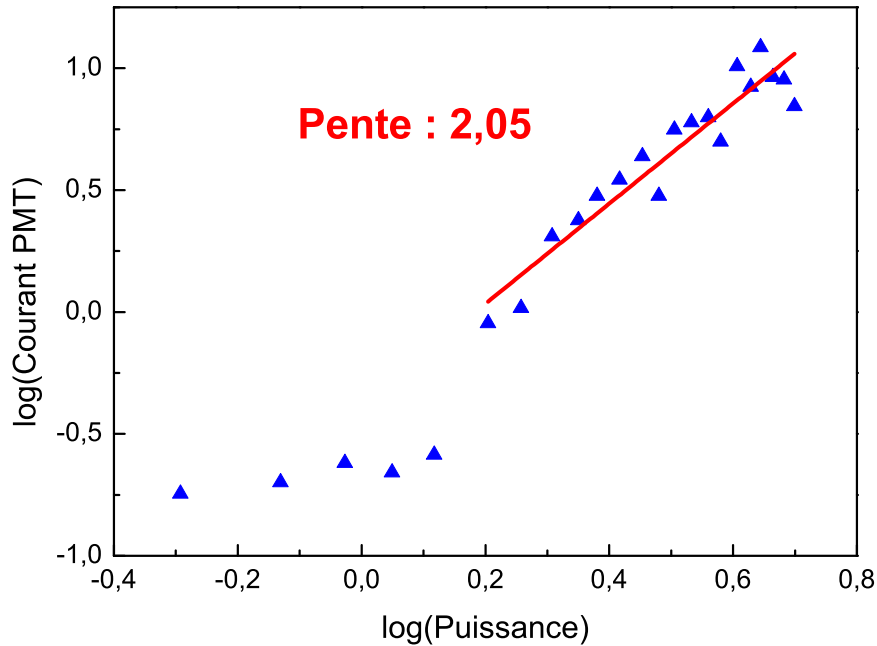


FIGURE III.4 – Evolution du signal de TPL en fonction de la puissance du faisceau incident

Les différentes étapes conduisant à la FIGURE III.4 de dépendance entre signal de TPL et puissance laser sont les suivantes :

- Tout d’abord, en présence du hacheur optique, la puissance du laser est mesurée avant l’entrée du faisceau dans l’objectif avec un puissance-mètre.
- Ensuite, la particule est placée dans le faisceau et le signal de TPL acquis en continu. La mise au point de l’objectif est ajustée de manière à maximiser ce signal.
- L’acquisition d’une carte de luminescence est alors lancée. Cette image est ensuite traitée avec un programme Matlab.
- Dans un premier temps, une large zone de l’image en dehors de la particule est sélectionnée pour définir le niveau de bruit moyen par pixel.
- Puis, la zone de forte intensité de TPL correspondant au signal émis par la particule est analysée, ce qui permet de définir l’intensité de TPL moyenne par pixel émise par la particule pour la puissance d’excitation sélectionnée. Afin de limiter l’incertitude due au bruit, seuls les pixels d’intensité supérieure à deux fois le niveau de bruit sont sélectionnés pour cette analyse.
- Enfin, la valeur de TPL moyenne par pixel ainsi estimée, à laquelle nous avons soustrait le niveau de bruit moyen par pixel, est tracée en fonction de la puissance du laser.

Pour une puissance relativement faible (premiers points), le rapport signal sur bruit est trop bas et les images sont inexploitable. La régression linéaire sur les autres points donne une pente légèrement supérieure à 2 avec une incertitude d’environ 0,2 et un coefficient de corrélation au carré de 0,9. Une étude similaire sur une particule lithographiée montre une pente de $2,4 \pm 0,2$, avec une dépendance légèrement plus proche d’une droite (carré du coefficient de corrélation $R^2 = 0,94$). Cette dépendance quadratique montre que la majorité du rayonnement émis est le résultat d’un mécanisme d’absorption à deux photons. Par contre, ce résultat ne permet pas de distinguer la génération de seconde harmonique

(*Second Harmonic Generation* – SHG) de la TPL. A la différence de la TPL, le signal de SHG est produit par l’absorption simultanée de deux photons de même énergie. Il s’ensuit l’émission cohérente de photons dont la longueur d’onde est exactement le double de la longueur d’onde incidente. Pour déterminer la nature du signal détecté expérimentalement, il faudrait analyser son spectre d’émission. Dans ce but, l’acquisition d’un spectroscope est prévue. Dans le paragraphe suivant, nous décrivons comment nous modélisons le phénomène de rayonnement de luminescence à deux photons.

III.2 Outil de simulation

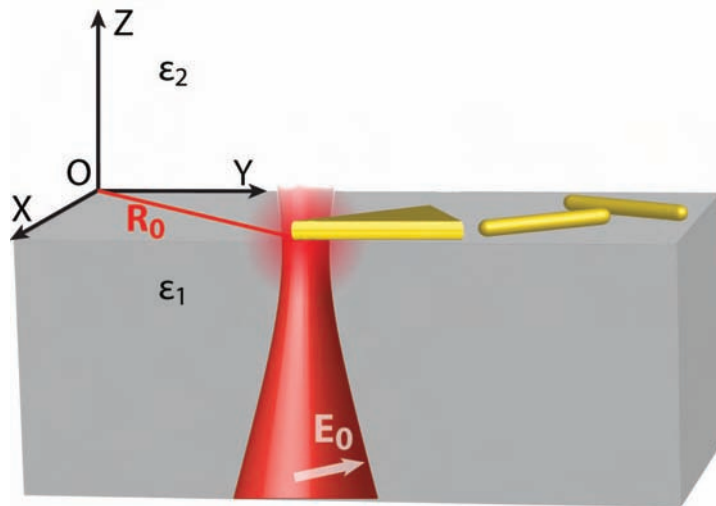


FIGURE III.5 – Schéma illustrant la géométrie de l’éclairage et de l’échantillon utilisée dans notre modèle de microscopie TPL. La polarisation du champ incident \mathbf{E}_0 est représentée par la flèche blanche.

Dans cette section, nous présentons le formalisme que nous avons développé [149] pour simuler des cartes TPL dans des conditions proches de l’expérience. Le principe de ce modèle est illustré par la FIGURE III.5. Tout d’abord, nous nous inspirons du formalisme de la SHG pour modéliser le processus complexe de luminescence à deux photons. Cette modélisation conduit à un signal de luminescence à deux photons émis par chaque cellule de discrétisation proportionnel au module du champ local à la puissance 4. Dans un second temps, afin d’être plus proche de la réalité du dispositif expérimental, nous décrivons le champ d’éclairage utilisé pour le calcul de l’intensité TPL par une distribution gaussienne représentant le faisceau laser. Enfin, nous expliquons en détail la construction d’une carte TPL. Cela consiste, pour chaque position \mathbf{R}_0 du faisceau, à calculer le champ électromagnétique dans toutes les cellules de discrétisation grâce à la méthode de Green Dyadique, ce qui permet de calculer le signal de TPL comme étant la somme, sur toutes ces cellules, du carré de l’intensité du champ optique local.

Cette modélisation du champ excitateur par une sonde lumineuse locale améliore les modèles TPL précédents qui consistent à illuminer le système par une onde plane pour ensuite convoluer par une gaussienne la carte calculée de l’intensité [79] ou du carré de l’intensité [80] du champ.

III.2.1 Modélisation du phénomène

Le mécanisme de luminescence à deux photons fait intervenir divers processus liés à la structure électronique du métal considéré (excitations électroniques, transition inter- et intra-bandes). Un modèle intégrant toutes ces contributions s'avère extrêmement complexe à élaborer et des approximations doivent être introduites. Pour modéliser le signal de TPL engendré par une nanoparticule de métal de forme quelconque, nous nous inspirons du formalisme développé dans le cadre de la SHG. Pour cela, nous calculons la polarisation non-linéaire d'ordre 2 en un point \mathbf{r} de la structure. Cette grandeur représente une distribution de moments dipolaires d'ordre 2 par unité de volume. Elle est reliée au champ local par un tenseur de rang 3, $\chi(\omega_1, \omega_2)$, défini par la relation [150] :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2} \chi(\omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_1) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_2) \quad (\text{III.1})$$

où $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ est la transformée de Fourier temporelle du champ local au sein du métal. Le tenseur $\chi(\omega_1, \omega_2)$ contient l'ensemble des processus de désexcitation qui conduisent à la réponse de la particule au champ local. Pour un système cristallin centrosymétrique (ce qui est le cas de l'or et de la plupart des métaux plasmoniques qui possèdent une structure cubique à faces centrées), et dans le cadre d'une description purement dipolaire de la réponse de la matière, ce tenseur est nul pour des raisons de symétrie [73]. Cependant, dans ces systèmes cristallins, une réponse non-linéaire d'ordre 2 a déjà été enregistrée dans le cas de nanoparticules [151]. Plusieurs hypothèses peuvent l'expliquer :

- Ce rayonnement non-linéaire peut provenir des atomes constituant la surface du métal car leur environnement présente une brisure de symétrie par rapport aux atomes constituant le cœur de la particule.
- On peut aussi supposer que le fait de déposer la particule sur une surface abaisse la symétrie globale du système⁵. Dans ce cas, le signal proviendrait de l'ensemble du métal.

Pour calculer le champ électrique puis la réponse non-linéaire dans la particule, nous discrétisons cette particule en éléments volumiques positionnés aux points \mathbf{r}_i , comme nous l'avons expliqué au chapitre I. Nous supposons que la symétrie locale de la réponse non-linéaire est de type $C_{\infty v}$ du fait de la présence des surfaces du substrat et de la particule. Ainsi, seules certaines composantes du tenseur $\chi(\omega_0, \omega_0)$ sont non-nulles pour ce type de symétrie [152] :

$$\begin{aligned} \chi_{\parallel}(\omega_0, \omega_0) &= \chi_{xxz} = \chi_{yyz} = \chi_{xzx} = \chi_{yzy} = \chi_{zxx} = \chi_{zyy} \\ \chi_{\perp}(\omega_0, \omega_0) &= \chi_{zzz} \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

Soit $\mathbf{E}(\mathbf{r}_i, \omega)$ la transformée de Fourier temporelle du champ local agissant sur la i -ème cellule de discrétisation de la particule (le calcul de son expression sera décrit aux paragraphes suivants). Pour cette cellule de discrétisation, dont le centre est repéré par le vecteur \mathbf{r}_i , nous avons la relation suivante pour une excitation monochromatique de pulsation ω_0 :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_i, \omega) = \mathbf{e}(\mathbf{r}_i, \omega) \delta(\omega - \omega_0) + \mathbf{e}^*(\mathbf{r}_i, \omega) \delta(\omega + \omega_0) \quad (\text{III.3})$$

Cette équation permet, avec la relation (III.1), d'écrire la polarisation non-linéaire $\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}_i, t)$ de la

5. Cette hypothèse est introduite dans la thèse de R. MARTY [150] et conduit à un accord satisfaisant entre modélisation et mesures expérimentales.

i-ème cellule en fonction du temps :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}_i, t) = \frac{1}{2} \iint \chi(\omega_1, \omega_2) : [\mathbf{e}(\mathbf{r}_i, \omega_1)\delta(\omega_1 - \omega_0) + \mathbf{e}^*(\mathbf{r}_i, \omega_1)\delta(\omega_1 + \omega_0)] \\ [\mathbf{e}(\mathbf{r}_i, \omega_2)\delta(\omega_2 - \omega_0) + \mathbf{e}^*(\mathbf{r}_i, \omega_2)\delta(\omega_2 + \omega_0)] e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} d\omega_1 d\omega_2 \quad (\text{III.4})$$

En développant les termes entre crochets et en négligeant le terme de rectification optique car il ne dépend pas du temps, nous obtenons :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}_i, t) = \frac{1}{2} \iint \chi(\omega_1, \omega_2) : [\mathbf{e}(\mathbf{r}_i, \omega_1)\mathbf{e}(\mathbf{r}_i, \omega_2)\delta(\omega_1 - \omega_0)\delta(\omega_2 - \omega_0) + \\ \mathbf{e}^*(\mathbf{r}_i, \omega_1)\mathbf{e}^*(\mathbf{r}_i, \omega_2)\delta(\omega_1 + \omega_0)\delta(\omega_2 + \omega_0)] e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} d\omega_1 d\omega_2 \quad (\text{III.5})$$

Soit :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}_i, t) = \frac{1}{2} \left[\chi(\omega_0, \omega_0) : \mathbf{e}(\mathbf{r}_i, \omega_0)\mathbf{e}(\mathbf{r}_i, \omega_0)e^{-2i\omega_0 t} + \chi(-\omega_0, -\omega_0) : \mathbf{e}^*(\mathbf{r}_i, \omega_0)\mathbf{e}^*(\mathbf{r}_i, \omega_0)e^{2i\omega_0 t} \right] \quad (\text{III.6})$$

Or, pour un nombre complexe z quelconque, nous avons $\frac{1}{2}(z + z^*) = \Re\{z\}$. Par suite, l'équation (III.6) se réécrit :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}_i, t) = \Re\{\chi(\omega_0, \omega_0) : \mathbf{e}(\mathbf{r}_i, \omega_0)\mathbf{e}(\mathbf{r}_i, \omega_0)e^{-2i\omega_0 t}\} \quad (\text{III.7})$$

Dans le mode d'éclairage par faisceau gaussien focalisé, la composante selon OZ du champ électrique est négligeable. De plus, compte-tenu de la symétrie $C_{\infty v}$ de la réponse non-linéaire, (III.7) s'exprime de façon simplifiée avec une seule composante du tenseur $\chi(\omega_0, \omega_0)$:

$$P^{(2)}(\mathbf{r}_i, t) = \Re\{\chi_{\perp}(\omega_0, \omega_0) [e_x(\mathbf{r}_i, \omega_0)e_x(\mathbf{r}_i, \omega_0) + e_y(\mathbf{r}_i, \omega_0)e_y(\mathbf{r}_i, \omega_0)] e^{-2i\omega_0 t}\} \quad (\text{III.8})$$

Notons le terme complexe $e_x^2(\mathbf{r}_i, \omega_0) + e_y^2(\mathbf{r}_i, \omega_0)$ sous la forme $T = T' + iT''$, avec :

$$\begin{aligned} T' &= \Re\{e_x^2(\mathbf{r}_i, \omega_0) + e_y^2(\mathbf{r}_i, \omega_0)\} \\ T'' &= \Im\{e_x^2(\mathbf{r}_i, \omega_0) + e_y^2(\mathbf{r}_i, \omega_0)\} \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

(III.8) devient :

$$P^{(2)}(\mathbf{r}_i, t) = \chi_{\perp}(\omega_0, \omega_0) [T' \cos(2\omega_0 t) + T'' \sin(2\omega_0 t)] \quad (\text{III.10})$$

L'intensité rayonnée par unité de temps dans tout l'espace par chaque cellule de discrétisation s'écrit [153] :

$$I(\mathbf{r}_i, t) = \frac{2}{3c^3} V_{cellule}^2 \left[\frac{\partial^2 P^{(2)}(\mathbf{r}_i, t)}{\partial t^2} \right]^2 \quad (\text{III.11})$$

Après développement, nous avons :

$$I(\mathbf{r}_i, t) = \frac{32}{3c^3} V_{cellule}^2 \omega_0^4 \chi_{\perp}^2(\omega_0, \omega_0) [T' \cos(2\omega_0 t) + T'' \sin(2\omega_0 t)]^2 \quad (\text{III.12})$$

L'intensité rayonnée vaut en moyenne :

$$I(\mathbf{r}_i) = \langle I(\mathbf{r}_i, t) \rangle_t = \frac{16}{3c^3} V_{cellule}^2 \omega_0^4 \chi_{\perp}^2(\omega_0, \omega_0) [T'^2 + T''^2] \quad (\text{III.13})$$

Avec $\omega_0 = ck_0$, cela s'écrit :

$$I(\mathbf{r}_i) = \frac{16}{3} V_{cellule}^2 c k_0^4 \chi_{\perp}^2(\omega_0, \omega_0) |T|^2 \quad (\text{III.14})$$

Notons les nombres complexes $e_x(\mathbf{r}_i, \omega_0)$ et $e_y(\mathbf{r}_i, \omega_0)$ sous la forme :

$$\begin{aligned} e_x(\mathbf{r}_i, \omega_0) &= |e_x(\mathbf{r}_i, \omega_0)| e^{i\Phi_x} \\ e_y(\mathbf{r}_i, \omega_0) &= |e_y(\mathbf{r}_i, \omega_0)| e^{i\Phi_y} \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

Nous supposons que la phase Φ_x de la composante e_x et celle Φ_y de la composante e_y sont identiques⁶. Notons cette phase Φ . Dans ce cas, le terme $|T|^2$ devient :

$$\begin{aligned} |T|^2 &= \Re\{[|e_x(\mathbf{r}_i, \omega_0)|^2 + |e_y(\mathbf{r}_i, \omega_0)|^2] e^{2i\Phi}\} + \Im\{[|e_x(\mathbf{r}_i, \omega_0)|^2 + |e_y(\mathbf{r}_i, \omega_0)|^2] e^{2i\Phi}\}^2 \\ &= [|e_x(\mathbf{r}_i, \omega_0)|^2 + |e_y(\mathbf{r}_i, \omega_0)|^2]^2 [\cos^2(2\Phi) + \sin^2(2\Phi)] \\ &= |\mathbf{E}|^4 \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

avec $\mathbf{E} = e_x(\mathbf{r}_i, \omega_0)\mathbf{e}_x + e_y(\mathbf{r}_i, \omega_0)\mathbf{e}_y$. Finalement :

$$I(\mathbf{r}_i) = \frac{16}{3} V_{cellule}^2 c k_0^4 \chi_{\perp}^2(\omega_0, \omega_0) |\mathbf{E}|^4 \quad (\text{III.17})$$

L'intensité de luminescence à deux photons rayonnée par chaque cellule de discrétisation est proportionnelle au module du champ électrique local à la puissance 4. Nous ne disposons pas de valeur expérimentale de la constante $\chi_{\perp}^2(\omega_0, \omega_0)$. Cependant, cette quantité apparaît comme un facteur de proportionnalité dans l'expression (III.17) et n'intervient donc pas dans la construction de l'image.

Dans le paragraphe suivant, nous proposons un modèle analytique pour décrire le faisceau d'éclairage.

III.2.2 Description du faisceau gaussien

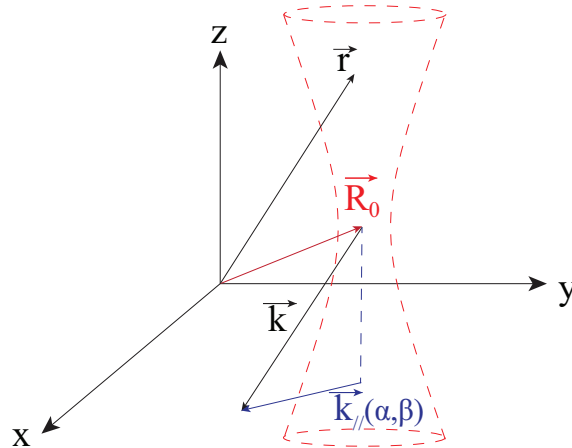


FIGURE III.6 – Référentiel et paramètres utilisés pour la description d'un faisceau gaussien tridimensionnel se propageant selon Z.

6. Des simulations comparatives en tenant compte de la différence de phase ou en la supposant nulle n'ont montré aucune différence sur l'ensemble des objets étudiés (bâtonnets et prismes)

Afin de reproduire le plus fidèlement possible la méthode expérimentale de TPL, nous modélisons le champ d'éclairage par un faisceau gaussien tridimensionnel plutôt que par une onde plane comme cela est fait dans d'autres modèles de simulation TPL [79, 80]. Dans le dispositif expérimental, la sonde optique est un faisceau laser de mode transverse TEM₀₀, que nous modélisons par une juxtaposition d'ondes planes de même fréquence pondérées par une distribution gaussienne. Afin de restituer l'utilisation de l'objectif à immersion, ce faisceau gaussien 3D se propage depuis un milieu semi-infini d'indice ε_1 qui représente le substrat de verre sur lequel sont posées les structures métalliques, vers un milieu semi-infini d'indice ε_{env} constitué d'un mélange eau-glycérol ou d'air, selon le dispositif expérimental considéré (respectivement à l'ICFO ou au CEMES). L'interface entre les deux milieux est définie par l'équation $z=0$ et le faisceau se propage selon OZ.

En nous inspirant du travail de J.C. WEEBER *et al.* sur l'adressage d'un guide diélectrique sub-longueur d'onde [144], nous décomposons la distribution gaussienne en une somme d'ondes planes monochromatiques de fréquence ω et de vecteurs d'onde $\mathbf{k}(\alpha, \beta)$ vérifiant :

$$\mathbf{k}(\alpha, \beta) = \alpha \mathbf{u}_x + \beta \mathbf{u}_y + k_{z,1}(\alpha, \beta) \mathbf{u}_z, \quad (\text{III.18})$$

$$\|\mathbf{k}(\alpha, \beta)\| = \sqrt{\varepsilon_1} k_0 = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + k_{z,1}(\alpha, \beta)^2}, \quad (\text{III.19})$$

où $k_0 = \frac{\omega}{c}$ désigne le nombre d'onde des ondes planes dans le vide. L'équation (III.19) implique :

$$\mathbf{k}_{z,1}(\alpha, \beta) = \sqrt{\varepsilon_1 k_0^2 - \alpha^2 - \beta^2} \mathbf{u}_z. \quad (\text{III.20})$$

Nous remarquons que si $\alpha^2 + \beta^2 > \varepsilon_1 k_0^2$, alors $k_{z,1}(\alpha, \beta)$ est imaginaire pur, ce qui correspond à une onde évanescente. Ainsi, cette description contient aussi bien les ondes planes radiatives qu'évanescentes.

Nous cherchons le champ électrique $\boldsymbol{\zeta}_{\alpha, \beta}$ associé à chacune des ondes planes définies par $\mathbf{k}_{\parallel} = (\alpha, \beta)$. Notons ce champ :

$$\boldsymbol{\zeta}_{\alpha, \beta} = E_{\alpha} \mathbf{u}_x + E_{\beta} \mathbf{u}_y + E_z \mathbf{u}_z. \quad (\text{III.21})$$

Afin que l'onde soit transverse, il faut que :

$$\boldsymbol{\zeta}_{\alpha, \beta} \cdot \mathbf{k}(\alpha, \beta) = 0 = \alpha E_{\alpha} + \beta E_{\beta} + k_{z,1}(\alpha, \beta) E_z \quad (\text{III.22})$$

De plus, pour que tous les champs électriques associés aux différentes ondes aient la même norme E_0 , il faut que :

$$\|\boldsymbol{\zeta}_{\alpha, \beta}\| = E_0 = \sqrt{E_{\alpha}^2 + E_{\beta}^2 + E_z^2} \quad (\text{III.23})$$

Les équations (III.22) et (III.23) constituent un système de 2 équations à 3 inconnues. Pour le résoudre complètement, il faut imposer une condition supplémentaire. Pour cela, nous définissons l'angle θ que doit observer la projection de $\boldsymbol{\zeta}_{\alpha, \beta}$ dans le plan xOy, notée E_{\parallel} , par rapport à l'axe Ox. Cette condition est un moyen de traduire dans notre modèle la polarisation du faisceau laser employé expérimentalement. Cela se traduit par :

$$\begin{cases} E_{\alpha} = E_{\parallel} \cos \theta \\ E_{\beta} = E_{\parallel} \sin \theta \\ E_0^2 = E_{\parallel}^2 + E_z^2 \end{cases} \quad (\text{III.24})$$

En combinant les équations (III.22), (III.23) et (III.24) nous obtenons finalement :

$$E_{\parallel} = \frac{k_{z,1}(\alpha, \beta)}{\sqrt{(\alpha \cos \theta + \beta \sin \theta)^2 + k_{z,1}(\alpha, \beta)^2}} E_0 \quad (\text{III.25})$$

$$E_z = \frac{\alpha \cos \theta + \beta \sin \theta}{\sqrt{(\alpha \cos \theta + \beta \sin \theta)^2 + k_{z,1}(\alpha, \beta)^2}} E_0 \quad (\text{III.26})$$

Bien que de cette manière, la composante E_{\parallel} du champ électrique associé à chacune des ondes planes ait la même direction quels que soient α et β , il est incorrect de parler de polarisation du faisceau gaussien, car celui-ci n'est pas transverse. Nous conserverons néanmoins ce terme en parlant de la composante E_{\parallel} , car la composante selon E_z est faible du fait de la forme gaussienne [116]. Pour tenir compte de la forme gaussienne, chacune des ondes planes (α, β) est pondérée par la distribution gaussienne bidimensionnelle d'expression :

$$\exp\left(\frac{-w_0^2(\alpha^2 + \beta^2)}{4}\right) \quad (\text{III.27})$$

où w_0 fixe la taille latérale du faisceau (*beamwaist*) dans son plan de focalisation. Pour constituer le faisceau gaussien, nous sommions les différentes harmoniques planes de façon continue dans le plan réciproque à deux dimensions défini par les vecteurs $\mathbf{k}_{\parallel} = (\alpha, \beta)$. Dans le référentiel (O, x, y, z) , le champ électrique associé au faisceau gaussien s'écrit [144] :

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega) = \int_{-\sqrt{\varepsilon_1}k_0}^{\sqrt{\varepsilon_1}k_0} \left(\int_{-\sqrt{\varepsilon_1}k_0^2 - \alpha^2}^{\sqrt{\varepsilon_1}k_0^2 - \alpha^2} e^{\left[\frac{-w_0^2(\alpha^2 + \beta^2)}{4}\right]} e^{i[\alpha(x - x_0) + \beta(y - y_0) + k_{z,1}(\alpha, \beta)(z - z_0)]} \zeta_{\alpha, \beta} d\beta \right) d\alpha \quad (\text{III.28})$$

où $\mathbf{R}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ définit la position du point de focalisation du faisceau gaussien dans le système de coordonnées (x, y, z) (FIGURE III.6). Notons que cette équation n'est valide que si $z \leq 0$. Nous établirons l'expression pour $z > 0$ ultérieurement en tenant compte de la réflexion à l'interface milieu (1)/milieu (2). En toute rigueur, les bornes d'intégration de cette décomposition en ondes planes vont de $-\infty$ à $+\infty$ pour α et β . Nous réduisons volontairement ces bornes de façon à ce que $\alpha^2 + \beta^2 < \varepsilon_1 k_0^2$, ce qui revient à ne considérer que des harmoniques radiatives. Cette restriction du domaine d'intégration, nécessaire pour une implémentation ultérieure du faisceau gaussien dans l'algorithme, se justifie par le fait que les ondes évanescentes correspondent à des valeurs élevées des composantes α et β , dont la contribution par rapport à la fondamentale ($\alpha = \beta = 0$) dans la décomposition est fortement diminuée par le coefficient de pondération (III.27). En effet, alors que ce coefficient vaut 1 lorsque $\alpha^2 + \beta^2 = 0$, il ne vaut plus que $\exp\left(\frac{\varepsilon_1 \pi^2}{4}\right) \simeq 0.4\%$ lorsque $\varepsilon_1 = 1, 5^2$, $w_0 = \frac{\lambda}{2}$ et $\alpha^2 + \beta^2 = \varepsilon_1 k_0^2 = \varepsilon_1 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$.

Nous venons d'établir l'expression du champ gaussien dans le milieu (1). Nous allons déterminer son expression dans le milieu (2), puisque c'est là que se situent les particules. Pour cela, nous établissons tout d'abord l'expression $\zeta_{\alpha, \beta}^{(T)} = E_{\alpha}^{(T)} \mathbf{u}_x + E_{\beta}^{(T)} \mathbf{u}_y + E_z^{(T)} \mathbf{u}_z$ de l'amplitude de Fourier $\zeta_{\alpha, \beta}$ après avoir traversé l'interface. Si δ désigne l'angle $(\mathbf{u}_x, \mathbf{k}_{\parallel}(\alpha, \beta))$, les relations de continuité à l'interface

$z=0$ imposent :

$$\begin{pmatrix} E_\alpha^{(T)} \\ E_\beta^{(T)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\tau_\parallel - \tau_\perp) \cos^2 \delta + \tau_\perp & (\tau_\parallel - \tau_\perp) \cos \delta \sin \delta \\ (\tau_\parallel - \tau_\perp) \cos \delta \sin \delta & (\tau_\parallel - \tau_\perp) \sin^2 \delta + \tau_\perp \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_\alpha \\ E_\beta \end{pmatrix} \quad (\text{III.29})$$

Les termes τ_\parallel et τ_\perp sont les coefficients de Fresnel dont les expressions sont données par [144] :

$$\tau_\parallel = \frac{2k_{z,1}(\alpha, \beta)}{k_{z,1}(\alpha, \beta) + k_{z,2}(\alpha, \beta)} \quad (\text{III.30})$$

$$\tau_\perp = \frac{2\varepsilon_1 k_{z,2}(\alpha, \beta)}{\varepsilon_{env} k_{z,1}(\alpha, \beta) + \varepsilon_1 k_{z,2}(\alpha, \beta)} \quad (\text{III.31})$$

avec $k_{z,2}(\alpha, \beta) = \sqrt{\varepsilon_{env} k_0^2 - \alpha^2 - \beta^2}$.

La composante $E_z^{(T)}$ se déduit des deux autres composantes par la relation $\nabla \cdot \boldsymbol{\zeta}_{\alpha, \beta}^{(T)} = 0$. Nous avons :

$$E_z^{(T)} = \frac{-1}{k_{z,2}(\alpha, \beta)} (\alpha E_\alpha^{(T)} + \beta E_\beta^{(T)}) \quad (\text{III.32})$$

Ayant déterminé les trois composantes de $\boldsymbol{\zeta}_{\alpha, \beta}^{(T)}$, nous sommes en mesure de donner l'expression du champ gaussien au-dessus du substrat :

$$\mathbf{E}_0^{(T)}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega) = \int_{-\sqrt{\varepsilon_1} k_0}^{\sqrt{\varepsilon_1} k_0} \left(\int_{-\sqrt{\varepsilon_1} k_0}^{\sqrt{\varepsilon_1} k_0} e^{\left[\frac{-w_0^2 (\alpha^2 + \beta^2)}{4} \right]} e^{i[\alpha(x - x_0) + \beta(y - y_0) + k_{z,1}(\alpha, \beta)(z - z_0)]} \boldsymbol{\zeta}_{\alpha, \beta}^{(T)} d\beta \right) d\alpha \quad (\text{III.33})$$

Nous avons établi l'expression du champ d'éclairage dans le demi-espace où se trouvent les objets métalliques, ce qui nous permet de calculer le champ local dans chaque cellule avec la méthode GDM, lequel nous permettra ensuite de déterminer le signal de TPL émis par ces particules selon le modèle introduit en III.2.1.

III.2.3 Construction des cartes TPL

Calcul du champ local

Pour calculer le champ local en présence des objets, nous partons de l'équation de Lippman-Schwinger résolue (chapitre I, équation (I.18)) appliquée au système de la figure III.5. Celui-ci est constitué des deux milieux (1) et (2), ainsi que de n particules métalliques de permittivité $\varepsilon_m(\omega)$ occupant un volume total $V = \sum_{p=1}^n V_p$. Nous rappelons que cette équation s'écrit :

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0^{(T)}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega) + \int_V \mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_0^{(T)}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (\text{III.34})$$

où $\chi(\mathbf{r}', \omega)$ est la susceptibilité des nanoparticules et vaut

$$\chi(\mathbf{r}', \omega) = \frac{\varepsilon_m(\mathbf{r}', \omega) - \varepsilon_{env}(\omega)}{4\pi} \quad (\text{III.35})$$

pour tout point \mathbf{r} appartenant au métal. $\mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est la susceptibilité du champ en présence du système complet. Ce tenseur s'exprime grâce à l'équation de Dyson que nous rappelons (équation (I.19)) :

$$\mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}_{\text{surf}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \int_V \mathbf{S}_{\text{surf}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}'', \omega) \cdot \mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) d\mathbf{r}'' \quad (\text{III.36})$$

O.J.F. MARTIN *et al.* ont démontré [117] qu'il est possible de réécrire l'équation (III.34) sous une forme plus compacte en introduisant le tenseur dyadique $\mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ d'expression :

$$\mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{III.37})$$

Avec cette convention, (III.34) devient :

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega) = \int_V \mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_0^{(T)}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (\text{III.38})$$

Pour calculer le champ local numériquement, les particules métalliques sont discrétisées en N cellules de volume v . Dans un premier temps, le tenseur dyadique \mathcal{K} associé au système complet est déterminé pour une longueur d'onde d'excitation donnée en chaque cellule de discrétisation en résolvant l'équation (III.36) avec la séquence de Dyson [118] évoquée au chapitre I. Ainsi, pour 2 cellules de discrétisation quelconques $(i, j) \in \llbracket 1; N \rrbracket$, nous connaissons :

$$\mathcal{K}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega) = \delta_{i,j} + \mathcal{S}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega) \cdot v\chi(\mathbf{r}_j, \omega) \quad (\text{III.39})$$

Lorsque $i = j$, ce tenseur présente une singularité qui peut-être traitée avec un facteur de renormalisation dépendant du type de réseau de discrétisation [154].

Le champ local dans la cellule de centre \mathbf{r}_i est obtenu en sommant les contributions de toutes les cellules grâce à $\mathcal{K}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega)$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_i, \omega) = \sum_{j=1}^N \mathcal{K}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega) \cdot \mathbf{E}_0^{(T)}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_j, \omega) \quad (\text{III.40})$$

Nous avons tous les ingrédients pour calculer, avec la formule (III.17), l'intensité TPL émise par chaque cellule de discrétisation, grâce à laquelle nous traçons les cartes TPL simulées.

Carte TPL

Contrairement à la SHG qui est un rayonnement non-linéaire cohérent, les mécanismes de désexcitations consécutifs à l'absorption de deux photons rendent la luminescence à deux photons incohérente. Ainsi, pour une position fixée \mathbf{R}_0 du faisceau incident, nous modélisons le signal collecté comme la somme des intensités TPL émises par chacune des cellules de discrétisation et définies par l'équation

(III.17), soit :

$$\mathcal{I}_{TPL}(\mathbf{R}_0, \omega) = \sum_{i=1}^N I(\mathbf{r}_i) = \frac{16}{3} V_{cellule}^2 c k_0^4 \chi_{\perp}^2(\omega_0, \omega_0) \sum_{i=1}^N |\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_i, \omega)|^4 \quad (\text{III.41})$$

Pour obtenir une carte TPL simulée, il faut définir une fenêtre d'observation bidimensionnelle et un pas de balayage du faisceau de la même façon que pour les images expérimentales. Chaque point dans la fenêtre d'observation ainsi définie correspond à un pixel dans l'image finale. Pour chaque position du faisceau dans cette fenêtre, l'intensité TPL détectée est calculée selon la formule (III.41). Cette valeur est associée au pixel correspondant.

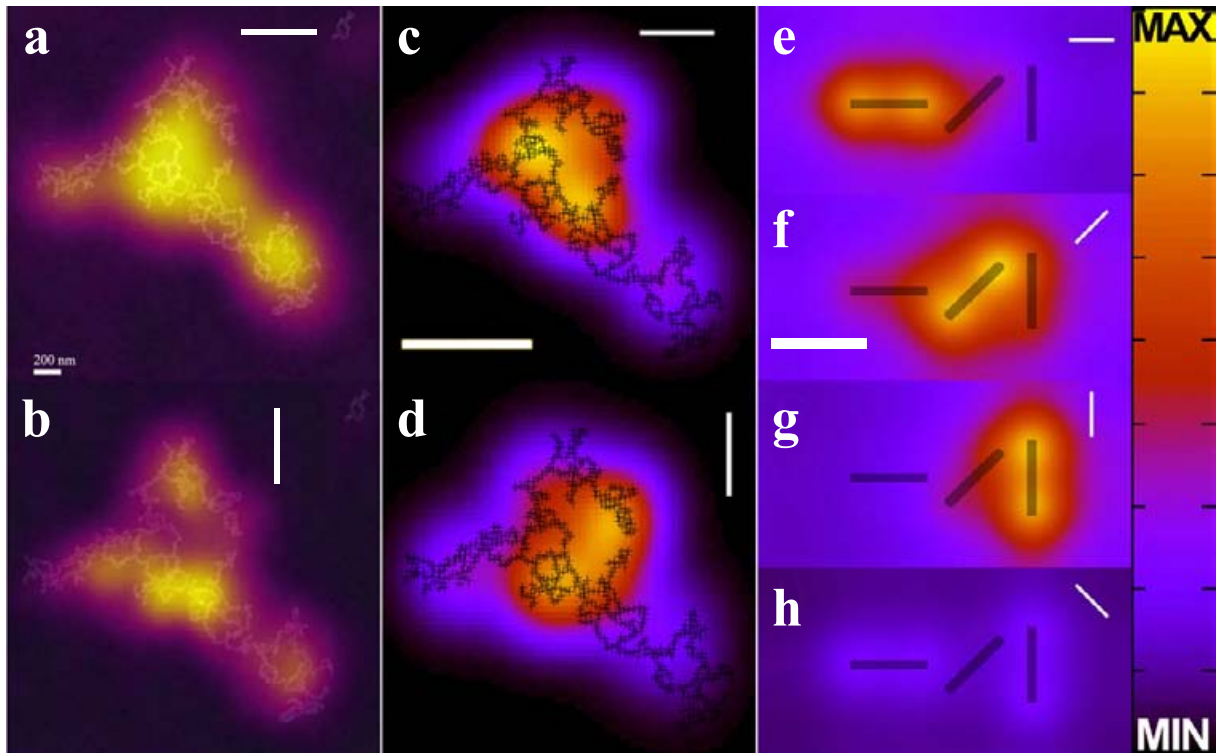


FIGURE III.7 – (a-b) Cartes TPL expérimentales d'un réseau de chaînes de sphères d'or de 12 nm de diamètre pour deux polarisations orthogonales. (c-d) Cartes simulées correspondantes. Les centres des sphères sont représentés par les croix sombres. (e-h) Série de cartes simulées d'un ensemble de trois bâtonnets de 30 nm de diamètre et 400 nm de long. La position des bâtonnets est repérée par les ombres en filigrane. La longueur d'onde incidente vaut 730 nm. La direction de la polarisation de la lumière incidente est indiquée par la barre dans le coin supérieur droit. Barres d'échelle des simulations : 500 nm. Images (c-h) adaptées de la référence [149].

Cette méthode de calcul de carte TPL s'applique aussi bien à des particules métalliques de forme arbitraire qu'à des chaînes constituées d'un grand nombre de particules très petites devant la longueur d'onde. En particulier, ce formalisme a été utilisé pour simuler la réponse TPL de réseaux de chaînes de sphères d'or d'une dizaine de nanomètres de diamètre et montre un bon accord avec les mesures expérimentales [155]. La FIGURE III.7 illustre cet accord et les deux types d'application possibles. L'image expérimentale (FIGURE III.7a), bien reproduite par la simulation (FIGURE III.7c), montre que le signal de luminescence est assez uniforme au voisinage des chaînes. Toutefois, un changement

de la direction de polarisation peut induire une modification de la distribution du champ local, comme en attestent la carte expérimentale III.7b et la simulation correspondante III.7d. Cet effet est par ailleurs étudié dans la référence [155]. Le contrôle par la polarisation incidente de la localisation du champ proche électrique se retrouve dans le cas de bâtonnets métalliques, comme l'illustre la série de FIGURES III.7e-h. Sur les cartes (e), (f) et (g), nous remarquons que le signal provient majoritairement du bâtonnet aligné avec la polarisation. La taille de la sonde est suffisamment petite pour distinguer deux lobes aux extrémités du cylindre. Comme le montre la simulation III.7h, aucun signal ne provient du bâtonnet orienté orthogonalement à la polarisation, tandis que le signal est légèrement plus intense pour les bâtonnets qui ne sont pas rigoureusement perpendiculaires à la polarisation. Ces premières observations confortent les mesures expérimentales sur bâtonnets colloïdaux isolés que nous présentons dans la section suivante.

En outre, ce formalisme permet aussi de calculer la carte de l'élévation de température dans les objets métalliques suite à la conversion par effet Joule du champ incident absorbé en chaleur. Nous ne détaillons pas les étapes conduisant à ces cartes de variation de température et renvoyons aux références [149] et [125] pour plus de détails.

III.3 TPL de colloïdes d'or

III.3.1 Nano-bâtonnets d'or isolés

Nous étudions dans un premier temps la réponse TPL de nano-bâtonnets d'or isolés synthétisés par J. SHARMA d'après la méthode de C.J. MURPHY *et al.* [156]. Nous rappelons que les mesures expérimentales ont été effectuées par A. SANCHOT lors d'un séjour à l'ICFO et qu'ils sont présentés dans sa thèse [127] ainsi que les simulations que j'ai effectuées avec le modèle présenté en section III.2. Le spécimen sur lequel porte l'étude mesure 360 nm de long pour 30 nm de diamètre. Afin de déterminer la position spectrale des différents modes plasmon supportés par cette particule, nous avons effectué une simulation du spectre d'extinction entre 500 et 2000 nm.

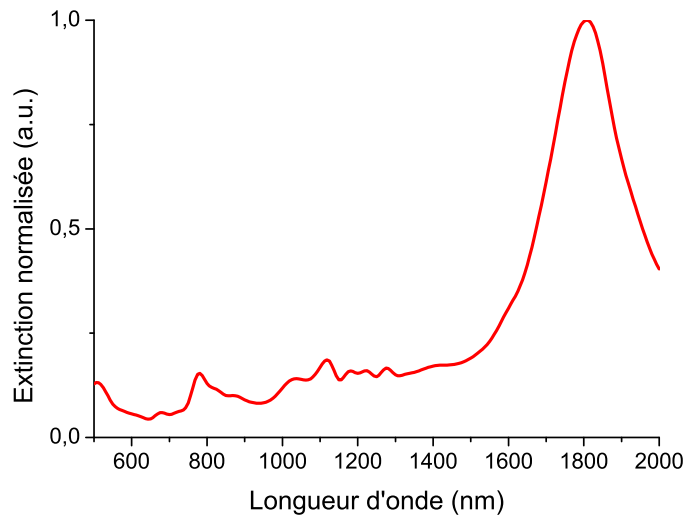


FIGURE III.8 – Spectre d'extinction simulé d'un bâtonnet de 30 nm de diamètre et 360 nm de long déposé sur un substrat pour une onde plane d'incidence normale et de polarisation circulaire.

Le mode plasmon dipolaire longitudinal est loin dans l'infrarouge à environ 1800 nm. Toutefois, des modes plasmons d'ordre supérieur sont présents à des longueurs d'onde inférieures, comme en attestent les pics de plus faible intensité, en particulier entre 700 nm et 900 nm, gamme dans laquelle notre dispositif expérimental est utilisable. Ce pic aux alentours de 800 nm a par ailleurs été mesuré expérimentalement sur des bâtonnets de longueur similaire [157].

Le dispositif expérimental utilisé est celui de l'ICFO. La différence principale avec la configuration présentée en III.1.3 est l'utilisation d'une photodiode à avalanche comme détecteur. Le laser Titane-Saphir est accordable entre 700 et 900 nm en mode continu ou pulsé. Nous avons utilisé le mode pulsé pour atteindre une puissance suffisante afin d'induire la TPL. La puissance du laser étant plus faible au-delà de 800 nm, nous avons choisi la longueur d'onde de 726 nm pour une puissance de 5 mW. La série d'images de la FIGURE III.9 montre l'évolution de la TPL avec la polarisation incidente.

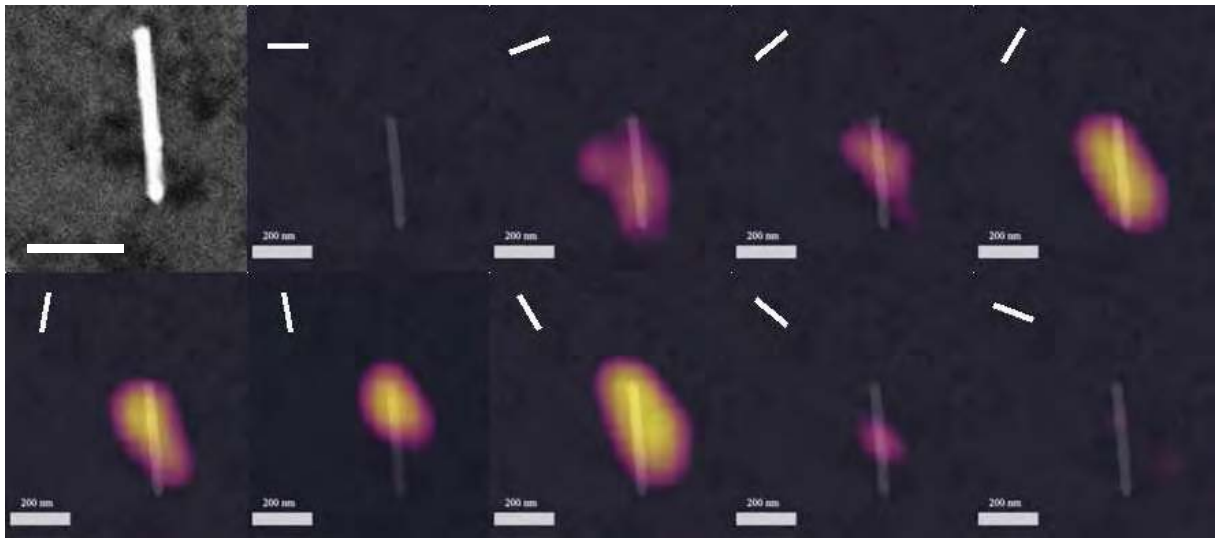


FIGURE III.9 – Image SEM et TPL d'un nano-bâtonnet d'or sondé à 726 nm. La barre blanche dans le coin inférieur gauche représente 200 nm. La barre blanche dans le coin supérieur gauche représente la direction de la polarisation incidente. L'image SEM est superposée aux images TPL pour une meilleure visualisation.

Ces résultats démontrent tout d'abord la capacité de la microscopie à luminescence à deux photons à étudier des structures de taille sub-longueur d'onde. Malgré la limite de diffraction, le signal sur les cartes TPL forme des motifs de 200 nm de diamètre environ. Comme ce rayonnement est d'autant plus intense que le champ local l'est aussi, cette répartition très localisée de la TPL témoigne du confinement du champ proche optique à la surface du bâtonnet. De plus, la polarisation fournit un moyen de contrôler l'intensité de la luminescence. Nous observons une intensité maximale lorsque la polarisation incidente coïncide avec l'axe du bâtonnet, et une extinction lorsqu'elle lui est perpendiculaire, ainsi qu'une décroissance de l'intensité pour les polarisations intermédiaires (la loi de variation est étudiée plus en détail au paragraphe suivant). C'est une forte indication que les modes plasmons supportés par la particule jouent un rôle dans l'émission de luminescence [77, 78]. A 726 nm, nous voyons d'après le spectre de la FIGURE III.8 qu'un mode longitudinal d'ordre supérieur est sondé. Le mode transverse fondamental se situe légèrement en deçà de 600 nm [157] ce qui explique l'absence de signal observé.

Ce premier résultat confirme que l'émission de TPL est fortement exaltée lorsque la fréquence et la

polarisation du champ incident excitent un plasmon de surface dans la particule. Nous avons intégré, pour chaque polarisation incidente, l'ensemble de la tache lumineuse présente sur la carte TPL. La variation de cette valeur en fonction de la polarisation incidente est représentée en FIGURE III.10.

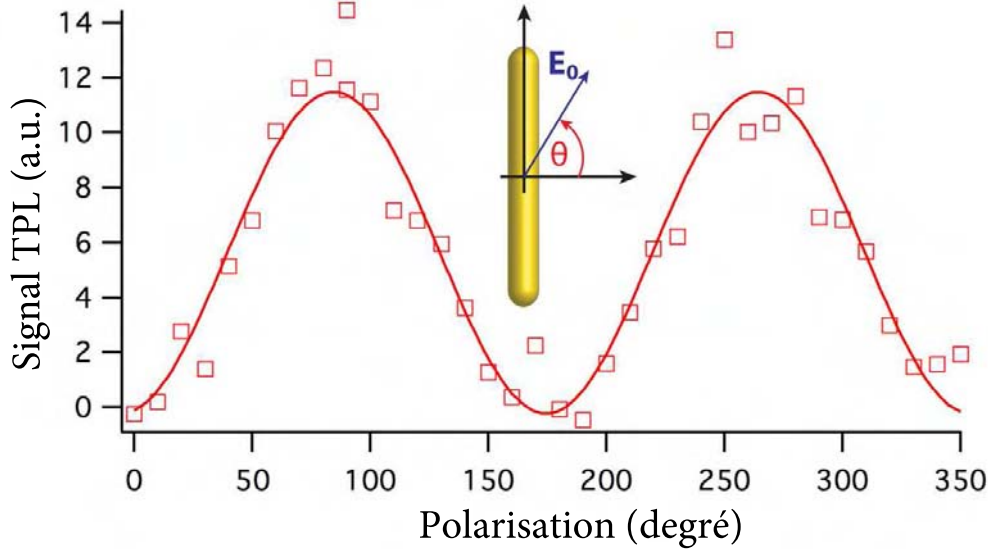


FIGURE III.10 – Signal de TPL intégré provenant d'un nano-bâtonnet en fonction de la polarisation incidente. Le trait continu représente une courbe de la forme $A \cos^2(\theta) + B$. Le schéma définit l'angle θ par rapport à la structure.

Cette courbe illustre la possibilité de contrôler l'intensité du champ optique local. Par ailleurs, comme l'expliquent K. IMURA *et al.* [77], dans le cas des bâtonnets, le fait que les points expérimentaux suivent une dépendance en $\cos^2(\theta)$ et pas en $\cos^4(\theta)$ est le signe que le mécanisme à l'origine du rayonnement détecté est l'absorption séquentielle de deux photons, et pas l'absorption simultanée de ces deux photons comme dans le cas de la SHG. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement par P. BIAGIONI *et al.* [158, 159] puis par X-F. FANG *et al.* [160], qui montrent, par des mesures résolues en temps, que la dynamique de la TPL dans des particules d'or isolées et couplées est régie par la durée de vie (de l'ordre de la picoseconde) du trou généré dans la bande de conduction sp lors de l'absorption d'un premier photon. L'émission de luminescence à deux photons de l'or est donc le résultat de l'absorption séquentielle de deux photons par le biais d'un état intermédiaire réel, contrairement, par exemple, à la luminescence à deux photons de la molécule de fluorescéine issue de l'absorption cohérente de deux photons faisant intervenir un niveau intermédiaire virtuel [160].

Avec le formalisme présenté à la section III.2, nous avons simulé des cartes TPL aux différentes polarisations de la FIGURE III.9. Pour cela, nous avons modélisé aussi fidèlement que possible la structure d'après l'image SEM. La taille de faisceau a été fixée à 340 nm pour cette simulation, ce qui correspond à la limite de diffraction pour la longueur d'onde incidente de 726 nm sélectionnée et à l'ouverture numérique de 1.3 de l'objectif utilisé à l'ICFO. Les simulations sont représentées en FIGURE III.11. Le modèle reproduit les variations d'intensité de la TPL avec la polarisation. Par contre, la forme du motif est inchangée, contrairement aux images expérimentales. Cette différence est très probablement le fruit de différentes contributions, comme une légère dé-focalisation du faisceau en cours de balayage ou encore les irrégularités morphologiques de l'objet lui-même, visibles sur l'image SEM FIGURE III.9

obtenue avant les mesures TPL, et qui pourraient avoir été accentuées par le faisceau laser de forte puissance⁷ (5mW). Le bâtonnet forme un angle de 5° avec la verticale donc le maximum est attendu pour un angle de polarisation de 95° . Or, nous voyons que le maximum d'intensité est obtenu expérimentalement avec une polarisation de 120° par rapport à l'horizontale, contre 100° pour la simulation. Cette différence est probablement liée à un contrôle approximatif de la polarisation et une superposition imparfaite de l'image SEM avec la carte TPL.

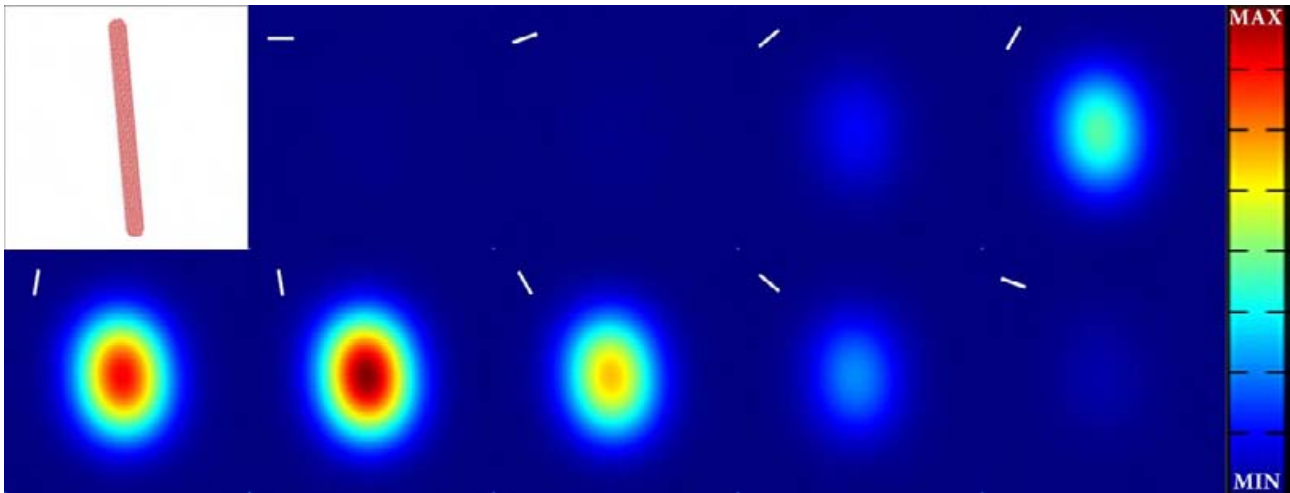


FIGURE III.11 – Modélisation du nano-bâtonnet et cartes TPL simulées pour différents angles de polarisation. Longueur d'onde incidente : 726 nm.

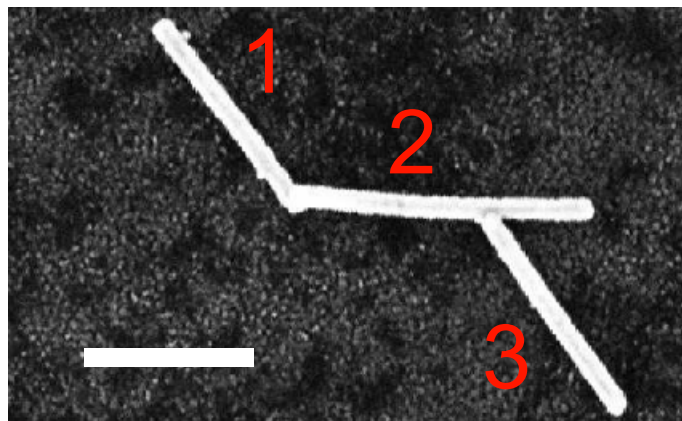
A 726 nm de longueur d'onde d'excitation, le mode dipolaire longitudinal est très peu excité car situé loin dans l'infrarouge. Les modes contribuant au motif TPL observé sont d'ordre supérieur. Cependant, la sonde lumineuse est trop large pour résoudre les différents lobes normalement attendus dans ce cas, ce qui explique que ceux-ci soient « fusionnés » par la sonde pour former la distribution ovale observée. Avec un bâtonnet légèrement plus long (500 nm), nous verrions deux lobes comme le montre la FIGURE III.7 ou encore comme l'ont mesuré P. GHENUCHE *et al.* [80]. Ce motif correspond à une distribution du champ proche optique présentant quatre lobes convolués par le faisceau. Les bâtonnets dont nous disposons ne sont pas suffisamment longs pour étudier plus en détail les modes plasmon d'ordre supérieur qu'ils supportent. Une autre façon intéressante de cartographier une distribution plus complexe du champ proche optique, et éventuellement de contrôler sa localisation, est d'étudier le signal de TPL provenant de bâtonnets couplés.

III.3.2 Nano-bâtonnets d'or couplés

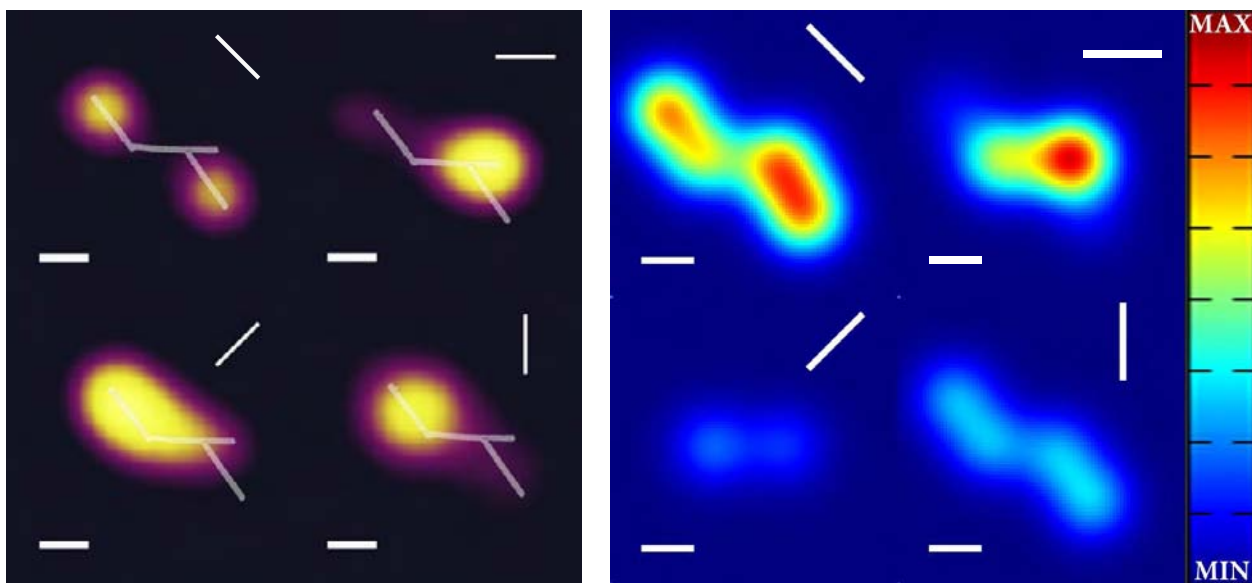
Nous nous intéressons à un système constitué de trois bâtonnets en contact (FIGURE III.12a). L'image manque de netteté mais il semblerait même que les bâtonnets 1 et 2 soient fusionnés, tandis que le bâtonnet 3 reposerait à la fois sur le 2 et sur le substrat. La FIGURE III.12b montre les cartes TPL expérimentales de cette structure lorsqu'elle est éclairée à 733 nm pour quatre polarisations différentes. Lorsque la polarisation est alignée avec l'axe d'un ou plusieurs bâtonnets, l'énergie est localisée

7. Nous avons observé ce phénomène sur d'autres structures caractérisées au SEM avant et après les mesures.

dans ces bâtonnets. La première image expérimentale (polarisation de 135 degrés) en est une parfaite illustration. Dans ce cas, l'analyse précédente sur bâtonnet seul montre qu'aucun effet de couplage n'est visible car les bâtonnets 1 et 3 se comporteraient de la même façon s'ils étaient étudiés isolément.



(a)



(b)

(c)

FIGURE III.12 – (a) Image SEM d'un assemblage de trois bâtonnets d'or. (b) Cartes TPL expérimentales à 733 nm pour différents angles de polarisation, indiqués par la barre fine dans le coin supérieur droit. (c) Cartes TPL simulées correspondantes. La barre d'échelle dans le coin inférieur gauche représente 200 nm.

Lorsque la polarisation est horizontale, un effet de couplage se manifeste. Si le bâtonnet 2 avait été seul, la distribution de luminescence aurait été centrée sur celui-ci. Dans le cas actuel, la présence du bâtonnet 3 à immédiate proximité amplifie le champ proche optique ce qui provoque l'exaltation et la localisation du signal de TPL à cet endroit. Le recouvrement du bâtonnet 1 est moindre, cela explique l'absence de signal dans cette région. De plus, s'il est effectivement fusionné au bâtonnet 2, il n'y a plus de couplage ce qui explique aussi cette extinction de luminescence. L'image suivante (polarisation de 45 degrés) montre un résultat totalement inattendu puisqu'un fort signal est enregistré lorsque le faisceau sonde le bâtonnet 1 qui est perpendiculaire à la polarisation incidente. C'est très

certainement le résultat d'un couplage de modes plasmon entre les bâtonnets 1 et 2 qui est à l'origine de ce rayonnement, puisqu'un bâtonnet seul sondé perpendiculairement à son axe n'émet quasiment pas de luminescence. Ce couplage entre les deux bâtonnets pourrait aussi expliquer la carte de luminescence, très similaire, obtenue avec une polarisation de 90 degrés. Une autre origine possible est qu'un mode plasmon longitudinal est excité dans le bâtonnet 1 parce-qu'il est partiellement aligné avec la polarisation verticale. Le bâtonnet 3, orienté de la même façon dans le plan, est éteint. Comme il repose en partie sur le bâtonnet 2, peut-être est-ce dû à une légère inclinaison par rapport au substrat, moins favorable à un couplage de la lumière excitatrice d'incidence normale avec un mode plasmon longitudinal du cylindre.

La modélisation utilisée pour les cartes simulées correspondantes (FIGURE III.12c) ne tient pas compte de cette inclinaison, le bâtonnet 2 est disposé à la surface du substrat et les bâtonnets 1 et 3 sont en suspension dans un plan parallèle à celui-ci. Cela pourrait expliquer pourquoi la carte simulée pour une polarisation verticale montre la tendance inverse de l'image expérimentale, c'est-à-dire un signal de TPL plus intense au niveau du bâtonnet 3 que du 1. De même, pour une polarisation de 135 degrés, la luminescence du bâtonnet 3 est plus intense que celle du bâtonnet 1, alors que c'est le contraire qui est observé expérimentalement. Pour cette polarisation, la localisation de la TPL est bien reproduite. Pour un champ incident horizontal, l'accord est aussi très bon, que ce soit en termes d'intensité ou de position du signal. Celui-ci s'étend légèrement vers le bâtonnet 1, alors que l'extinction est bien plus prononcée sur la carte expérimentale. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle les bâtonnets 1 et 2 ne sont pas superposés comme cela a été simulé, mais fusionnés. Le formalisme est mis en défaut avec la polarisation de 45 degrés car il produit une carte avec un motif confiné au dessus du bâtonnet 2 (mais légèrement plus intense vers le bâtonnet 1) et surtout de très faible intensité, ce qui est contraire aux observations. Une voie d'amélioration de la modélisation serait la prise en compte d'autres termes non-linéaires du champ local qui pourraient, pour certaines polarisations, contribuer à l'émission de luminescence à deux photons. Dans le cas de la structure étudiée, le champ varie probablement très fortement autour de la pointe formée par les bâtonnets 1 et 2, ce qui implique donc un gradient très intense dans cette région.

L'emploi de la microscopie de luminescence à deux photons sur des bâtonnets d'or colloïdaux illustre sa pertinence pour l'étude du confinement et la distribution du champ proche électrique à la surface de ces structures. En outre, elle montre qu'il est possible de modeler le champ proche optique et de contrôler sa distribution et son intensité avec la polarisation incidente en assemblant des objets dont la réponse optique intrinsèque est relativement simple (du moins, avec la résolution de cette technique). Nous montrerons un effet encore plus étonnant du couplage de modes plasmoniques au chapitre IV. Un autre moyen de façonner le champ proche optique est d'utiliser des objets de forme plus complexe comme les nano-prismes.

III.3.3 Nano-prismes d'or isolés

Nous présentons une deuxième série de mesures TPL effectuée au CEMES avec le dispositif présenté en III.1.3 sur les nano-prismes d'or introduits au chapitre II.

Influence de la polarisation

Nous étudions dans un premier temps un prisme triangulaire aux pointes légèrement arrondies. Il mesure approximativement 700 nm de côté pour 20 nm d'épaisseur, comme en attestent les FIGURES III.13g-i.

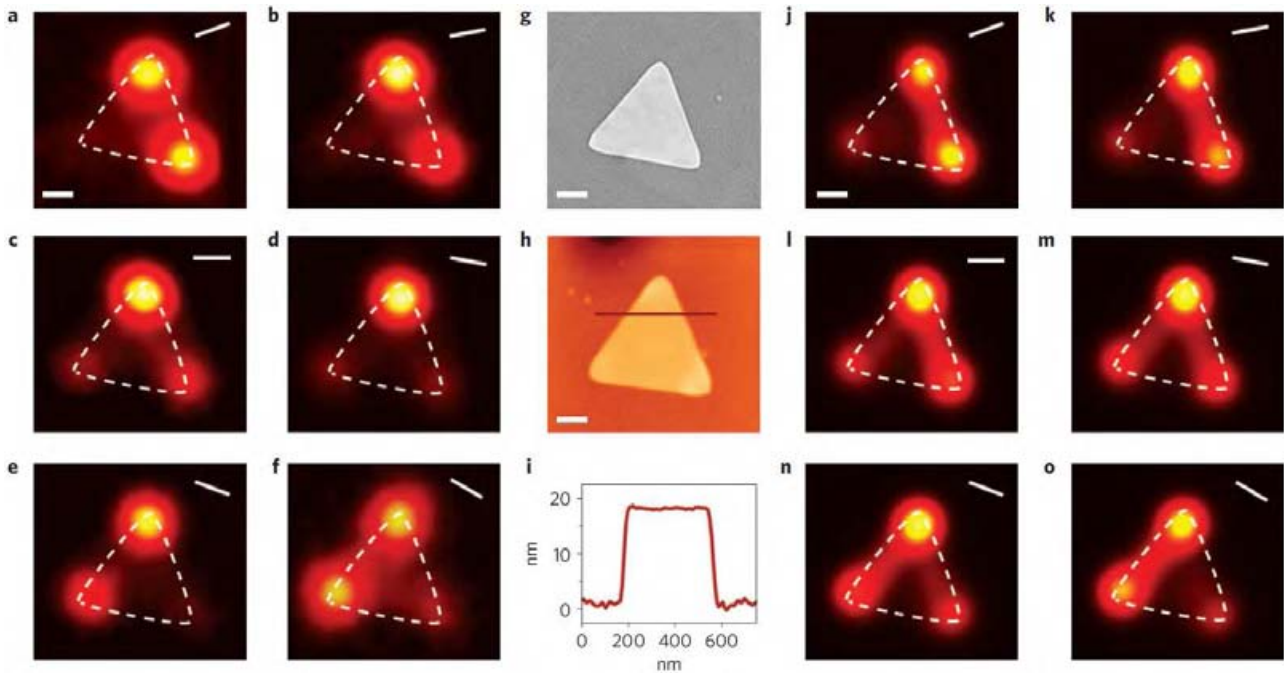


FIGURE III.13 – (a-f) Images TPL expérimentales d'un prisme sondé à 800 nm avec différentes polarisations, matérialisées par la fine barre blanche. (g-h) Image SEM et AFM de la structure. (i) Profil topographique au niveau de la barre noire sur la FIGURE (h). (j-o) Cartes TPL simulées correspondant aux images expérimentales. Barres d'échelle : 200 nm.

Les cartes TPL expérimentales III.13a-f révèlent un excellent confinement de l'énergie électromagnétique, avec une résolution légèrement meilleure que pour les bâtonnets. Le signal se localise aux trois extrémités du triangle avec des variations d'intensités en fonction de la direction de la polarisation incidente. La FIGURE III.13d par exemple, pour une polarisation parallèle à l'un des côtés du prisme, présente deux taches de faible et égale intensité le long de cette direction, tandis qu'un halo intense est visible à l'apex opposé. Cette figure modale est l'exact opposé de celle mesurée sur des prismes d'or de plus petite taille par microscopie PEEM (*Photo-Electron Emission Microscopy*) [161] ou SNOM [92]. En tournant la polarisation dans le sens horaire (III.13e) jusqu'à atteindre la bissectrice (III.13f), les sommets de part et d'autre de la bissectrice sont « allumés » avec la même intensité, tandis que le troisième sommet est « éteint ». Nous remarquons le même comportement lorsque la polarisation est tournée dans le sens anti-horaire depuis la configuration III.13d vers III.13a. Ainsi, lors d'une rotation complète de la polarisation incidente, chacun des trois sommets du triangle est successivement allumé. Au cours d'une telle rotation, le signal intégré recueilli lorsque le faisceau éclaire l'un des sommets montre une variation périodique comme pour le bâtonnet à la section précédente. Dans le cas du prisme, les points expérimentaux sont pareillement approchés par une variation de type $\cos^2(\theta)$ ou $\cos^4(\theta)$, ce qui pourrait être le signe qu'à la fois la TPL et la SHG contribuent au signal détecté [77].

Les cartes simulées reproduisent avec force détails le motif de trois sommets brillants et leurs intensités relatives, ainsi que les changements de cette distribution spatiale selon la polarisation incidente. L'accord est tel qu'il est possible de comparer les intensités d'une carte TPL à l'autre. Par exemple, le sommet sombre en III.13f est légèrement plus intense que celui de III.13a, ce qui est aussi visible sur les simulations (FIGURES III.13o et III.13j). Les cartes expérimentales et simulées indiquent que les motifs TPL sont laissés invariants par les opérations du groupe ponctuel C_{3v} . Ainsi, une carte TPL à une polarisation linéaire incidente donnée constitue une projection des modes plasmoniques supportés par la particule, qui se comporte comme un résonateur plasmonique bidimensionnel. Nous verrons au chapitre IV comment utiliser la TPL et le modèle que nous avons développé pour obtenir une image non projetée de ces modes. Par ailleurs, d'après le principe de P. CURIE [162], « lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits ». Dans notre cas, les éléments de symétrie de causes sont fixés par la polarisation du champ d'éclairage et par la forme de la particule. Ainsi, une modification de la géométrie de la structure peut impliquer un changement de la symétrie des modes plasmons qu'elle supporte et du champ électromagnétique local associé. Nous explorons cette piste au paragraphe suivant.

Modification de la morphologie et de la taille

Forme

Nous étudions l'effet sur la distribution d'intensité de cartes TPL d'un changement de géométrie depuis un prisme triangulaire régulier (III.14a) progressivement tronqué (III.14b) pour finalement considérer un hexagone régulier (III.14c). Les cartes TPL expérimentales correspondantes à ces structures (pour deux polarisations orthogonales) sont respectivement III.14d et g, III.14e et h, III.14f et i. Les FIGURES III.14d et g montrent la même tendance que précédemment et confirment les observations de la FIGURE III.13. Le prisme tronqué (III.14b) montre une redistribution de l'intensité TPL différente, de manière générale plus diffuse que pour les triangles pas ou très peu tronqués. Pour une polarisation verticale (III.14h), ce ne sont pas deux lobes mais un croissant s'étendant perpendiculairement à la polarisation qui est visible en bas de la particule. Ce croissant est le résultat de la fusion des deux lobes en (III.14g) du fait de la troncature des deux sommets correspondants. L'effet de ce changement de morphologie est encore plus marqué pour la polarisation horizontale, où l'on passe d'un signal de TPL provenant d'une région confinée de la particule (III.14d) à une luminescence provenant quasiment de tout l'objet (III.14e). Dans ce dernier cas, le large croissant observé s'explique comme une situation intermédiaire entre le triangle non tronqué (un seul sommet émet la luminescence) et l'hexagone (le signal de TPL provient des deux autres sommets). Notons que la fusion observée est causée par la résolution limitée de la TPL qui ne permet pas de discerner les sommets du prisme de 700 nm de côté. Malgré cet artefact lié à la résolution, les cartes simulées III.14k et n (avec une taille de faisceau légèrement inférieure à celle de l'expérience) confirment bien qu'il y a redistribution de l'intensité TPL suite à ce changement de forme. En particulier, la carte III.14n reproduit l'apparition du *spot* lumineux initialement éteint en haut de l'objet non-tronqué (III.14m), ainsi que le croissant lumineux. De même, la simulation reproduit, pour la polarisation horizontale, le signal délocalisé provenant de la périphérie de l'objet. Nous notons quelques différences avec les images expérimentales à cause de la direction de la polarisation légèrement différente. Ces observations montrent que les modes

plasmons supportés par un triangle tronqué différent de ceux d'un triangle parfait. Toutefois, les deux objets présentent la même symétrie C_{3v} qui se retrouve nécessairement dans leurs modes plasmons. Spectralement, ce remodelage des propriétés optiques par troncature des sommets d'un prisme a déjà été observé [163]. Lorsque le degré de troncature est tel que la structure devient hexagonale, sa symétrie est augmentée ; l'objet obéit alors aux règles de symétrie du groupe C_{6v} . Ce changement de symétrie se traduit par une légère modification des cartes TPL expérimentales. Pour une polarisation verticale (III.14i), nous voyons deux lobes dans le sens de la polarisation, soit le contraire de la FIGURE III.14g, ainsi que deux petits disques de plus faible intensité, réminiscent de cette même figure. Pour la polarisation horizontale (III.14f), nous observons de nouveau deux lobes dans la direction de polarisation. Les cartes simulées correspondantes permettent d'éclaircir ces observations. Le champ proche optique présente en réalité six zones intenses à chacun des sommets de l'hexagone qui témoignent de la symétrie C_{6v} . La polarisation verticale produit quatre régions intenses car seules deux paires de *spots* ont fusionné, alors qu'avec une polarisation horizontale, ils s'assemblent trois par trois pour former les croissants observés. En outre, nous remarquons que quelle que soit la forme de l'objet considéré, aucun signal n'est détecté en son centre.

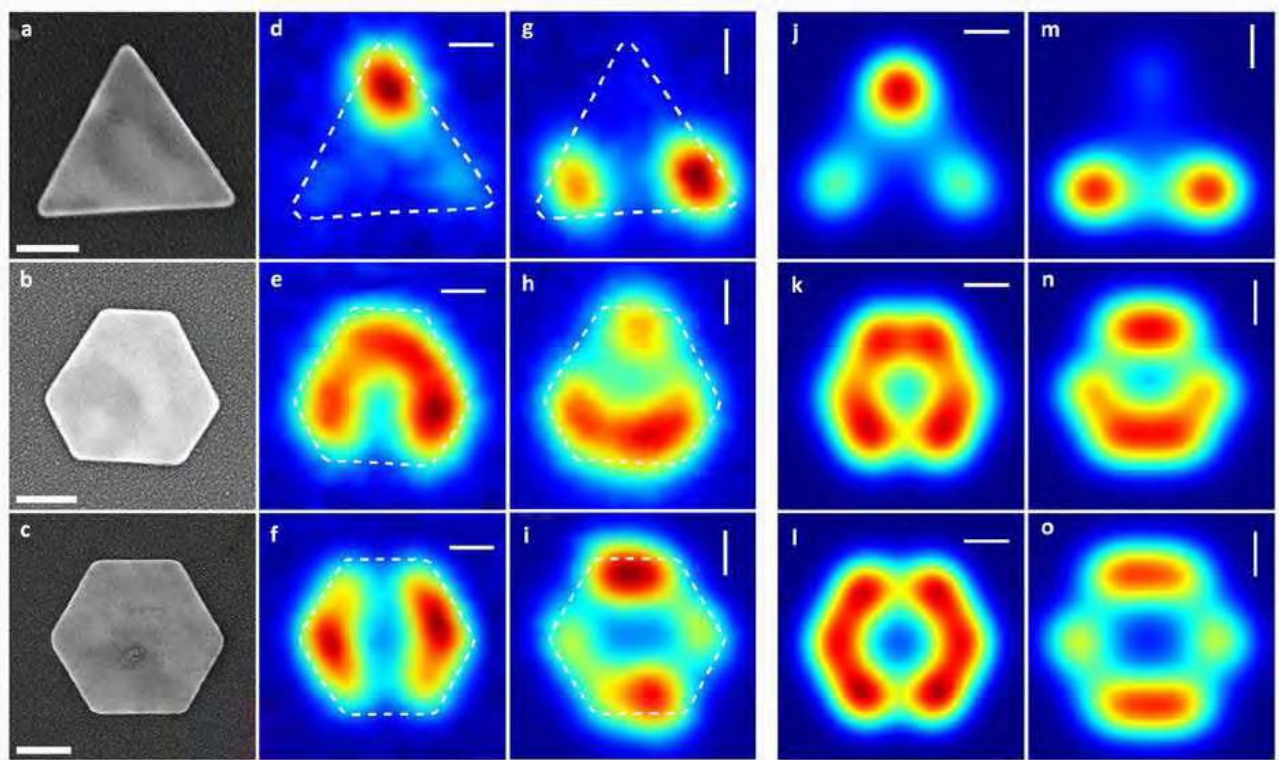


FIGURE III.14 – (a-c) Images SEM de prismes de différentes formes. (d-i) Images TPL expérimentales des objets pour une polarisation horizontale et verticale. (j-o) Cartes TPL simulées correspondantes. Longueur d'onde d'excitation : 700 nm. Barres d'échelle : 200 nm.

Ces résultats illustrent qu'un changement de forme de la particule induit une modification des cartes TPL, ce qui traduit un remodelage du champ proche optique et des modes plasmons à l'origine de celui-ci. Ainsi, nous acquérons peu à peu la certitude que les prismes se comportent comme des résonateurs plasmoniques bidimensionnels supportant différents modes plasmons, que la polarisation

linéaire incidente projette ces modes suivant une direction, et que la forme des objets conditionne les modes de résonance pouvant être excités à la périphérie de la particule. Maintenant, nous posons la question de savoir si une simple homothétie d'un prisme peut induire, elle aussi, un remodelage modal.

Taille

Les prismes synthétisés par la méthode décrite au chapitre II sont homogènes en taille. La plus grande variation est observée sur les hexagones, c'est pourquoi nous en étudions deux spécimens.

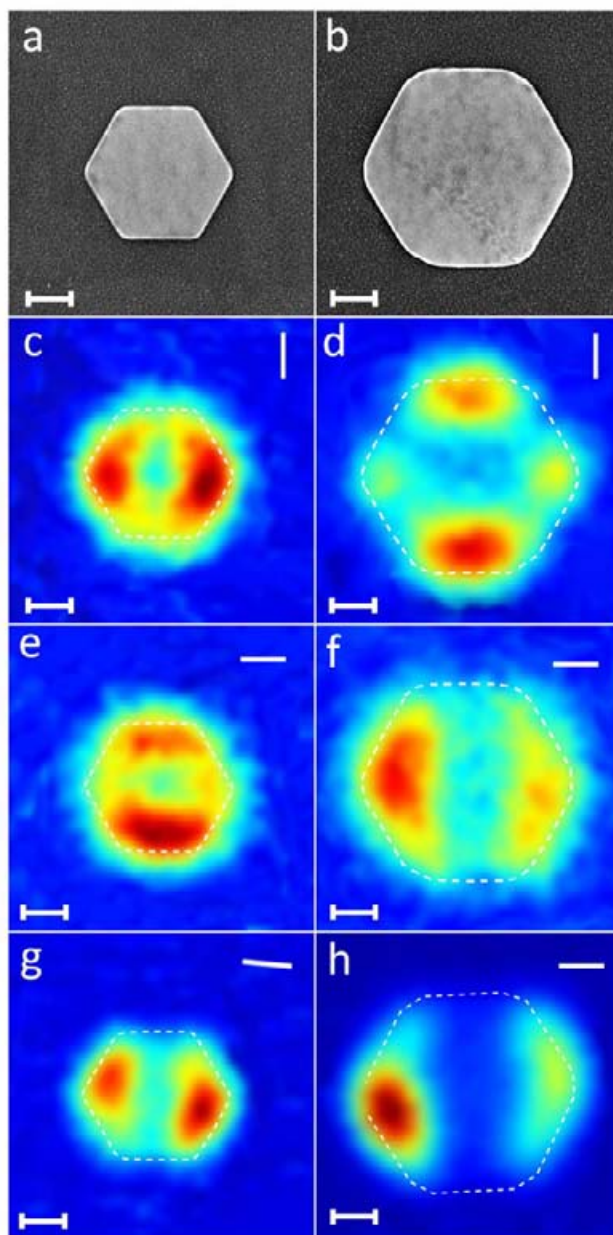


FIGURE III.15 – (a-b) Images SEM de deux prismes hexagonaux de tailles différentes. (c-f) Images TPL expérimentales des objets pour une polarisation verticale à 800 nm (c-d), horizontale à 800 nm (e-f), et horizontale à 700 nm (g-h). Barres d'échelle : 200 nm.

Ils ont quasiment la même forme, la seule différence notable est une légère troncature arrondie de l'hexagone III.15b. Le prisme III.15a mesure 320 nm de côté tandis que le III.15b environ 470 nm. Les images TPL obtenues à 800 nm avec une polarisation verticale sur le petit (III.15c) et le grand hexagone (III.15d) sont très différentes ; les zones de fortes intensité TPL sont orthogonales à la polarisation dans le cas du petit hexagone, et sont alignées avec elle dans le cas du grand. Il se produit la même chose avec une polarisation horizontale (FIGURES III.15e et III.15f). Nous constatons que deux prismes de même forme mais de tailles différentes sondés à la même fréquence optique produisent des distributions spatiales d'intensité du champ proche orthogonales. De plus, nous remarquons que le grand hexagone sondé à 800 nm par un faisceau polarisé horizontalement (III.15f) présente exactement les mêmes motifs TPL que l'hexagone de plus petite taille sondé à 700 nm avec la même polarisation (III.15g). Une comparaison des FIGURES III.14i et III.15d montre que cela se vérifie aussi pour une polarisation verticale. Nous en déduisons que le mode plasmon apparaissant à 700 nm dans le cas d'un hexagone d'environ 320 nm de côté se décale aux alentours de 800 nm lorsqu'il est supporté par un hexagone de 470 nm de côté. Cependant, pour une taille d'objet donnée, la redistribution de l'intensité TPL n'est pas toujours observée à deux longueurs d'onde différentes. En effet, les FIGURES III.15g et h, obtenues respectivement à 800 et 700 nm, sont identiques et démontrent que pour un hexagone de 470 nm, une diminution de 100 nm de la longueur d'onde d'excitation ne permet pas d'exciter efficacement un autre mode plasmon. Enfin, si nous comparons les images TPL à 700 et 800 nm des hexagones III.14c et III.15a de tailles et de formes identiques, nous constatons qu'elles diffèrent de la même façon que les prismes III.15a et III.15b étudiés à la même longueur d'onde. Il est intéressant de remarquer que ce glissement modal a déjà été entraperçu au chapitre II sur des prismes triangulaires grâce à la photomigration moléculaire (FIGURE 2.17). Nous avons alors repéré le même motif du champ proche optique, à 457 nm d'excitation sur un triangle de 550 nm de côté, et à 514 nm sur un triangle plus grand (700 nm de côté).

Tout indique que les prismes sont des résonateurs plasmoniques présentant différents modes plasmons qui se manifestent à certaines longueurs d'onde. Nous étudierons plus en détail au chapitre suivant cette répartition spectrale des modes supportés par les prismes colloïdaux.

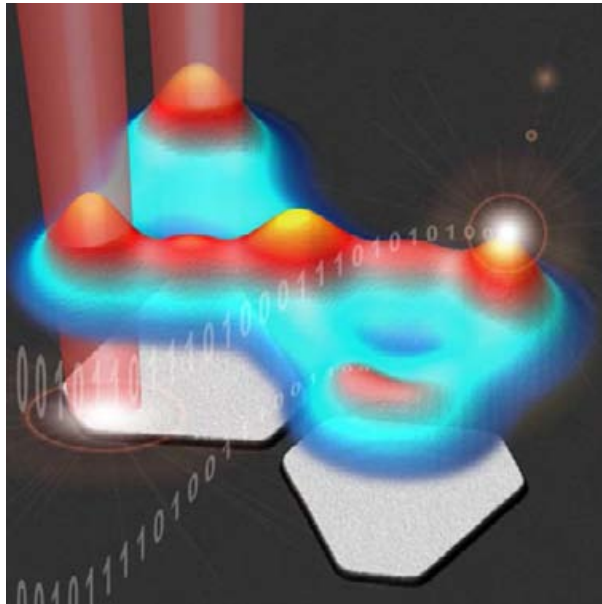
Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la luminescence à deux photons est une technique particulièrement intéressante pour sonder le champ électrique local produit dans diverses structures métalliques par les modes plasmons engendrés à leur surface. En particulier, la résolution de cette technique est excellente pour une méthode optique bridée par la limite de diffraction. Parallèlement, nous avons développé un formalisme fortement inspiré de la configuration expérimentale. En particulier, la prise en compte pour le calcul du champ local de la distribution gaussienne d'intensité de la sonde optique constitue une innovation majeure par rapport aux modèles précédents qui convoluent *a posteriori* la carte du champ local par une gaussienne. Ce modèle, basé sur la méthode des fonctions de Green, produit dans la majorité des situations des résultats très proches des images expérimentales et nous a permis de mieux comprendre la construction des motifs TPL observés. Nous utiliserons cette base de modélisation au chapitre suivant pour élaborer un nouveau formalisme permettant de calculer la densité d'états des plasmons de surface dans une structure métallique de forme arbitraire.

Pour des objets de très petites dimensions latérales comme les nano-bâtonnets, la TPL démontre le lien intime entre luminescence à deux photons et LSP. Elle illustre aussi le contrôle progressif de l'exaltation du champ électrique local dans un bâtonnet en ajustant la polarisation incidente. Avec des bâtonnets assemblés, la TPL montre des effets de couplage entre modes plasmons de surface. Par ailleurs, nous avons constaté une exaltation inattendue et pour le moment inexplicée provenant de bâtonnets se recouvrant partiellement et sondés perpendiculairement à leur axe de révolution. Avec des structures sub-longueur d'onde plus étendues, la TPL offre bien plus de détails, ce qui permet de confirmer le comportement modal des prismes. La polarisation opère une projection de ces LSP et offre ainsi un contrôle de la localisation du champ proche optique. Un changement de taille ou de forme de l'objet métallique redistribue spatialement les modes et la distribution du champ associée. Nous avons constaté que ce remodelage modal est aussi spectral. Nous approfondissons l'étude de ce phénomène dans le prochain chapitre.

Chapitre IV

Densité locale d'états plasmoniques



Introduction

La notion de densité d'états (*Density of States* – DOS) est utilisée dans de nombreux domaines de la physique pour quantifier le nombre d'états que des particules (électrons, photons...) ou des quasi-particules (trou d'électrons, phonons...) peuvent occuper à une énergie donnée dans un système. Par exemple, la densité d'états photoniques du vide $\rho_0(\omega) = \omega^2/\pi^2c^3$, pondérée par la distribution de Bose-Einstein, décrit la quantité d'énergie rayonnée par un corps noir en fonction de la fréquence du rayonnement. En physique du solide, la DOS décrit les différents états disponibles et interdits pour les électrons dans un matériau massif. Dans ce cas, c'est une grandeur globale définie par l'intégrale de la fonction spectrale du matériau sur la première zone de brillouin du cristal. Toutefois, il peut être utile de définir une densité locale d'états (*Local Density Of States* – LDOS) afin de tenir compte de variations spatiales de cette quantité, telles que l'augmentation de la DOS des électrons de la bande de conduction sp d'un cristal d'or au voisinage des points de symétrie L et X, évoquée au chapitre précédent. La notion de LDOS est indispensable lorsque l'on s'intéresse à un système nanométrique

comme par exemple le corral circulaire constitué d'atomes de fer adsorbés sur une surface de cuivre (111) qui fut fabriqué et caractérisé par M.F. CROMMIE *et al.* [164] à l'aide d'un microscope à effet tunnel basse température. La LDOS électronique cartographiée à l'intérieur du corral est formée de vaguelettes concentriques, illustrant le comportement collectif des électrons de la surface de cuivre dont le confinement par les atomes de fer engendre seulement certains modes propres, comme le prédit la mécanique quantique. L'analogie photonique de ce système a été proposée par G. COLAS DES FRANCS *et al.* [165], puis réalisé sous la forme de nanoparticules d'or disposées sur une surface diélectrique [166, 167, 168]. Grâce au microscope SNOM, il a été possible d'imager la topographie de cette LDOS dans le corral optique. Plus précisément, c'est la composante de la LDOS dans le plan du substrat (on parle ici de LDOS partielle ou projetée) qui est cartographiée et qui révèle le confinement du champ électrique autour des plots d'or ainsi que des ondes concentriques dans le corral optique engendrées par des effets collectifs, comparables aux ondulations observées dans le cas des électrons.

Dans ce chapitre, nous rappellerons tout d'abord la définition de la LDOS photonique. Ensuite, nous constaterons, sous certaines conditions d'illumination, la ressemblance d'une image TPL expérimentale et simulée avec une carte de LDOS. Nous démontrerons que l'intensité du signal TPL dépend d'une grandeur similaire à la LDOS photonique (qui est définie dans le milieu environnant la particule) mais relative aux états des plasmons dans le métal, et que nous appelons LDOS plasmonique. La contribution de la LDOS au signal de luminescence avait jusqu'alors été entraperçue [17], mais jamais explicitée formellement. Grâce à cette démarche inédite, nous développerons un outil de simulation permettant de calculer la distribution modale plasmonique de structures isolées et couplées de formes arbitraires. Cet outil numérique de calcul de LDOS plasmonique, associé à la technique expérimentale de TPL, ouvre la voie vers une ingénierie spatiale et spectrale des modes plasmoniques par structuration et couplage de particules métalliques. Nous explorerons cette voie avec une étude théorique sur un prisme triangulaire isolé dont nous modifierons la taille et la forme. Nous envisagerons aussi le couplage modal entre deux particules. Enfin, nous proposerons une application potentielle offerte par le contrôle des modes plasmons en présentant une expérience de pensée de porte logique modale plasmonique constituée de deux prismes tronqués mis en situation de couplage électromagnétique.

IV.1 De la TPL à la LDOS plasmonique

IV.1.1 LDOS photonique

Densité de modes électromagnétiques

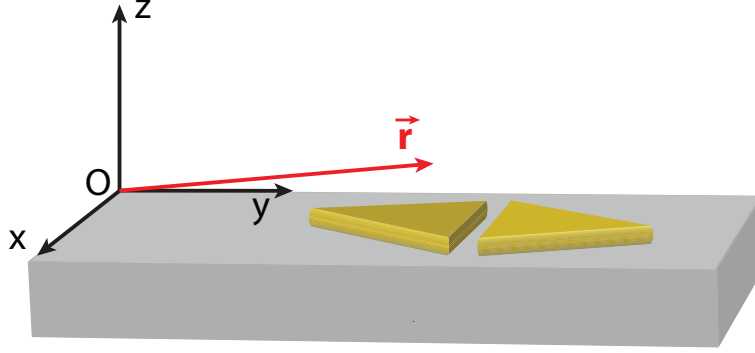


FIGURE IV.1 – Représentation schématique de deux prismes triangulaires sub-micrométriques déposés sur un substrat. Le vecteur \mathbf{r} décrit un point arbitraire d'observation.

Nous commençons par définir la densité de modes $\rho(\omega)$ du champ électromagnétique d'un système quelconque, tel que celui représenté à la FIGURE IV.1. Dans ce paragraphe, nous rappelons brièvement la théorie développée par G. COLAS DES FRANCS dans sa thèse [116]. Chacun des modes propres du champ électromagnétique supportés par ce système vérifie l'équation de Helmholtz qui découle des équations de Maxwell [169] :

$$-\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n)) + k_n^2 \mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n) = 0 \quad (\text{IV.1})$$

avec $k_n = \frac{\omega_n}{c}$ et $\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n)$ l'amplitude de Fourier du champ électrique associé au n-ième mode électromagnétique. Cette amplitude est normalisée :

$$\int |\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n)|^2 d\mathbf{r} = 1. \quad (\text{IV.2})$$

Le nombre $N(\omega)$ de valeurs propres ω_n inférieures à ω peut s'exprimer comme une somme de distributions de Heaviside $\theta(\omega - \omega_n)$:

$$N(\omega) = \sum_n \theta(\omega - \omega_n) \quad (\text{IV.3})$$

La densité de modes $\rho(\omega)$ se déduit en dérivant cette dernière expression par rapport à la pulsation ω . Au sens des distributions, la fonction de Heaviside est une primitive de la distribution de Dirac, d'où l'expression :

$$\rho(\omega) = \frac{dN(\omega)}{d\omega} = \sum_n \delta(\omega_n - \omega) \quad (\text{IV.4})$$

Afin de rendre compte des variations spatiales de la densité de modes électromagnétiques au voisinage des nanostructures, il est utile de définir une densité locale qui dépend du vecteur position \mathbf{r} .

Densité locale de modes

La densité locale de modes $\rho(\mathbf{r}, \omega)$ se déduit de la densité de modes en multipliant chacun des termes qui la composent par le module au carré du champ électrique associé [169] :

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \sum_n |\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n)|^2 \delta(\omega_n - \omega) \quad (\text{IV.5})$$

Ainsi, cette quantité décrit la probabilité de détecter, par unité de volume, l'intensité du champ électrique à la position \mathbf{r} associée à un photon d'énergie $\hbar\omega$. Désormais, nous appellerons cette grandeur densité locale d'états photoniques. Par ailleurs, nous remarquons d'après la définition (IV.5) et l'équation (IV.2), que LDOS photonique $\rho(\mathbf{r}, \omega)$ et DOS $\rho(\omega)$ sont reliées par l'équation suivante :

$$\rho(\omega) = \int \rho(\mathbf{r}, \omega) d\mathbf{r}. \quad (\text{IV.6})$$

Le spectre des modes électromagnétiques supportés par des systèmes ouverts tels que celui décrit par la FIGURE IV.1 est continu, si bien que la formule (IV.5) est difficilement exploitable. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser le lien entre la LDOS photonique et le propagateur complet \mathcal{S} associé au système que nous avons introduit dans les chapitres précédents.

Lien avec le propagateur du système

Pour obtenir cette relation, il faut tout d'abord établir la représentation spectrale du propagateur du système $\mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, c'est-à-dire son expression dans la base formée par les vecteurs $\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n)$. Pour cela, nous considérons l'équation suivante, similaire à (IV.1), vérifiée par $\mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$:

$$-\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)) + k^2 \mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -4\pi k^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{I}. \quad (\text{IV.7})$$

De plus, les amplitudes $\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n)$ correspondant aux différents modes propres vérifient la relation de fermeture

$$\sum_n \mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n) \mathcal{E}_n^*(\mathbf{r}', \omega_n) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{I}. \quad (\text{IV.8})$$

Ainsi, les équations (IV.1), (IV.7) et (IV.8) permettent d'écrire la représentation spectrale du propagateur du champ électrique associé au système complet

$$\mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -4\pi k^2 \sum_n \frac{\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n) \mathcal{E}_n^*(\mathbf{r}', \omega_n)}{k^2 - k_n^2}. \quad (\text{IV.9})$$

Grâce à cette représentation spectrale du propagateur, et en utilisant la relation

$$\delta(\omega - \omega_n) = \frac{2\omega}{c^2} \delta(k^2 - k_n^2), \quad (\text{IV.10})$$

nous pouvons réécrire (IV.5) sous la forme

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \sum_n \frac{2\omega}{c^2} |\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n)|^2 \delta(k^2 - k_n^2). \quad (\text{IV.11})$$

Or, la distribution de Dirac peut s'exprimer sous la forme d'une limite de plusieurs familles de fonctions, notamment

$$\delta(x) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \Im \left(\frac{1}{x + i\gamma} \right). \quad (\text{IV.12})$$

En appliquant cette définition à (IV.5), il vient

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{2\omega}{\pi c^2} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \Im \left(\sum_n \frac{|\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n)|^2}{k^2 - k_n^2 + i\gamma} \right) \quad (\text{IV.13})$$

En comparant l'expression (IV.9) en $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ avec (IV.13), nous obtenons finalement

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi^2\omega} \Im (\text{Tr} \mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)) \quad (\text{IV.14})$$

La formule (IV.14) est fondamentale, puisqu'elle permet de calculer la densité locale d'états photoniques en fonction de la fréquence et en tout point de l'espace autour des objets métalliques. Cette grandeur est précieuse car elle décrit quantitativement le spectre continu des différents modes électromagnétiques du système, indépendamment de la forme du champ excitateur.

La relation (IV.14) illustre le lien entre la LDOS et le propagateur associé à une structure métallique, qui est un tenseur dyadique contenant l'ensemble de la réponse électromagnétique de l'objet et permettant, par exemple, de décrire le champ rayonné par un dipôle placé à proximité de cette structure. L'influence d'un objet métallique sur l'émission de fluorescence d'une molécule placée au voisinage de l'objet a été exploitée pour imager la LDOS photonique au voisinage de structures plasmoniques. D'autres méthodes expérimentales peuvent aussi sonder la LDOS, comme par exemple la spectroscopie de perte d'énergie des électrons. En effet, il a été montré théoriquement que le signal de perte du faisceau d'électrons balayant le système plasmonique est lié à la LDOS projetée le long de la trajectoire de l'électron [18]. Une troisième méthode expérimentale de mesure de la LDOS est la microscopie de champ proche en mode illumination. Le champ engendré par la pointe d'un SNOM peut être assimilé à celui rayonné par un dipôle oscillant orienté dans le plan de l'échantillon, dont le rayonnement est perturbé par la proximité de la structure métallique. Sous cette hypothèse, il a été montré qu'une pointe SNOM polarisée circulairement conduit à une image de la LDOS partielle dans le plan de l'échantillon [168], définie par la relation :

$$\rho_{\parallel}(\mathbf{r}, \omega) = \rho_x(\mathbf{r}, \omega) + \rho_y(\mathbf{r}, \omega), \quad (\text{IV.15})$$

avec

$$\rho_{\alpha}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi^2\omega} \Im (\mathcal{S}_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)), \quad (\text{IV.16})$$

où α désigne les variables cartésiennes x , y ou z . La FIGURE IV.2 illustre la forte ressemblance entre la LDOS partielle dans le plan de l'échantillon et le signal mesuré avec un microscope SNOM. Les irrégularités dans l'image expérimentale sont dues aux imperfections de fabrication de l'échantillon.

Nous allons voir dans la suite de ce chapitre que les images de luminescence à deux photons reflètent, avec une certaine limitation liée à la diffraction, les variations spatiales de la densité locale des modes plasmons excités à la surface de la structure. Bien qu'étant de natures différentes, nous montrerons que cette densité d'états plasmoniques et la LDOS photonique au voisinage de la surface

de l'objet présentent des variations analogues.

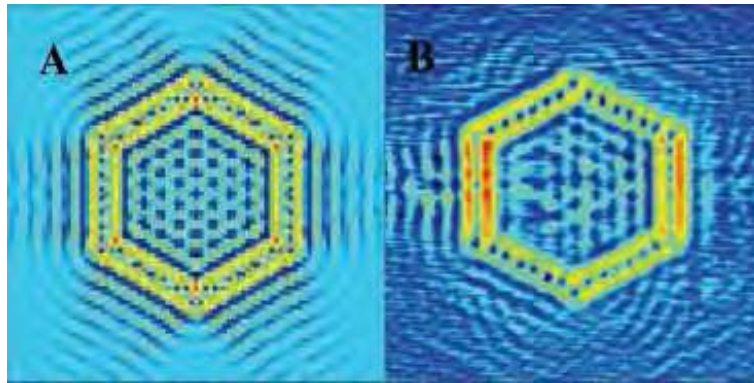


FIGURE IV.2 – Carte de LDOS partielle simulée (A) et image SNOM expérimentale (B) d'un corral hexagonal constitué de particules d'or, pour une longueur d'onde de 543 nm. Les images font $6 \mu\text{m}$ de côté. Adapté de la référence [168].

IV.1.2 Lien entre cartes TPL et LDOS plasmonique

Mise en évidence

Lors de l'étude de prismes d'or par luminescence à deux photons au chapitre précédent, les cartes TPL ont révélé le comportement modal des prismes (redistribution spatiale de l'intensité par un changement de taille, de forme ou de la longueur d'onde du faisceau incident). La direction de la polarisation linéaire du faisceau laser abaisse la symétrie des causes, ce qui explique que le motif TPL observé soit une projection de la distribution modale plasmonique. Pour tenter d'obtenir la figure modale complète d'un prisme triangulaire, nous avons polarisé circulairement la sonde de lumière dans le même esprit que l'expérience SNOM évoquée précédemment. La carte TPL obtenue est représentée FIGURE IV.3a.

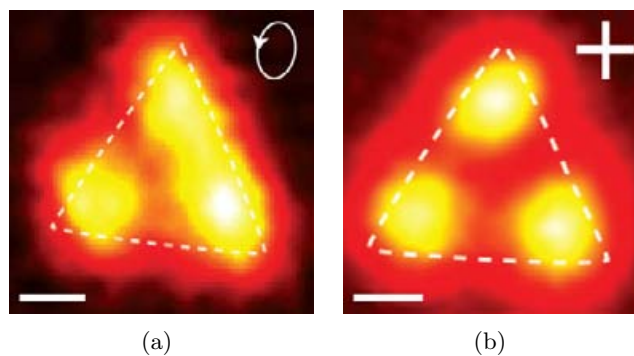


FIGURE IV.3 – (a) Image TPL expérimentale d'un prisme isolé balayé avec un faisceau polarisé de façon quasi-circulaire. (b) Carte TPL d'un autre prisme obtenue en sommant les signaux calculés pour deux polarisations linéaires perpendiculaires matérialisées par la croix blanche. Barres d'échelle 200 nm. Figure adaptée de la référence [170].

Pour des raisons techniques liées à la qualité du miroir dichroïque, le polarisation n'est pas parfaitement circulaire. Toutefois, nous remarquons que la carte TPL présente une distribution quasiment symétrique.

Pour confirmer cette observation, nous avons sommé les intensités de deux cartes mesurées avec des polarisations linéaires perpendiculaires. Sur l'image résultant de cette composition (FIGURE IV.3b), le motif de luminescence affiche la symétrie 3 de la structure. Cette image rappelle la cartographie du signal de perte de prismes d'argent de moins de 200 nm de côté effectuée par J. NELAYAH *et al.* [171] avec la méthode STEM-EELS SI. Avec une technique voisine d'imagerie du signal de perte, l'EFTEM, L. GU *et al.* [95] ont récemment obtenu des résultats similaires sur des prismes d'or de même taille que ceux que nous étudions. Sachant que le signal EELS est corrélé à la LDOS, la ressemblance de la carte TPL IV.3b avec des images EELS d'objets similaires est une première indication d'un lien entre LDOS et TPL.

Pour appuyer cette hypothèse, nous avons calculé numériquement la LDOS photonique dans un plan horizontal situé à 100 nm au-dessus de la surface d'un prisme triangulaire (FIGURE IV.4a) en vue de le comparer à l'image TPL IV.3b.

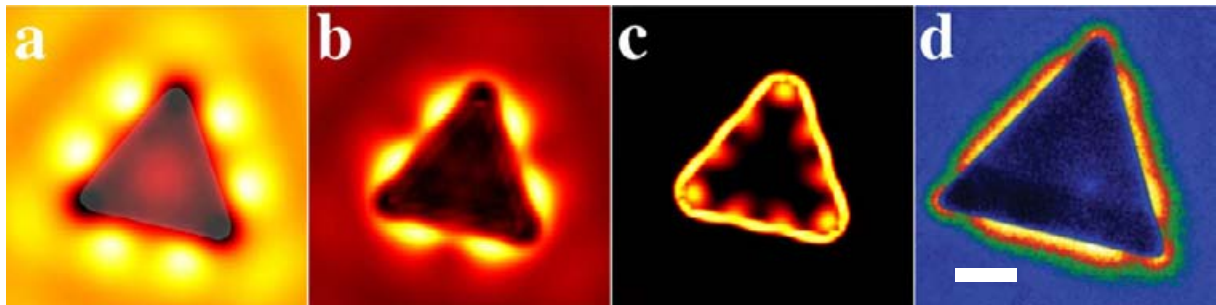


FIGURE IV.4 – Carte de LDOS photonique calculée à 100 nm (a), 50 nm (b) et 25 nm (c) de la surface d'un nano-prisme d'environ 600 nm de côté. LDOS calculée pour une longueur d'onde de 800 nm. L'image SEM de la structure modélisée pour ce calcul est superposée à la carte (a). Figures tirée du *supplementary information* de la référence [170]. (d) Carte EFTEM à 1.4 eV (885 nm) d'un nano-prisme d'or de taille comparable. Barre d'échelle 200 nm. Adapté de la référence [95].

Sur cette carte, les variations spatiales de la LDOS sont différentes de la distribution TPL de la FIGURE IV.3. En effet, le signal TPL est intense aux trois extrémités du prisme, alors que sur l'image IV.4a, la LDOS est très faible au-dessus du prisme, et plus particulièrement dans les angles. Notons que les lobes lumineux et les ondulations de la LDOS autour de la particule correspondent au premier état photonique radiatif. Cette discordance s'explique par la nature différente des quantités comparées : la LDOS photonique représente la densité d'états des photons dans tout l'espace environnant la particule, tandis que le signal de luminescence provient uniquement de la surface du métal. Nous avons donc calculé la LDOS photonique au plus près de cette surface, dans des plans situés à 50 et 25 nm de celle-ci (FIGURE IV.4b et c). A 50 nm au-dessus de la surface métallique, la LDOS photonique est circonscrite à la périphérie immédiate du triangle, et nous devinons un signal au-dessus de celui-ci. Au plus proche de la surface, à 25 nm, la LDOS des photons est très intense et confinée à l'immédiate périphérie du prisme. De plus, nous observons des modulations au-dessus de celui-ci. Le motif est constitué de 3 lobes brillants principaux situés aux extrémités du triangle, ainsi que deux lobes secondaires le long de chacun des côtés. Cette distribution est celle d'un mode évanescent puisque elle s'évanouit complètement au-delà de 50 nm de la surface du métal. A titre de comparaison une image EELS expérimentale d'un prisme légèrement plus grand enregistrée à une énergie un peu inférieure est présentée en FIGURE IV.4d. Cette

carte présente un signal le long des côtés du prisme en accord avec les cartes de LDOS photonique que nous avons simulées. L'épaisseur importante du prisme (70 nm) ne permet pas de mesurer la perte EELS à travers le prisme, mais nous remarquons néanmoins un signal EELS et donc une LDOS exaltée aux trois extrémités du triangle. En comparant une sous partie de la carte de LDOS simulée au plus près de la surface avec l'image TPL expérimentale IV.3b, nous constatons qu'elles sont ressemblantes, à l'exception des lobes secondaires. Nous pouvons supposer qu'un signal de TPL provient néanmoins de ces zones, mais que la résolution limitée de cette technique ne permet pas de les observer. Ces similitudes sont une indication sérieuse d'un lien entre TPL et LDOS.

Cette comparaison entre LDOS photonique et signal TPL a montré le lien étroit entre ces deux grandeurs. Toutefois, même en calculant la LDOS photonique au plus près de l'objet (FIGURE IV.4c), des différences entre LDOS et TPL demeurent. Sur la carte TPL, l'absence de lobes secondaires au-dessus du prisme le long de chacun des côtés peut s'expliquer par la résolution limitée de cette technique. Par contre, l'existence d'une LDOS intense à la périphérie du prisme que l'on ne retrouve pas en TPL est due à une différence essentielle entre ces deux grandeurs : la LDOS photonique est mesurable dans tout le milieu environnant l'objet, tandis que la TPL ne provient que du métal, et est plus spécifiquement liée à la LDOS des plasmons à la surface du métal. Au paragraphe suivant, nous démontrerons cette relation analytiquement, ce qui nous permettra de développer un outil de simulation adéquat pour calculer cette LDOS plasmonique.

Démonstration analytique

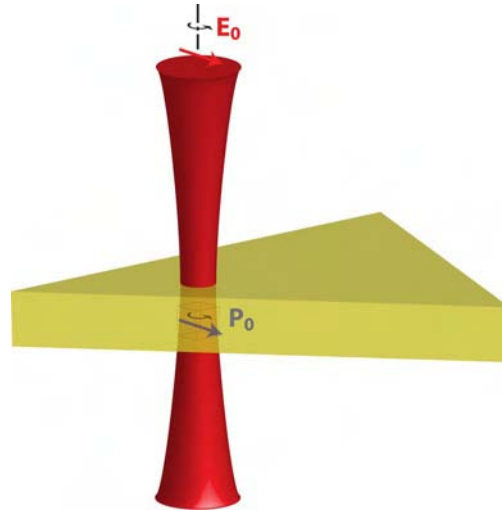


FIGURE IV.5 – Exemple de géométrie expérimentale dans laquelle un faisceau focalisé excite un prisme isolé. Le champ électrique incident \mathbf{E}_0 , polarisé circulairement, induit un dipôle oscillant \mathbf{P}_0 dans le métal. Cette figure a aussi été utilisée pour illustrer le *supplementary information* de la référence [170].

Nous considérons le système décrit par la FIGURE IV.5. Nous supposons que le champ gaussien \mathbf{E}_0 du faisceau laser polarisé circulairement induit dans la matière un dipôle \mathbf{P}_0 tournant à la même fréquence. La démonstration qui suit consiste à exprimer l'intensité rayonnée par ce dipôle de deux façons différentes, l'une faisant intervenir le champ local, et l'autre la LDOS dans le métal. Puis, nous réunissons ces deux expressions pour obtenir une relation entre ces deux quantités.

Nous commençons la démonstration en considérant l'expression de la quantité d'énergie rayonnée

durant un processus linéaire par une cellule élémentaire de volume $\delta\mathbf{r}$ située dans l'objet métallique (position repérée par le vecteur \mathbf{r}) soumis au champ électrique du faisceau incident positionné en \mathbf{R}_0

$$\mathcal{I}_{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) = A\chi^2(\omega_0)|\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)\delta\mathbf{r}|^2, \quad (\text{IV.17})$$

où A désigne une constante réelle, $\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)$ est le champ local induit dans le métal par le champ d'éclairage \mathbf{E}_0 , et $\chi(\omega_0)$ est la susceptibilité du métal dans le vide

$$\chi(\omega_0) = \frac{\varepsilon_m - 1}{4\pi}. \quad (\text{IV.18})$$

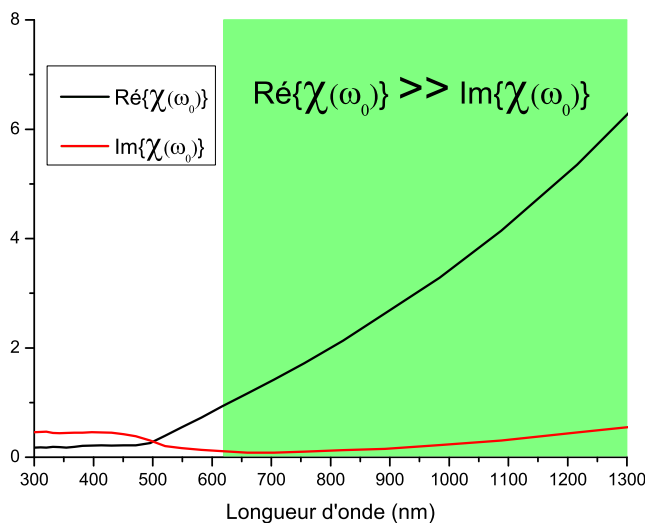


FIGURE IV.6 – Partie réelle et imaginaire de la susceptibilité de l'or dans l'air. La dissipation par effet Joule est négligeable à partir de 600 nm environ. Tracé d'après les données de [132].

L'expression (IV.17) est valide si le dipôle se trouve dans un milieu qui dissipe peu l'énergie électromagnétique, c'est-à-dire dont la partie imaginaire de la susceptibilité est négligeable vis-à-vis de sa partie réelle. C'est le cas de l'or dans le rouge et l'infrarouge, ce qui correspond à la gamme d'énergie d'excitation de notre dispositif de TPL. En effet, le tracé de l'expression (IV.18) en fonction de la longueur d'onde d'excitation (FIGURE IV.6) montre que l'or est un conducteur parfait depuis l'infrarouge jusqu'à environ 600 nm, puisque dans cette gamme, la partie imaginaire de la susceptibilité, qui représente la dissipation thermique, est très inférieure à la partie réelle.

Dans un second temps, nous récrivons l'équation (IV.17) sous une forme alternative en appliquant le théorème de Gauss dynamique au moment dipolaire oscillant $\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) = \chi(\omega_0)\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)\delta\mathbf{r}$. Pour cela, nous nous inspirons de la référence [168]. L'intensité rayonnée par le dipôle s'écrit

$$\mathcal{I}_{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) = - \left\langle \int_V \mathbf{J}(\mathbf{r}', t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' \right\rangle_t, \quad (\text{IV.19})$$

où $\langle \rangle_t$ désigne la moyenne temporelle sur une période d'oscillation, $\mathbf{J}(\mathbf{r}', t)$ la densité de courant associée au dipôle oscillant et $\mathbf{E}(\mathbf{r}', t)$ le champ électrique local. Nous remplaçons les expressions du courant induit et du champ local par leur transformées de Fourier $\mathbf{J}(\mathbf{r}', \omega)$ et $\mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega')$. L'équation

(IV.19) devient

$$\mathcal{I}_{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) = - \left\langle \int_V \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{J}(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega') e^{-i(\omega+\omega')t} d\mathbf{r}' d\omega d\omega' \right\rangle_t. \quad (\text{IV.20})$$

Un développement multipolaire au premier ordre de \mathbf{J} permet d'écrire

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}', \omega) = -i\omega \mathbf{P}_0(\mathbf{r}, \omega) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}). \quad (\text{IV.21})$$

où $\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, \omega)$ désigne la transformée de Fourier du dipôle. Rappelons que ce dernier est induit par le champ incident monochromatique et polarisé circulairement dans le plan xOy de l'échantillon. Il s'exprime donc sous la forme

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) = (P_0 \cos(\omega_0 t), P_0 \sin(\omega_0 t), 0). \quad (\text{IV.22})$$

Sa transformée de Fourier s'écrit

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, \omega) = P_{0x}(\omega) \mathbf{e}_x + P_{0y}(\omega) \mathbf{e}_y, \quad (\text{IV.23})$$

avec

$$\begin{aligned} P_{0x}(\omega) &= \frac{P_0}{2} \{ \delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0) \} \\ P_{0y}(\omega) &= \frac{P_0}{2i} \{ \delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0) \}. \end{aligned}$$

Nous introduisons le propagateur \mathcal{S} associé au système qui relie le champ local au dipôle par l'équation

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) = \mathcal{S}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{P}_0(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{IV.24})$$

Nous substituons les équations (IV.21), (IV.23) et (IV.24) dans (IV.20) pour obtenir

$$\mathcal{I}_{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) = i \left\langle \sum_{\alpha, \beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega P_{0\alpha}(\omega) P_{0\beta}(\omega') \mathcal{S}_{\alpha, \beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega') e^{-i(\omega+\omega')t} d\omega d\omega' \right\rangle_t, \quad (\text{IV.25})$$

avec $(\alpha, \beta) = x$ ou y . Après avoir effectué la moyenne temporelle, nous obtenons finalement

$$\mathcal{I}_{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) = \frac{\omega_0 P_0^2}{2} \Im \{ \mathcal{S}_{x,x}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0) + \mathcal{S}_{y,y}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0) \}, \quad (\text{IV.26})$$

car les termes croisés $\mathcal{S}_{x,y}$ et $\mathcal{S}_{y,x}$ sont opposés et s'annulent. Dans l'expression (IV.26), nous reconnaissons la LDOS partielle dans un plan parallèle à l'échantillon $\rho_{\parallel}(\mathbf{r}, \omega_0)$ définie par la relation (IV.15) et (IV.16). Ainsi,

$$\mathcal{I}_{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) = P_0^2 \pi^2 \omega_0^2 \rho_{\parallel}(\mathbf{r}, \omega_0). \quad (\text{IV.27})$$

En identifiant les équations (IV.17) et (IV.27), et comme $P_0^2 = \chi(\omega)^2 \delta \mathbf{r}^2 E_0^2$, nous obtenons l'expression suivante qui lie, en tout point de l'objet métallique, le champ local $\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)$, le champ incident

$\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)$, et la densité d'états plasmoniques partielle $\rho_{\parallel}(\mathbf{r}, \omega_0)$:

$$|\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)|^2 = \omega_0^2 \pi^2 A^{-1} |\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)|^2 \rho_{\parallel}(\mathbf{r}, \omega_0). \quad (\text{IV.28})$$

Cette équation montre de manière concise l'influence de la densité d'états électromagnétiques en un point \mathbf{r} du métal sur le champ local induit à cet endroit. En effet, il n'est pas possible d'induire un champ intense dans une région où la LDOS est faible, même en présence d'un champ incident important. L'équation (IV.28) permet de reformuler l'expression de l'intensité TPL avant discrétisation de la structure (cf. équation (III.41)) sous la forme

$$\mathcal{I}_{TPL}(\mathbf{R}_0, \omega_0) = \frac{16}{3} ck_0^4 \chi_{\perp}^2(\omega_0, \omega_0) \omega_0^4 \pi^4 A^{-2} \int_V |\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)|^4 \rho_{\parallel}^2(\mathbf{r}, \omega_0). \quad (\text{IV.29})$$

Cette dernière équation relie formellement l'intensité du signal TPL lorsque l'échantillon est balayé par un faisceau focalisé polarisé circulairement et la carte de densité locale d'états plasmoniques engendrée par la structure. Cette expression montre que la carte TPL est le résultat de la convolution du carré de la LDOS plasmonique par le profil Gaussien du faisceau incident.

Afin d'étudier plus en détail l'influence du confinement du champ d'éclairage sur la topologie des motifs TPL observés, nous avons, grâce à notre outil de simulation, réduit artificiellement la taille du faisceau. La FIGURE IV.7 représente une série de cartes TPL de la même structure que la FIGURE IV.4 calculées avec un champ incident polarisé circulairement de taille décroissante.

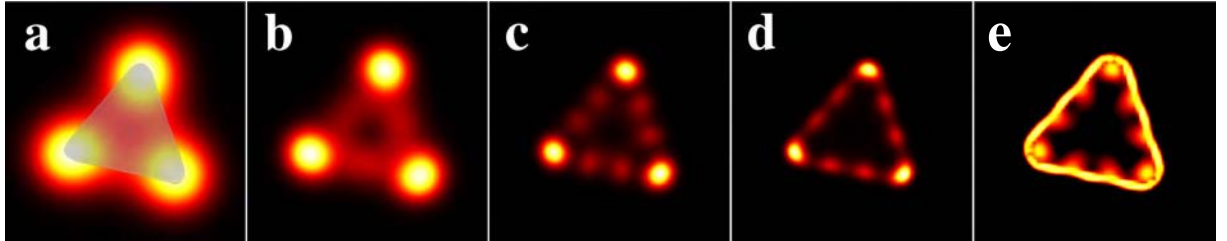


FIGURE IV.7 – Cartes TPL simulée d'un prisme isolé sur la surface. Un faisceau polarisé circulairement de longueur d'onde 800 nm et de section transverse (*beam waist*) décroissante balaye cet objet. (a) correspond à un diamètre de faisceau de 300 nm, (b) 200 nm, (c) 100 nm et (d) 50 nm. L'image SEM de la structure modélisée pour ce calcul est superposée à la carte (a). Ces figures sont extraites du *supplementary information* de la référence [170]. (e) Rappel de la carte de la LDOS photonique du même objet dans un plan placé 25 nm au-dessus de sa surface.

Avec un faisceau de 300 nm, nous observons une distribution identique à l'image expérimentale IV.3b avec trois lobes lumineux aux extrémités du prisme. Pour un *beam waist* de 200 nm de diamètre (FIGURE IV.7b), nous notons un signal le long des bords du prisme sans parvenir à discerner un motif particulier. Une sonde un peu plus réduite (100 nm, FIGURE IV.7c) révèle 2 maxima d'intensité le long de chaque côté du prisme. Une diamètre de 50 nm permet de s'affranchir un peu plus de la convolution du signal TPL par le faisceau de section circulaire. Ainsi, nous constatons que les trois zones de forte intensité TPL ne sont pas des disques mais suivent les contours de la structure. De plus, nous remarquons que le signal TPL provient essentiellement de la périphérie de l'objet. Enfin, nous rappelons la carte de la LDOS photonique calculée seulement 25 nm au-dessus du prisme

(FIGURE IV.7e) et remarquons qu'elle est très similaire à la carte de TPL IV.7d, à l'exception de la part dominante à la périphérie extérieure du prisme.

En réduisant artificiellement la sonde lumineuse grâce à notre outil numérique, nous avons montré que la cartographie du signal TPL est une mesure du carré de la LDOS partielle ρ_{\parallel} dans le métal convoluée par la dimension finie du faisceau. Dans le cas limite d'un faisceau ponctuel représenté par une distribution de dirac $|\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)|^4 = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)$, cette quantité, donnée par l'équation (IV.29), devient :

$$\mathcal{I}_{TPL}(\mathbf{R}_0, \omega_0) = \frac{16}{3}ck_0^4\chi_{\perp}^2(\omega_0, \omega_0)\omega_0^4\pi^4A^{-2}\rho_{\parallel}^2(\mathbf{R}_0, \omega_0) \propto \rho_{\parallel}^2(\mathbf{R}_0, \omega_0). \quad (\text{IV.30})$$

Ceci signifie que le signal TPL, pour une position \mathbf{R}_0 de la sonde ponctuelle, est directement proportionnel au carré de la LDOS plasmonique à cet endroit. Numériquement, il n'est pas possible de rendre le faisceau Gaussien infiniment petit, mais pour une taille finie très sub-longueur d'onde (50 nm), le calcul est tout à fait réalisable et donne une bonne représentation de la LDOS, comme l'illustre la FIGURE IV.7d. Par ailleurs, dans le cas d'un faisceau polarisé linéairement selon Ox ou Oy, nous obtenons une expression similaire faisant intervenir la LDOS partielle $\rho_x(\mathbf{R}_0, \omega_0)$ ou $\rho_y(\mathbf{R}_0, \omega_0)$:

$$\mathcal{I}_{TPL}^{\alpha}(\mathbf{R}_0, \omega_0) = \frac{16}{3}ck_0^4\chi_{\perp}^2(\omega_0, \omega_0)\omega_0^4\pi^4A^{-2}\rho_{\alpha}^2(\mathbf{R}_0, \omega_0), \quad (\text{IV.31})$$

avec $\alpha = x$ ou y .

Dans cette section, nous avons exprimé analytiquement le lien entre le signal de TPL et la LDOS. Cela nous a permis de développer un outil numérique donnant un accès unique à la LDOS dans le métal. Le code Fortran est techniquement très proche du programme précédemment développé pour le calcul de cartes TPL ; la seule différence réside dans l'utilisation d'un faisceau artificiellement réduit pour avoir une bonne résolution, et dans le calcul du module du champ local à la puissance 2, au lieu de la puissance 4. Grâce à cet outil, nous pouvons explorer théoriquement différents moyens de contrôler le comportement spatial et spectral de structures métalliques dicté par leur LDOS plasmonique.

IV.2 Ingénierie des modes plasmoniques

Dans cette section, nous explorons différentes voies de modelage de la réponse électromagnétique de nanoparticules métalliques. Dans cette optique, nous simulerons la répartition spectrale de la LDOS plasmonique dans une particule isolée. L'identification de différents modes plasmoniques dans ce spectre de LDOS nous permettra de calculer la distribution spatiale de ces modes. Cet outil de cartographie nous permettra d'étudier la redistribution modale induite par un changement de forme et de taille d'un objet unique ainsi que par le couplage à d'autres structures. Nous sommes plus particulièrement intéressés pas le transport et le traitement plasmonique de l'information, ce qui nous amènera à explorer le potentiel de ces structures à réaliser des fonctions logiques.

IV.2.1 Distribution modale d'un prisme isolé

Nous étudions dans un premier temps un prisme triangulaire seul de 690 nm de côté. Afin d'identifier les différents modes électromagnétiques supportés par cette structure, nous calculons le spectre de la LDOS plasmonique pour un faisceau positionné à l'une des pointes du triangle (FIGURE IV.8).

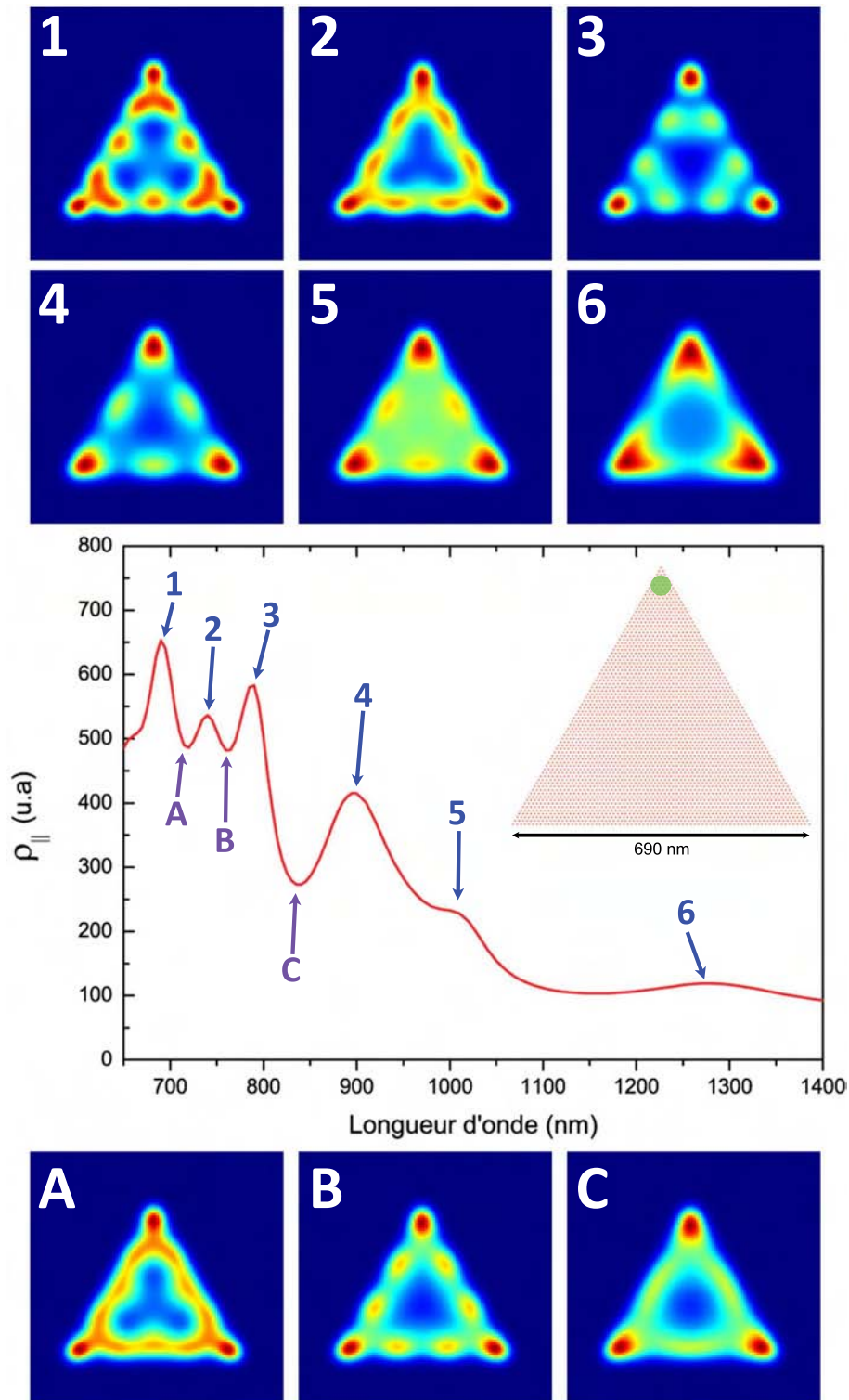


FIGURE IV.8 – Spectre de la LDOS plasmonique au niveau de l'extrémité d'un prisme triangulaire. Vignettes : Structure discrétisée (le disque vert représente la position et la taille du faisceau) et cartes de LDOS plasmonique aux longueurs d'ondes indiquées sur le spectre. Chaque carte est normalisée par sa valeur maximale.

Ce spectre comporte un grand nombre de pics, en particulier dans la fenêtre d'étude de notre banc de mesure TPL (700 nm-850 nm) qui comporte trois pics à environ 700, 740 et 790 nm. Les pics s'espacent à mesure que la longueur d'onde augmente, jusqu'à une faible surintensité aux alentours de 1300 nm. A ces énergies, il y a une recrudescence de la partie imaginaire de la permittivité de l'or et donc de la dissipation. De même, nous n'avons pas tracé le spectre en dessous de 650 nm car il chute très rapidement du fait des transitions interbande qui concurrencent l'excitation plasmonique. Pour chaque maximum, nous avons calculé la carte de la LDOS correspondante (cartes 1 à 6 de la FIGURE IV.8). Le premier pic à 690 nm correspond à un mode d'ordre élevé, comme l'indique la vignette 1 de la FIGURE IV.8. Le long de chacun des côtés, en plus des deux lobes situés à chacune des extrémités du prisme, nous remarquons trois lobes d'intensité plus faible. A 740 nm, la vignette 2 montre des motifs similaires mais avec seulement deux lobes intermédiaires. Étonnamment, la carte 3 (788 nm) présente elle aussi deux lobes le long des côtés. En comparant attentivement les images 1, 2 et 3, il semblerait que la carte 2 résulte de l'excitation simultanée des modes identifiés en 1 et 3. Si tel est le cas, cette observation montre qu'un pic du spectre n'est pas forcément associé à un mode de résonance bien défini. La vignette 4, correspondant à une longueur d'onde de 896 nm, présente seulement un lobe intermédiaire entre chacun des lobes principaux. De même que le pic 2, l'épaule en 5 est une situation intermédiaire entre la distribution modale en 4 et en 6. Cette dernière, cartographiée à une longueur d'onde de 1280 nm, correspond à un mode que l'on peut qualifier de dipolaire. A titre de comparaison, les auteurs de la référence [95] observent ce mode à une énergie de 0.6 eV, soit environ 2000 nm, mais pour un prisme plus grand de 100 nm environ (cf. figure 3a de cette référence). Les vignettes A, B et C ont été calculées au niveau des minimas locaux entre les pics. Elles correspondent à des situations peu favorables à l'excitation d'un mode particulier dans la structure, c'est pourquoi elle sont généralement peu intenses et moins contrastées. Nous disposons donc d'un outil permettant de repérer les positions spectrales des différents modes plasmons supportés par une particule de taille et de forme quelconques. Les cartes de LDOS plasmonique tracées à ces longueurs d'onde spécifiques renseignent sur l'ordre du mode et sa distribution spatiale.

IV.2.2 Modification de la taille et de la forme d'une particule isolée

Changement de taille

Dans cette section, nous comparons les cartes de LDOS plasmonique de prismes triangulaires de taille variable. Nous prenons pour point de départ, la carte de LDOS du triangle de 690 nm utilisé pour les calculs de la FIGURE IV.8. Nous choisissons de comparer les cartes à la longueur d'onde de 690 nm correspondant au pic le plus intense et le plus fin pour cet objet (FIGURE IV.8). Ainsi, ce mode devrait être particulièrement sensible à un changement de taille. En réduisant ou en augmentant la longueur des côtés du prisme 80 nm, correspondant respectivement aux cartes IV.9b et IV.9d, nous observons une distribution de LDOS diffuse, caractéristique d'une transition entre deux modes (FIGURES IV.8A, B et C). Pour des triangles dont la longueur des côtés est modulée de plus ou moins 120 nm (IV.9e et IV.9a), nous observons respectivement, comme attendu, 4 et 2 lobes secondaires le long des côtés des prismes au lieu des 3 lobes de la FIGURE IV.9c.

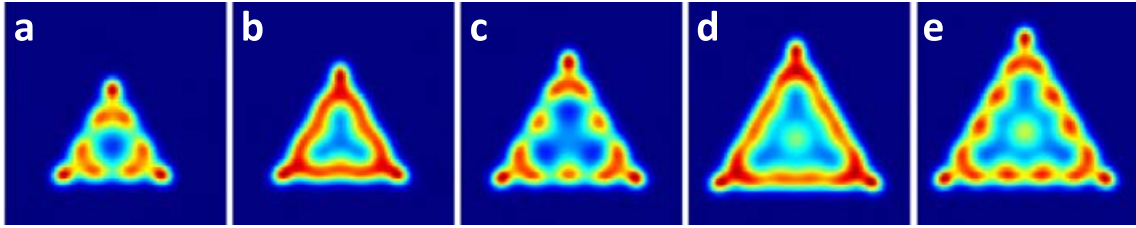


FIGURE IV.9 – Carte simulée à 690 nm de la LDOS plasmonique de triangles réguliers de taille croissante. La fenêtre de simulation fait $1 \mu\text{m}$ de côté.

Modification de la forme

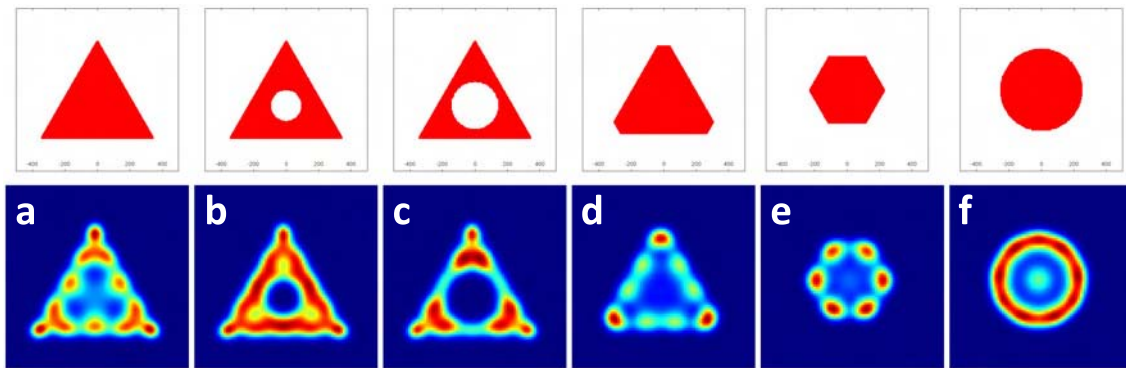


FIGURE IV.10 – Carte simulée à 690 nm de la LDOS plasmonique de prismes de formes différentes. La forme est indiquée au dessus de chaque carte. Taille de la fenêtre de simulation : $1 \mu\text{m}$

Toujours en prenant pour point de départ le prisme de 690 nm, nous commençons par étudier la modification de la figure modale induite par un retrait de matière au centre de l'objet. Malgré la faible densité locale plasmonique au centre de l'objet, nous remarquons que la distribution modale de l'objet est modifiée par cette transformation, notamment pour un trou de 150 nm de diamètre (FIGURE IV.10c). En effet, bien que la longueur du prisme soit identique en IV.10a et en IV.10c, le prisme troué ne présente pas les lobes secondaires centraux de la LDOS du prisme plein. Une autre modification envisageable est la troncation des sommets. Nous observons (FIGURE IV.10d) une modification de la distribution modale, caractérisée par deux lobes secondaires au lieu de trois. Une troncation encore plus marquée menant à l'hexagone supprime totalement ces lobes secondaires, et resymétrise le motif global en symétrie C_{6v} (FIGURE IV.10e). Notons par ailleurs que les cartes de LDOS simulées sur ces prismes de tronctures variées ressemblent aux images TPL simulées au chapitre 3, que nous retrouverions en augmentant la taille du faisceau et en élevant l'intensité au carré. Enfin, dans le cas d'un disque, la figure modale est très différente puisqu'elle présente une intensité uniforme sur tout le pourtour de l'objet (les zones de LDOS plus grande dans cette région sont dues à la discrétisation de la structure) ainsi qu'une LDOS non nulle au centre. Ce dernier motif rappelle exactement l'image de photomigration du disque colloïdal du chapitre 2 (FIGURE II.16) obtenue pour une longueur d'onde de 457 nm.

Dans ce paragraphe, nous avons montré qu'une modification de la taille et de la forme d'un objet individuel permet effectivement de contrôler la distribution spatiale de la LDOS à une énergie donnée. Étudions maintenant l'éventuel remodelage modal introduit par le couplage de deux particules.

IV.2.3 Redistribution modale par couplage

Dimère de prismes identiques

Notre idée est d'étudier l'éventuel remodelage de la LDOS des plasmons de surface induit par le couplage évanescent de deux prismes colloïdaux. Le fort degré de cristallinité de ces objets et la faible dissipation d'énergie qui en découle sont un atout considérable car les structures colloïdales produisent une distribution modale particulièrement nette qui devrait être sensible à la faible perturbation constituée par la présence d'un autre objet dans son voisinage immédiat. Pour cette étude, nous nous appuyons sur un dimère cartographié expérimentalement par TPL. Le dimère est constitué de deux prismes de taille et de forme quasiment identiques (longueur du plus long bord variant de 450 à 500 nm). Ils sont séparés par un *gap* d'environ 50 nm (FIGURE IV.11a). Nous présentons deux cartes TPL, pour une polarisation perpendiculaire à l'axe du dimère (IV.11b) ou parallèle à celui-ci (IV.11c). Dans ce dernier cas, nous avons simulé la carte TPL du dimère (IV.11d) et des deux prismes isolés (IV.11e et IV.11f). La carte (IV.11g) résulte de la somme de ces deux images, et représente la carte TPL que nous obtiendrions si les prismes n'interagissaient pas.

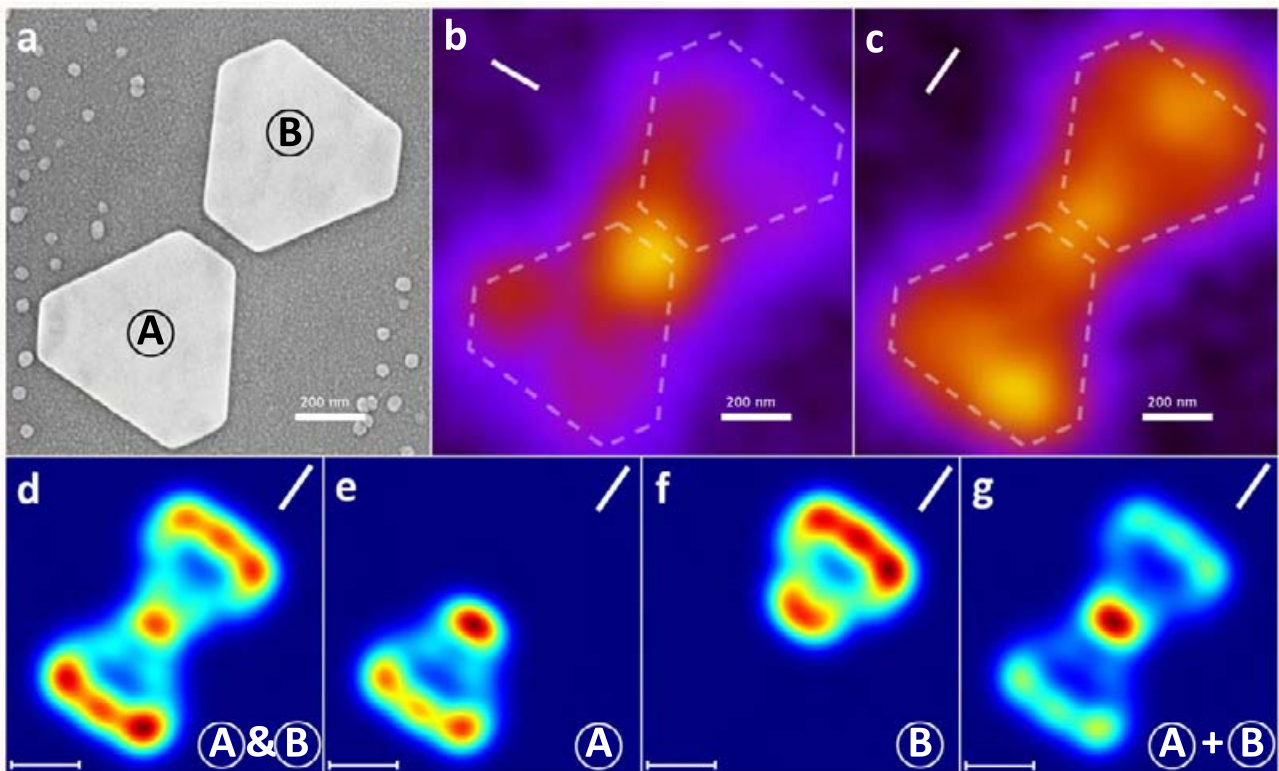


FIGURE IV.11 – (a) Image SEM d'un assemblage de deux prismes triangulaires tronqués. (b-c) Cartes TPL expérimentales de la structure à 800 nm. (d) Carte TPL de l'ensemble du dimère. (e-f) Cartes TPL des prismes individuels. (g) Somme des cartes (e) et (f). La direction de la polarisation est indiquée par le trait blanc. Adapté de la référence [170].

Lorsque la polarisation incidente est perpendiculaire à l'axe du dimère (FIGURE IV.11c), le signal de luminescence est essentiellement localisé au niveau du gap entre les deux prismes. Ce comportement ne s'éloigne pas trop de celui des prismes considérés individuellement qui, dans cette orientation, pro-

duiraient une carte TPL assez similaire à 800 nm d'excitation (voir par exemple la FIGURE 3.13d du chapitre III). Pour une polarisation le long de l'axe du dimère par contre (FIGURE IV.11c), le résultat est assez différent de celui produit par des prismes individuels. En effet, le signal TPL est délocalisé sur l'ensemble de la structure, ce qui permet de supposer qu'il est la manifestation d'un couplage plasmonique entre les deux objets. Cette hypothèse est confirmée par la carte IV.11g issue de la somme des cartes TPL des prismes individuels qui ne reproduit pas la carte expérimentale IV.11c du dimère. Par contre, la simulation IV.11d, calculée en considérant la structure couplée dans son ensemble, en retranscrit les principaux motifs. Cette comparaison indique que la proximité des prismes est à l'origine d'une refonte de la distribution bidimensionnelle des modes plasmoniques supportés par les objets à une énergie donnée.

Couplage inefficace

Avant de proposer une application possible de ce remodelage modal par couplage, nous étudions un couple de prismes proches ne montrant aucun couplage. Nous présentons en FIGURE IV.12 une série de 3 images TPL d'un couple de prismes. En nous basant sur l'explication, donnée au chapitre III, de la rotation du motif TPL d'un prisme seul sous l'effet de la polarisation, nous avons représenté sous les images TPL les motifs attendus si les prismes avaient été isolés.

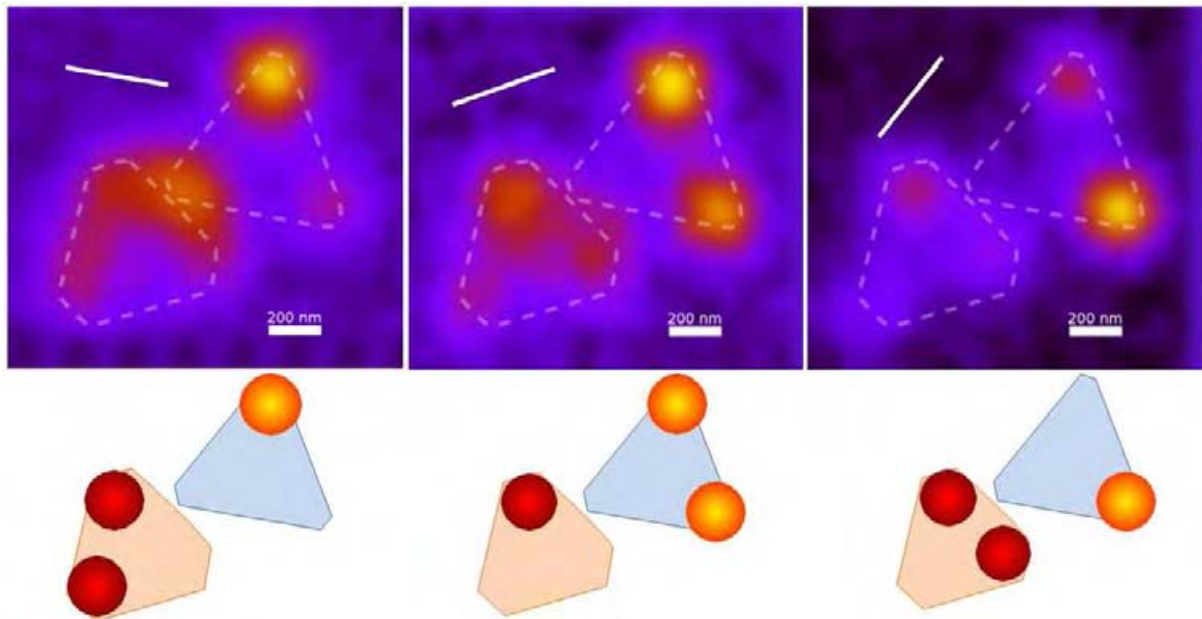


FIGURE IV.12 – Série de trois images TPL de deux prismes très proches l'un de l'autre. La polarisation incidente est indiquée par la barre blanche dans la partie supérieure gauche des images. Le dessin en dessous de chaque image représente, pour la polarisation correspondante, le motif TPL attendu sur chacun des deux prismes s'ils étaient isolés.

Hormis quelques variations dans les intensités relatives des lobes, la distribution mesurée du signal TPL concorde avec les prédictions sur prismes isolés. Ceci indique que le dimère ne présente pas, à l'énergie considérée du faisceau incident, de redistribution modale plasmonique majeure par effet de couplage. Dans le cas présent, l'absence d'interaction entre les deux prismes peut s'expliquer par

l'orientation *a priori* défavorable des faces des triangles, et ce, malgré la plus faible distance séparant ceux-ci en comparaison du dimère couplé étudié précédemment. Une seconde raison possible est leur écart de taille ainsi que leurs morphologies légèrement différentes. En effet, nous avons vu précédemment que ces deux paramètres modifient la distribution en énergie des modes plasmons, et que la distribution de ces modes est très dense dans la fenêtre d'étude TPL (700 nm-850 nm). Ce décalage fréquentiel est ici à l'origine du non recouvrement spectral des modes plasmons de surface supportés par chacun de ces prismes.

En résumé, l'étude d'une paire de particules ne présentant pas de redistribution modale par effet de couplage montre que cette redistribution n'est pas systématique, et ne se manifeste qu'en présence de deux objets compatibles spectralement, proches l'un de l'autre et dans une orientation relative favorable. Cela souligne aussi l'intérêt de maîtriser la réponse modale d'objets individuels pour pouvoir ensuite les assembler précisément. Bien que ces deux points demandent encore des progrès technologiques, nous nous basons sur des simulations de carte TPL du dimère couplé précédemment étudié afin de proposer un nouveau concept de porte logique plasmonique modale.

IV.2.4 Porte logique plasmonique modale

Par une expérience de pensée, nous proposons d'exploiter la distribution modale du dimère de la FIGURE IV.11a pour réaliser une fonction logique binaire. Plutôt que de considérer la figure modale de la structure dans son ensemble (FIGURE IV.13a), nous suggérons d'utiliser différentes projections de la LDOS plasmonique grâce à la polarisation incidente afin de générer de fortes modulations de l'intensité du signal de luminescence en différents endroits de la structure (FIGURE IV.13b-d). En particulier, les cartes TPL pour une polarisation de 5 degrés (IV.13b) ou 85 degrés (IV.13d) sont très contrastées, et montrent notamment une réponse très intense dans les zones I_1 , I_2 , O_1 et O_2 repérées sur l'image IV.13d.

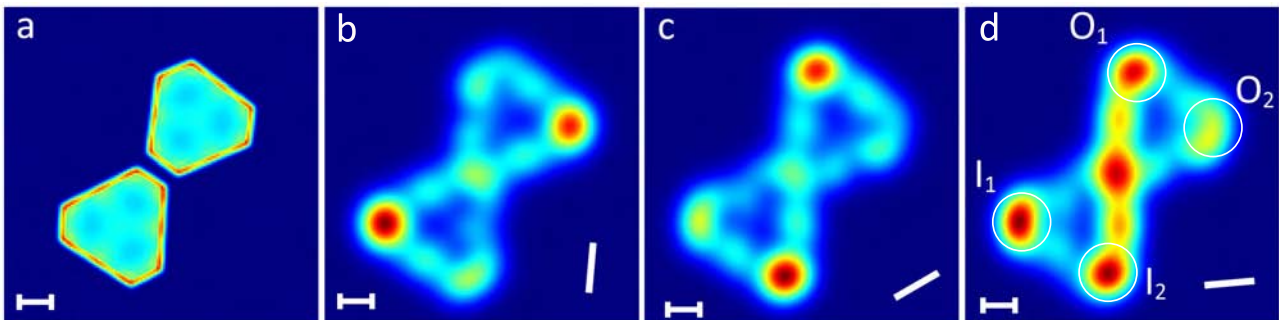


FIGURE IV.13 – (a) Carte simulée de la LDOS plasmonique du dimère de prismes à 800 nm. (b-d) Cartes TPL simulées à la même longueur d'onde pour différentes polarisations du faisceau incident, matérialisées par la barre blanche dans le coin inférieur droit. La FIGURE (d) schématise le principe de la porte logique dont les deux entrées et les deux sorties sont respectivement I_1, I_2 et O_1, O_2 . Barres d'échelle : 200 nm. Adapté de la référence [170].

Nous envisageons d'exploiter ce contraste de la LDOS en éclairant les zones I_1 et I_2 et en détectant le signal de luminescence en O_1 et O_2 . Pour cela, nous émettons l'hypothèse que le signal TPL enregistré en balayant le faisceau exciteur sur la structure est identique à celui recueilli en focalisant le

faisceau dans une région de forte intensité et en balayant la détection du signal ailleurs sur la structure. Dans ces conditions, I_1 et I_2 peuvent être pensées comme des zones d'excitation donnant un motif TPL intense à la condition que le signal TPL soit lui même intense dans ces zones à la polarisation considérée. Dans tout le motif, seul le signal des régions O_1 et O_2 est exploité par la suite. L'expérience de pensée consiste donc à focaliser deux faisceaux laser de puissance et de longueur d'onde identiques sur chacune des entrées I_1 et I_2 en ajustant indépendamment leur polarisation. Pour éviter un problème de superposition lié à l'excitation simultanée de deux oscillations, ces deux faisceaux laser excitent alternativement les deux entrées. Le signal collecté en O_1 et O_2 est par contre intégré sur toute la durée de l'excitation des deux entrées. Ainsi, les intensités intégrées en sortie sont le résultat de la combinaison des cartes FIGURE IV.13b et FIGURE IV.13d en fonction de la polarisation en entrée. Les différentes possibilités sont représentées en FIGURE IV.14.

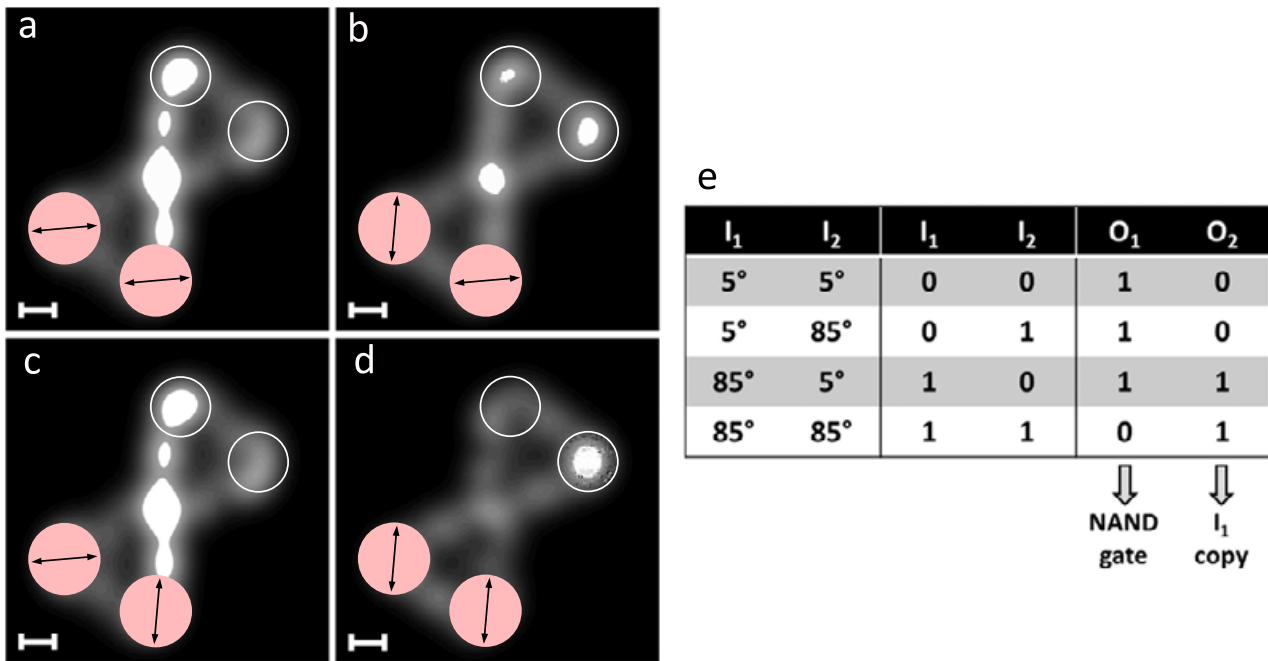


FIGURE IV.14 – (a) Carte simulée d'intensité TPL résultant de la somme de la carte TPL pour une polarisation incidente de 5 degrés (IV.13d) pondérée par sa valeur maximale en I_1 et de cette même carte pondérée par sa valeur maximale en I_2 . Les régions de l'image où l'intensité est supérieure à un certain seuil sont colorées en blanc et correspondent à la valeur binaire 1. (b-d) Cartes construites selon le même principe et seuillées à la même valeur. (b) Polarisation de 85 degrés en I_1 et 5 degrés en I_2 . (c) 5 degrés en I_1 , 85 degrés en I_2 . (d) 85 degrés en I_1 et I_2 . (e) Table de vérité de la porte logique. Barres d'échelle : 200 nm. Adapté de la référence [170].

Considérons par exemple la FIGURE IV.14b. Pour arriver à ce résultat, nous avons additionné la carte TPL de polarisation 85 degrés (FIGURE IV.13b) pondérée par l'intensité maximale dans la région de l'entrée 1, avec la carte TPL de polarisation 5 degrés (FIGURE IV.13d) pondérée par l'intensité maximale en I_2 . Sur l'image qui résulte de cette opération, les pixels dont la valeur est supérieure à un certain seuil sont saturés, ce seuil étant identique pour les quatre cartes. De la même façon, les 3 autres cartes correspondant aux combinaisons restantes de polarisation 5 degrés ou 85 degrés en I_1 et I_2 sont construites. En sortie, l'intensité collectée correspond à une valeur binaire 1 si elle est

supérieure au seuil, zéro sinon. L'ensemble des configurations permet de codifier la table de vérité IV.14e de la porte logique. Nous associons à une polarisation de 5 degrés en entrée la valeur binaire 0 et à une polarisation de 85 degrés la valeur 1. Avec cette convention, la sortie O_1 réalise une fonction NON-ET de I_1 et I_2 , tandis que la sortie O_2 est une copie de I_1 . La fonction NON-ET (*NAND* en anglais) est une opération fondamentale en calcul booléen, car à partir d'une combinaison de celle-ci, toutes les autres opérations élémentaires (NON, ET, OU, OU exclusif) peuvent être reconstituées. Dans le cadre d'une intégration à plus grande échelle d'un réseau de portes logiques, la fonction copie de I_1 permet de rediriger cette entrée vers une autre fonction logique.

Une démonstration expérimentale permettrait de confirmer si ce concept est réalisable et fonctionne effectivement en pratique. Un moyen de vérifier cela serait par exemple de placer l'échantillon sur une table de positionnement piézoélectrique en sandwich entre deux objectifs (comme le dispositif expérimental de l'ICFO, voir par exemple la référence [155]). Un objectif serait utilisé pour l'excitation et l'autre pour la détection. Le réglage de la position de l'objectif d'illumination se ferait en déplaçant l'échantillon avec la table piezo, tandis que la position de l'objectif de détection devrait être ajustable indépendamment afin de collecter le signal de la sortie 1 ou 2. Avec ce dispositif, nous pourrions tenter de retrouver expérimentalement la table de vérité IV.14e. L'intégration en architecture bidimensionnelle d'un tel dispositif se heurterait à plusieurs verrous technologiques nécessitant des avancées dans le domaine du contrôle de la morphologie, de l'auto-assemblage, et de l'immobilisation localisée sur substrat de particules colloïdales. Concernant la miniaturisation du dispositif de focalisation, des microlentilles pourraient être utilisées. Différentes réalisations expérimentales ont déjà été proposées [172, 173]. Enfin, le travail d'ingénierie des modes plasmons doit être poursuivi. Nous avons étudié, dans un cas particulier, l'effet du couplage plasmon entre particules sur la redistribution spatiale de la LDOS plasmonique au sein du dimère. Une étude plus systématique de différentes géométries (orientation et distance entre particules, dimères asymétriques, trimères...) est à faire. De plus, il reste à étudier l'effet du couplage sur la répartition spectrale des modes. En particulier, des modes collectifs, purement issus du couplage, apparaissent-ils ? Nous continuons de travailler sur ces thématiques au sein de notre équipe.

Conclusion

Après avoir rappelé la notion de densité d'état de photons, puis les variations locales de cette grandeur dans l'espace, nous avons établi le cadre nécessaire pour définir la LDOS des plasmons de surface supportés par les prismes que nous avons étudiés par microscopie TPL au chapitre III. La symétrie des motifs TPL, observée pour une polarisation circulaire de la sonde laser, nous a amenés à supposer que ce signal de luminescence est lié à la LDOS, sans avoir forcément la résolution suffisante pour en observer toutes les variations. Nous avons démontré formellement cette hypothèse en établissant la relation entre l'intensité du signal TPL induit par un faisceau lumineux polarisé circulairement et le carré de la LDOS dans le métal. Grâce à un algorithme similaire à celui utilisé pour la simulation de cartes TPL, nous avons réduit artificiellement la taille de la sonde lumineuse afin de mettre en évidence des motifs de dimensions inférieures à la résolution du dispositif expérimental. Les multiples modulations d'intensité de la LDOS confirment que les modes sondés par cette technique sont des

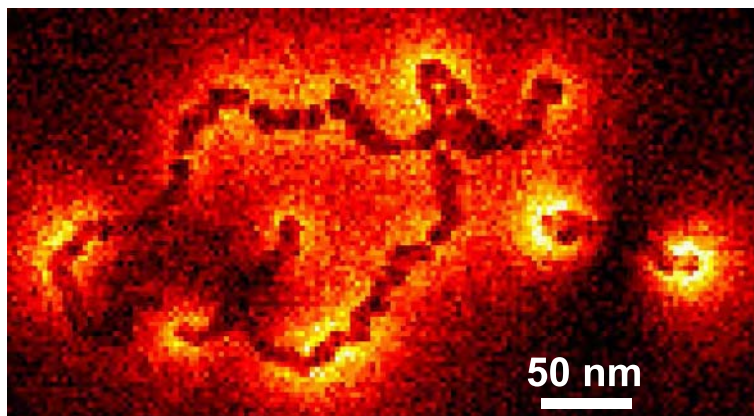
harmoniques d'ordre élevé et que les prismes cristallins se comportent comme des résonateurs plasmoniques. Une comparaison entre la LDOS plasmonique dans un prisme triangulaire et la densité locale d'états photonique au plus près de la surface de métal a mis en évidence un comportement similaire de ces deux grandeurs malgré leur nature différente.

Nous disposons de deux outils, l'un expérimental et l'autre numérique, pour évaluer la densité d'états plasmoniques dans une structure métallique quelconque. En particulier, nous avons simulé dans un premier temps la distribution spectrale et spatiale des différents modes plasmons entretenus dans un prisme triangulaire. Pour aller plus loin, nous avons voulu explorer différents moyen de façonner les modes électromagnétiques supportés par ces cavités. En modifiant la forme et la taille d'un prisme, un premier levier de contrôle sur la LDOS plasmonique a été étudié. Puis, le rôle du couplage plasmonique a été entrevu à travers une mesure expérimentale de TPL d'un dimère de prismes triangulaires tronqués. Nous avons poussé l'exploration grâce au formalisme, ce qui nous a permis de proposer un nouveau concept de porte logique plasmonique modale. Cette approche est complémentaire de la création de fonction logique plasmonique par interférences récemment proposée et réalisée expérimentalement dans la littérature [174, 175].

Dans le chapitre suivant, nous nous intéressons à des chapelets de sphères d'une dizaine de nanomètres de diamètre chacune, et séparées d'environ 1 nm. Du fait de cette proximité, on s'attend à ce que la réponse modale de ces objets soit gouvernée, au moins à certaines énergies, par le couplage plasmon entre particules. Étant donnée la taille extrêmement réduite de ces objets, nous utilisons pour cette étude une technique offrant une excellente résolution spectrale et spatiale, la spectroscopie des pertes d'énergies des électrons.

Chapitre V

Étude de chaînes de nanoparticules d'or par spectroscopie de perte d'énergie des électrons



Introduction

La miniaturisation de dispositifs optiques représente une des applications les plus prometteuses de la plasmonique [176, 177]. Les techniques de fabrication *top-down* ont permis de réaliser des architectures à base de guides d'onde métalliques capables de confiner l'énergie électromagnétique en-deçà de la limite de diffraction et d'acheminer cette énergie sur plusieurs micromètres [8]. La chimie colloïdale peut apporter certaines améliorations pour la fabrication de ces nanodispositifs, en particulier une dissipation considérablement réduite et des contours mieux définis, car les structures produites sont constituées de quelques cristaux, voire monocristallines. De plus, plusieurs voies d'auto-assemblage de ces objets colloïdaux ont été récemment explorées afin de réaliser des architectures 1D, 2D et 3D. Par exemple, S. LIN *et al.* ont élaboré des réseaux branchés de chaînes linéaires constituées de nanoparticules d'or d'une dizaine de nanomètres de diamètre et séparées par un *gap* d'environ 1 nm [58]. Les auteurs ont par ailleurs mesuré le spectre d'extinction expérimental et calculé le spectre théorique de ces objets en solution, mettant ainsi en évidence un mode d'oscillation plasmon collectif. Une étude

théorique d'imagerie PSTM [178] de telles structures déposées sur un substrat diélectrique et excitées à la longueur d'onde correspondant au mode collectif a montré que le champ électrique se localise au voisinage de certaines portions des chaînes. De plus, ce travail de simulation a mis en évidence la possibilité de contrôler les zones où le champ est confiné par un choix adéquat de la polarisation de la lumière incidente. Cette prédiction fut ensuite partiellement corroborée expérimentalement par l'imagerie de chaînes de nanoparticules d'or par luminescence à deux photons [155]. Par ailleurs, nous avons vu au chapitre précédent que cette technique expérimentale détecte un signal proportionnel au carré de la densité d'états photoniques à la surface du métal. Mesurer expérimentalement cette densité d'états en fonction de l'énergie et de la position dans la chaîne renseignerait sur le comportement modal de ces structures. Cependant, la résolution de l'imagerie par TPL est insuffisante pour enregistrer les variations de la LDOS à l'échelle des nanoparticules de 12 nm de diamètre constituant les chaînes. Pourtant, un calcul théorique de la LDOS photonique prévoit un confinement de cette quantité au voisinage de ces objets [124]. Une technique expérimentale particulièrement adaptée pour mesurer les variations spatiales et spectrales de la densité d'états avec une excellente résolution est la spectroscopie de pertes d'énergie. Ainsi, M. BOSMAN *et al.* démontrent que l'EELS permet l'acquisition locale de spectres de perte d'énergie des électrons au voisinage d'ellipsoïdes d'or d'une vingtaine de nanomètres ainsi que la cartographie de cette perte autour des objets métalliques avec une résolution de quelques nanomètres [100]. F.J. GARCÍA DE ABAJO et M. KOZIAK ont montré que la probabilité de perte d'énergie est directement reliée à la densité locale partielle suivant la direction du faisceau électronique [18].

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps la synthèse des nanoparticules colloïdales et leur auto-assemblage conduisant à la formation de réseaux branchés, ainsi que leur spectre d'extinction en solution. Puis, nous développerons un formalisme afin de décrire l'interaction du faisceau d'électrons utilisé en EELS avec une sphère métallique, et d'établir la relation entre signal de perte et LDOS. Pour cela, nous considérerons deux modèles possibles de la réponse des électrons de conduction du métal : une permittivité diélectrique ne dépendant pas de la position dans la particule et une description non-locale, qui est pertinente pour des particules de taille inférieure à environ 10 nm. Enfin, nous nous appuyerons sur une série d'images et de spectres expérimentaux ainsi que les simulations correspondantes afin de déchiffrer le comportement modal de ces objets, déjà entrevu par les études théoriques et expérimentales que nous venons d'évoquer. Ces données, obtenues par M. BOSMAN à l'IMRE (*Institute of Materials Research and Engineering*) à Singapour, concernent plus particulièrement des chaînes de nanoparticules fusionnées entre elles qui présentent des modes plasmons modifiés par rapport aux chaînes discrètes.

V.1 Chaînes de nanoparticules colloïdales

V.1.1 Synthèse des nanoparticules

La synthèse des nanoparticules colloïdales a été réalisée au CEMES par G. KARGAL, doctorant, et A. FOURNIER, post-doctorante. Nous avons aussi utilisé des particules synthétisées par M. LI à l'Université de Bristol (Royaume-Uni). Pour le procédé de fabrication, tous trois se sont grandement inspirés de la méthode originale de Turkevich [35] de 1951 qui fut améliorée par G. FRENS dans les années 1970 [38]. Cette méthode consiste à réduire, avec du citrate de sodium, un sel d'or en milieu

aqueux. La procédure complète que nous avons utilisée est la suivante [41] :

- 40 mg de sel d’or, sous la forme d’acide tétrachloraurique trihydraté ($\text{HAu}^{\text{(III)}}\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), sont dissous dans 100 mL d’eau déionisée.
- Dans une autre fiole, 110 mg de citrate de trisodium dihydraté ($\text{HOC}(\text{CO}_2\text{Na}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na})_2, 2\text{H}_2\text{O})$) sont dissous dans 10 mL d’eau déionisée.
- Sous agitation constante, la solution contenant l’or est portée à ébullition avec un chauffage à reflux.
- La solution de citrate trisodique est ajoutée à la solution d’or, en une seule fois et rapidement. Sous l’effet de la température, les ions citrate réduisent en deux étapes les ions Au^{3+} en or $\text{Au}(0)$ sous forme de germes solides. De plus, le citrate, chargé négativement, joue le rôle de *capping agent*, c’est-à-dire d’une molécule se fixant à la surface des germes d’or, empêchant la formation d’agrégats par répulsion électrostatique. Ainsi, des particules d’or fortement isotropes (car l’or cristallise dans le système cubique face centrée) sont formées. Elles font passer la solution du jaune clair au rouge intense du fait de la résonance plasmon de ces particules, située aux alentours de 520 nm [41].
- Toujours en agitant, le mélange est maintenu à ébullition pendant 15 minutes, puis refroidi à température ambiante. Durant cette phase, les particules grossissent jusqu’à atteindre leur taille finale fixée par le rapport molaire entre le sel d’or et le citrate de trisodium. Avec les proportions indiquées, la taille des particules synthétisées est d’environ 12 nm. La monodispersité est assurée par la formation et la croissance simultanée de tous les germes d’or. Nous observons généralement un écart d’environ 10% à la taille nominale.
- Avant utilisation, la solution est filtrée avec une membrane constituée de pores de 200 nm pour éliminer d’éventuels agrégats et particules de très grande taille.

Une fois synthétisée, la solution reste utilisable pendant plusieurs mois si elle est stockée au réfrigérateur. Toutefois, nous avons constaté dans certains cas l’agrégation des particules (perte de coloration et dépôts noir) due à une contamination de la solution par des bactéries. Dans ce cas, une stérilisation de l’eau déionisée par rayonnement UV avant synthèse ou par ajout d’azoture de sodium NaN_3 après synthèse est nécessaire.

La FIGURE V.1a est une image au microscope électronique en transmission d’une goutte de solution de particules d’or déposée sur une grille TEM. Nous remarquons que les nanoparticules ne forment pas d’agrégats en séchant et sont relativement monodisperses en taille et en forme, malgré quelques particules sphériques légèrement plus grosses et quelques prismes triangulaires. Une analyse systématique de la taille de 155 particules d’une solution typique (FIGURE V.1b) indique un diamètre moyen de 12,6 nm et un écart-type de 1,4 nm, soit une déviation d’environ 10%. En général, les particules fabriquées avec cette méthode sont constituées de cinq tétraèdres monocristallins soudés, par une mince couronne, à un autre groupe de cinq de ces cristaux (cf. vignette de la FIGURE V.1b). Les faces externes des tétraèdres sont des plans cristallographiques $\{111\}$, tandis que celles de la couronne sont des plans $\{100\}$. Rappelons que c’est grâce à cette différence d’orientation cristallographique qu’il est possible de produire des bâtonnets en induisant préférentiellement la croissance des faces $\{111\}$ au détriment des faces $\{100\}$.

Outre une croissance orientée, ces particules maclées permettent un auto-assemblage anisotrope conduisant à la formation de réseaux branchés de chaînes de nanoparticules.

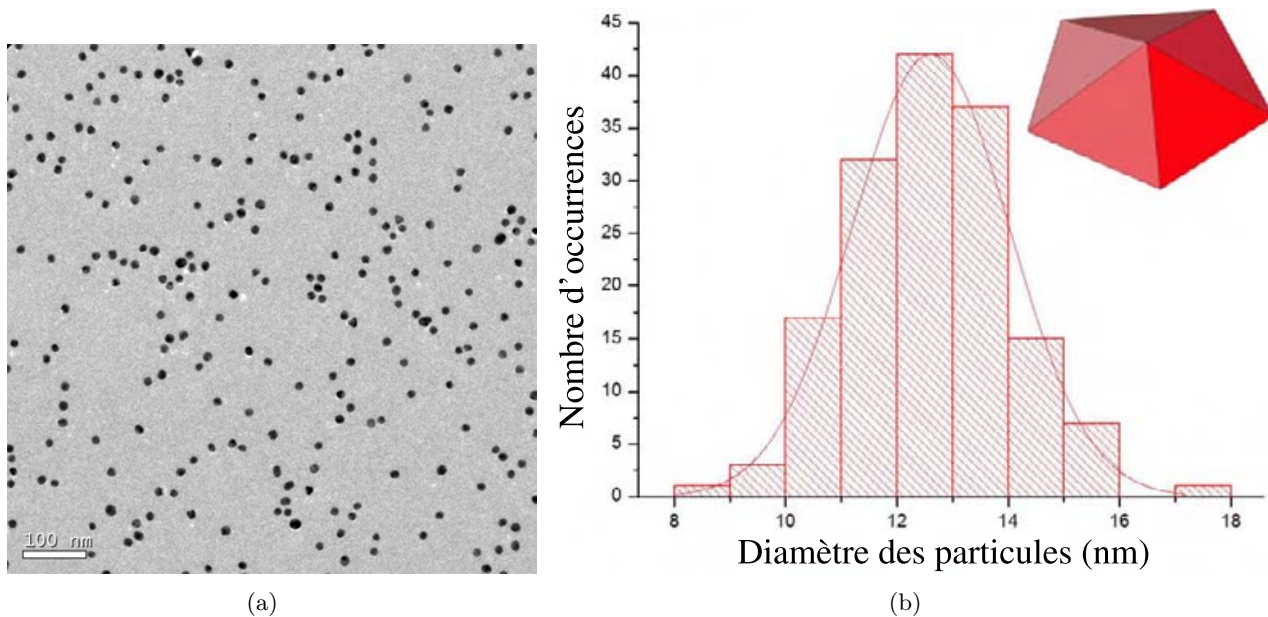


FIGURE V.1 – (a) Image TEM (par A. FOURNIER) de nanoparticules d’or. (b) Représentation par histogrammes de la dispersion en taille des nanoparticules (par M. LI). Vignette : Structure cristalline schématique des particules. Les parties colorées en orange sont des faces $\{111\}$, celles en bleu sont des faces $\{100\}$.

V.1.2 Auto-assemblage

En 1963, B.V ENÜSTÜN et J. TURKEVICH décrivent la formation de petits agrégats linéaires de particules sphériques de 20 nm de diamètre par ajout d’acide perchlorique HClO_4 à la solution de nanoparticules colloïdales. Ces fragments de chaînes sont généralement constitués d’une dizaine de particules, avec parfois une bifurcation. Les auteurs estiment que le mécanisme à l’origine de cet assemblage anisotrope est une diminution de l’interaction électrostatique répulsive entre particules causée par la neutralisation partielle de la charge surfacique négative par l’acide perchlorique. La force électrostatique étant une force de longue portée, deux particules suffisamment proches peuvent alors s’assembler sous l’effet des forces de Van der Waals pour former un doublet. Les lignes de champ du doublet ainsi créé empêchent toute approche d’une tierce particule, hormis selon l’axe de symétrie du dimère. De cette façon, des nanoparticules s’assemblent les unes après les autres et forment des chaînes linéaires.

Plus récemment, S. LIN *et al.* [58] ont grandement amélioré ce procédé d’auto-assemblage. La molécule utilisée pour modifier de manière anisotrope la charge surfacique est le 2-mercaptoethanol (MEA) de formule $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$; c’est un composé de charge neutre. Celui-ci s’adsorbe sur la surface métallique par liaison covalente et remplace une partie du citrate qui recouvrait la particule. De façon similaire à ce qui a été observé avec le perchlorate et de façon plus marquée, cette neutralisation partielle réduit la force de répulsion électrostatique entre particules. De plus, le MEA a tendance à s’auto-assembler pour former des monocouches, ce qui engendre une ségrégation des charges à la surface des nanoparticules, créant ainsi des dipôles électrostatiques relativement stables. Par interaction dipolaire, il s’ensuit la formation de réseaux de chaînes composées de différents motifs (zig-zag, boucle, ligne, bifurcation), dont certains sont visibles sur la FIGURE V.2a.

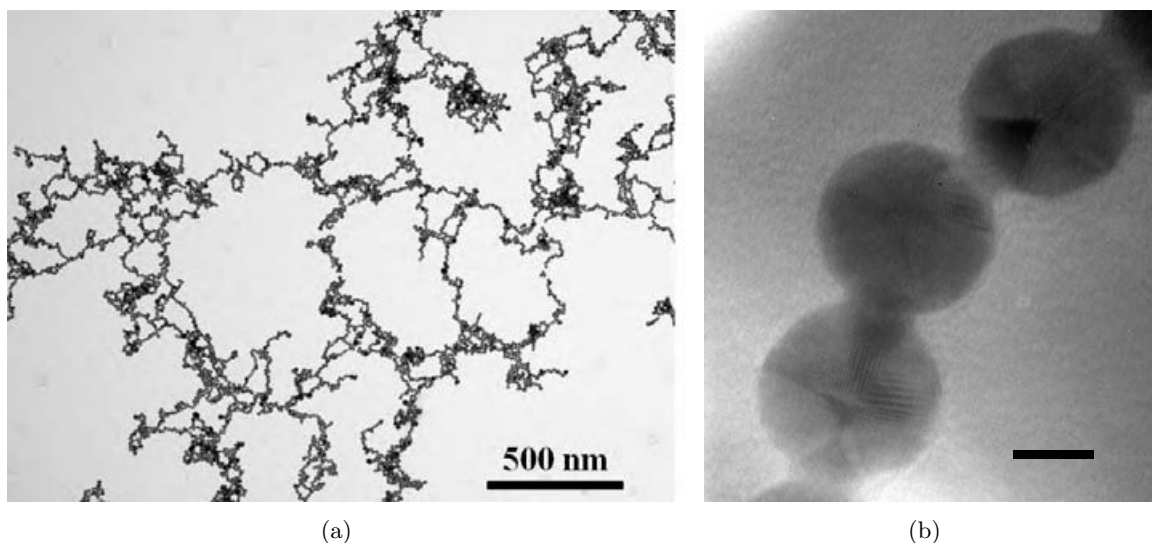


FIGURE V.2 – (a) Image TEM de réseaux de chaînes de nanoparticules d’or. (b) Image TEM à fort grandissement d’un détail d’une chaîne. Barre d’échelle 5 nm. Adapté de la référence [58].

Dans ces structures, la distance entre particules est fixée par le volume occupé à la surface du métal par les molécules de MEA et de citrate. Compte-tenu de la taille de ces deux molécules, et grâce à l’image à fort grandissement de la FIGURE V.2b, ce gap est estimé à environ 1 nm. Par ailleurs, nous observons sur cette image la structure penta-cristalline maclée des particules.

A partir d’une solution de nanoparticules isolées dont nous avons décrit la synthèse en V.1.1, nous avons réalisé l’auto-assemblage de ces particules à partir de la méthode de S. LIN *et al.*. Voici les différentes étapes conduisant à la fabrication des chaînes de particules :

- 200 μL de solution de particules d’or (de concentration comprise approximativement entre 10^{14} et 10^{16} particules par litre) est dispersée dans 9.8 mL d’eau déionisée. Cette solution, que nous notons S_1 , a une teinte légèrement rosée.
- Dans une autre fiole, 10 μL de MEA sont mélangés à 9.99 mL d’eau déionisée.
- Une aliquote de 1.6 μL de cette solution est ajoutée à la solution S_1 .
- Il faut laisser la solution au repos pendant au moins 24h, idéalement 72h, pour que les chaînes se forment. Elle prend alors une teinte bleutée.

La quantité de mercaptoethanol mélangée à la solution d’or correspond à un ratio molaire MEA/particule d’or d’environ 4000 pour 1. Ce rapport molaire influence notablement la formation des chaînes [58]. Inférieur à 1500 pour 1, aucun auto-assemblage ne se produit car la neutralisation des charges est insuffisante pour contrebalancer la répulsion électrostatique. A partir de ce seuil, l’interaction dipolaire est suffisante pour former des chaînes linéaires courtes. Puis, quand le rapport molaire est augmenté, les chaînes gagnent en longueur et en complexité. Notamment, il a été démontré dans le cas de chaînes formées par interaction dipolaire que lorsqu’une certaine longueur de chaîne est atteinte, la création de bifurcations minimise l’énergie d’interaction [179]. Il est intéressant de noter que des chaînes sont formées avec un rapport molaire de 10000 pour 1, ce qui correspond à une quantité de molécules de MEA quatre fois nécessaire pour former une monocouche complète autour d’une nanoparticule sphérique. Ceci indique qu’un équilibre s’opère entre l’adsorption et la libération de MEA et de citrate à

la surface de l'or, ce qui permet d'augmenter sensiblement la gamme de valeurs du rapport molaire conduisant à la formation de chaînes. En effet, ça n'est qu'au-delà d'un ratio de 10^9 pour 1 que la neutralisation des charges négatives de surface est telle que la stabilité de la solution n'est plus assurée, ce qui se traduit par la formation d'agrégats massifs [58].

Lors de la formation des chaînes, le changement de couleur de la solution du rose au bleu est le signe que les propriétés optiques des structures ont été modifiées. A la section suivante, nous caractériserons plus précisément cette altération grâce à la spectrométrie d'absorption.

V.1.3 Spectre d'absorption

Nous avons enregistré le spectre d'absorption de particules sphériques isolées et auto-assemblées en solution avec un spectromètre Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR (FIGURE V.3).

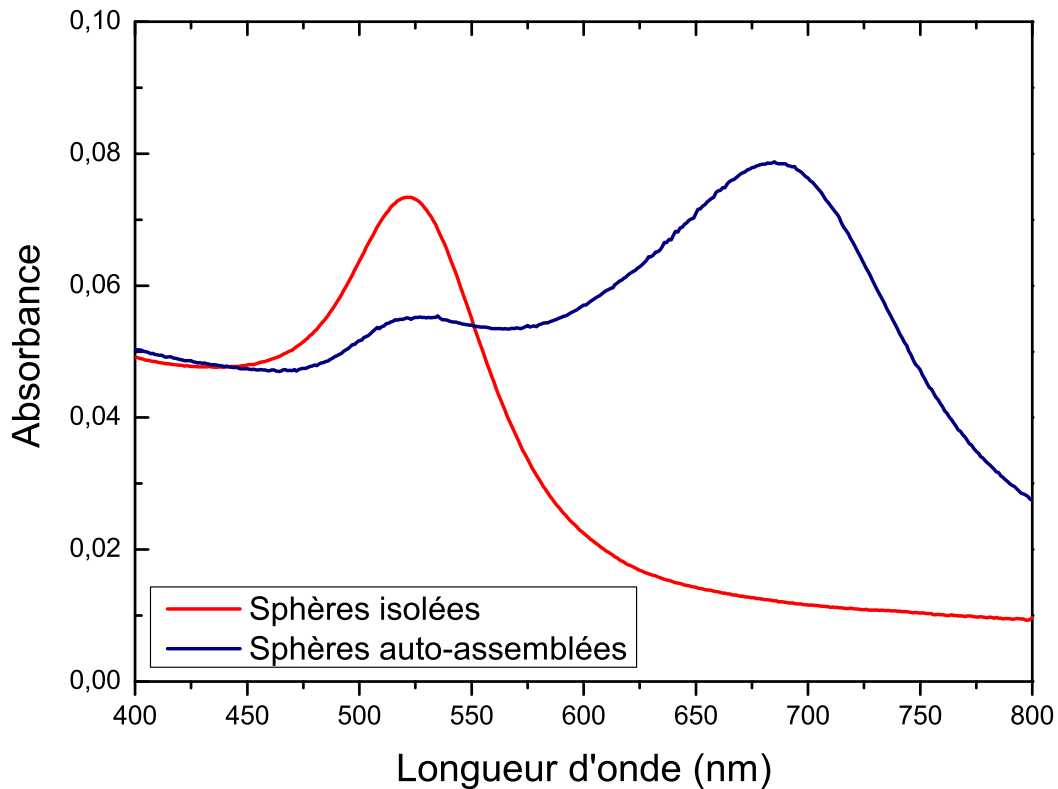


FIGURE V.3 – Spectre d'absorption d'une solution de nanoparticules colloïdales d'or d'environ 12 nm de diamètre (courbe rouge) et d'une solution de telles particules auto-assemblées 48h après l'ajout de MEA (courbe bleue).

Le spectre des nanoparticules en l'absence de MEA (FIGURE V.3, courbe rouge) présente un pic d'absorption à 520 nm bien connu et observé à maintes reprises avec des particules d'or isotropes dont la taille est très inférieure aux longueurs d'onde du visible. Ce pic correspond au mode de résonance plasmon dipolaire des nanoparticules. Nous le retrouvons dans le spectre d'absorption des nanoparticules auto-assemblées mais son intensité est moindre et il semble très légèrement décalé vers le rouge. Sur ce même spectre, nous voyons apparaître un large pic centré à 685 nm et d'intensité légèrement supérieure à la bande de résonance plasmon des nanoparticules isolées. Ces résultats sont cohérents

avec le changement de teinte du rose au bleu observé au cours de l'auto-assemblage. Le large pic de la courbe bleue indique qu'il y a bien eu formation de ces structures linéaires car il correspond à un mode plasmon résultant du couplage entre les électrons qui oscillent à la surface de chacune des nanoparticules le long de l'axe de la chaîne. Un enregistrement à intervalles de temps réguliers du spectre d'absorption d'une solution de particules d'or après ajout de MEA est effectué dans la référence [58]. Ce *time-lapse* nous éclaire sur l'auto-assemblage et sur sa cinétique. Après quelques heures, le pic à 520 nm décroît et un second maximum apparaît à 620 nm. Tandis que le premier pic continue de décroître en intensité, le second devient de plus en plus intense tout en se décalant vers le rouge. Après 72h, il se stabilise à un peu plus de 700 nm. Cette évolution de la position et de l'amplitude du pic longitudinal indique que des fragments de chaîne de taille croissante se forment. Le fait que le pic ne se décale pas indéfiniment dans l'infrarouge est dû au désordre des chaînes qui limite le couplage entre plasmons à un nombre restreint de nanoparticules. La décroissance d'intensité du pic à 520 nm témoigne elle-aussi de l'auto-assemblage des particules puisque seules les directions de polarisation perpendiculaires à l'axe des chaînes excitent ce mode transverse et contribuent à l'absorption à cette longueur d'onde. Le léger décalage vers le rouge est peut-être dû à la modification de l'indice de réfraction du milieu environnant. En effet, le MEA a probablement un indice optique élevé par rapport à l'eau, car les auteurs de la référence [58] ont dû fixer, en accord avec les données expérimentales sur des composés similaires, l'indice de réfraction du milieu environnant à 1,7 dans leur programme de simulation DDA de spectres d'extinction des chaînes pour reproduire fidèlement le spectre expérimental. De plus, pour obtenir le pic du mode longitudinal aux alentours de 700 nm, il a fallu introduire du désordre dans la chaîne linéaire sur laquelle portait le calcul. Cependant, le pic du spectre simulé est beaucoup plus étroit que ce qui a été mesuré au spectromètre. En s'appuyant sur des spectres d'extinction simulés de motifs constituant les chaînes (boucle, zig-zag et bifurcation), les auteurs suggèrent que l'élargissement spectral du pic longitudinal est le résultat de la contribution de chacun de ces motifs à la réponse globale des chaînes en solution.

Cette dernière remarque est particulièrement intéressante car elle sous-entend que les différents motifs composant une même chaîne présentent des modes plasmoniques à des énergies différentes et pourraient permettre, par exemple, une localisation et une exaltation du champ en différentes régions d'une chaîne par un ajustement de la fréquence d'excitation. Pour vérifier cela expérimentalement, il faut employer une technique capable d'enregistrer localement des spectres et de réaliser une cartographie des modes plasmons à différentes énergies. Étant donnée la très petite taille de nanoparticules formant les structures branchées, la technique la plus pertinente pour cette étude est la spectroscopie et l'imagerie de pertes d'énergie des électrons.

V.2 Étude par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons

Les données présentées dans cette section ont été obtenues par M. BOSMAN sur le dispositif expérimental qu'il a développé à l'IMRE (*Institute of Materials Research and Engineering*) à Singapour. Avant de présenter ces résultats et notre analyse, nous décrivons les différents éléments du microscope électronique en transmission utilisé et expliquons le principe de la méthode EELS pour l'acquisition de spectres locaux, puis pour la cartographie 2D du signal de perte.

V.2.1 Dispositif expérimental

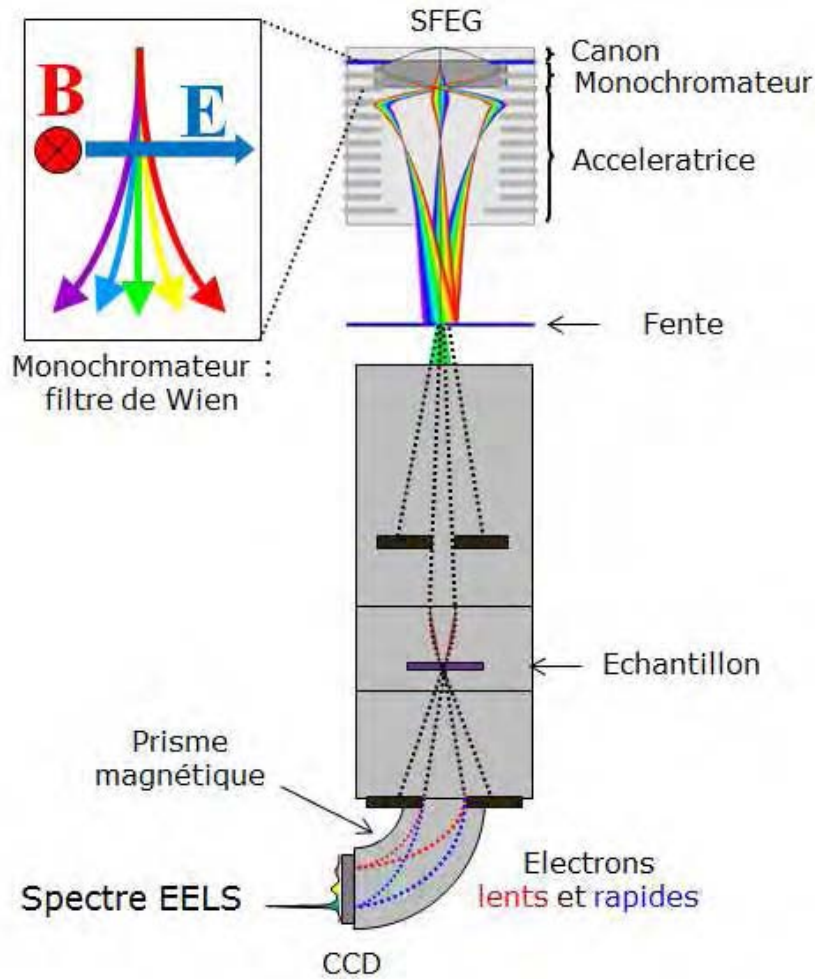


FIGURE V.4 – Schéma du dispositif expérimental pour la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons. Figure réalisée par M. BOSMAN, IMRE, Singapour.

Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons

L'acquisition de spectres de pertes d'énergie des électrons est basée sur l'utilisation d'un microscope électronique en transmission en mode balayage (*Scanning Transmission Electron Microscope – STEM*). Dans ce mode, le faisceau électronique est rendu monochromatique puis est fortement focalisé (typiquement 1 nm de diamètre) et balayé à la surface de l'échantillon grâce à plusieurs lentilles électromagnétiques. Le faisceau transmis à travers l'échantillon est ensuite dispersé en énergie puis détecté. Rappelons deux contraintes liées à cette technique. D'une part, pour assurer l'intégrité du faisceau, l'ensemble de la colonne du microscope depuis le canon à électron jusqu'au détecteur doit être placé dans un vide poussé (de l'ordre de 10^{-7} mbar et jusqu'à 10^{-11} mbar au niveau du canon à électron). L'autre inconvénient est que l'objet à analyser et le substrat sur lequel il est déposé doivent être suffisamment minces (quelques dizaines de nanomètres au maximum) pour qu'une quantité non négligeable d'électrons puissent les traverser. La FIGURE V.4 schématise ce principe de fonctionnement.

Le microscope utilisé par M. BOSMAN est un TEM de la marque *FEI*, modèle *Titan*. Il dispose d'une source Schottky à émission de champ (*Schottky Field Emission Gun* – SFEG) dont le fonctionnement est intermédiaire entre une émission thermoionique et une émission à effet de champ. Pour l'acquisition des spectres, l'accélération des électrons a été fixée à 80 kV, et le demi-angle de convergence du faisceau réglé à 13 mrad. A la sortie du canon, le faisceau électronique entre dans un monochromateur. Dans notre cas, c'est un filtre de Wien. Ce dispositif impose un champ électrique et magnétique orthogonaux, ce qui a pour effet de disperser les électrons en fonction de leur vitesse. Une fente située en sortie du filtre de Wien sélectionne une raie monochromatique dont la largeur à mi-hauteur typique est de 70 meV. Ce faisceau monochromatique balaye ensuite l'échantillon. Le faisceau transmis est dispersé en énergie par un prisme magnétique (*Gatan Tridiem ER*) avant d'être envoyé vers le détecteur composé d'un scintillateur et d'un capteur CCD. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit tout en réduisant le temps d'acquisition, une méthode originale [180] dite *binned gain averaging* est appliquée. L'acquisition d'un spectre individuel nécessite environ 40 ms. Chaque spectre est normalisé par l'intensité du pic de perte nulle (*Zero Loss Peak* – ZLP), c'est-à-dire la quantité d'électrons ayant traversé l'échantillon sans perte d'énergie.

Imagerie spectrale

Pour enregistrer les images du signal de perte à une énergie donnée, nous utilisons exactement le même dispositif expérimental, et la méthode d'imagerie spectrale (*Spectrum Imaging* – SI) a été employée. Elle consiste à balayer l'échantillon avec le faisceau et à enregistrer un spectre en chaque point. Après avoir quadrillé l'échantillon, nous disposons d'un cube de données dont deux dimensions correspondent aux différentes positions (x,y) dans le plan de l'échantillon, et la troisième dimension est la variation du signal en fonction de l'énergie de perte. Pour obtenir une image à une énergie donnée, il reste à sélectionner une tranche du cube de données de 0,1 eV de large, centrée sur un pic plasmon préalablement identifié grâce aux spectres. Une échelle de couleur est ensuite appliquée à cette image en niveaux de gris.

Ces techniques de spectroscopie et d'imagerie du signal de perte des électrons nous ont permis d'étudier les chaînes de nanoparticules d'or présentées à la section V.1. Avant de présenter ces résultats, il est nécessaire de comprendre le lien entre signal de perte d'énergie des électrons et propriétés plasmoniques. A cette fin, nous développons dans la section suivante un modèle analytique d'interaction du faisceau électronique avec une structure métallique de forme simple.

V.2.2 Modèle analytique

Bien que la méthode EELS soit employée de plus en plus couramment pour étudier les propriétés de nanoparticules d'or et d'argent de formes variées, très peu de modèles théoriques ont été proposés pour décrire l'échange d'énergie entre les électrons du faisceau et ceux associés à l'oscillation plasmon dans le métal. Récemment, F.J. GARCÍA DE ABAJO et M. KOCIK ont établi formellement le lien entre perte d'énergie des électrons et densité locale d'états photoniques qui n'avait été jusqu'alors que supposé. Pour cela, ils ont calculé le travail total de la force de Coulomb le long de la trajectoire de l'électron puis ont établi la relation entre la probabilité de perte d'énergie et le propagateur associé à la particule métallique qui, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, est lié à la LDOS photonique.

Dans cette section, afin d’appréhender ce lien entre LDOS et signal de perte, nous proposons une description alternative simplifiée de l’interaction d’un électron rapide passant à proximité d’une nano-sphère métallique. Nous envisageons deux descriptions de la réponse plasmonique de la particule : une réponse locale conventionnelle, et une description tenant compte des effets de non-localité au sein de la particule, qui deviennent importants lorsque l’objet a une taille inférieure à 10 nm.

Interaction élémentaire d’un électron avec un plasmon

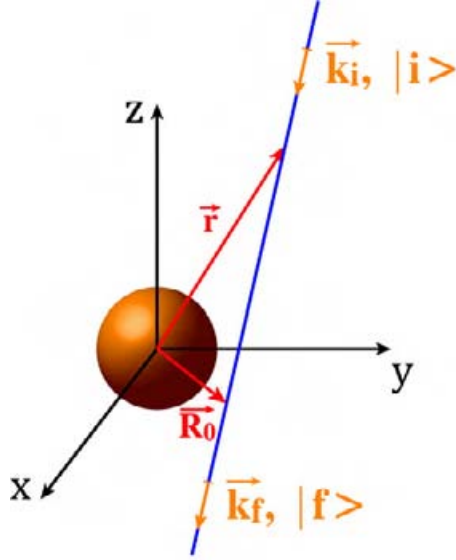


FIGURE V.5 – Représentation schématique d’un électron rapide suivant une trajectoire rectiligne dans le voisinage d’une nano-sphère métallique.

Nous considérons un électron se déplaçant rapidement le long d’une trajectoire rectiligne passant dans le voisinage immédiat d’une sphère de diamètre très inférieur à la longueur d’onde (FIGURE V.5). Notre stratégie est la suivante : nous modélisons l’interaction de l’électron avec la particule métallique par un événement inélastique se produisant instantanément lorsque l’électron passe au plus près de la surface métallique. En considérant la densité de courant associée à l’électron, nous pouvons modéliser l’échange d’énergie par un dipôle ponctuel oscillant à la fréquence de perte. La puissance rayonnée par ce dipôle, liée au signal EELS, est calculée grâce au propagateur du champ électrique associé à l’objet métallique.

Pour modéliser la conversion d’une portion de l’énergie ΔE_0 de l’électron en plasmon, nous considérons la transition entre un état initial de l’électron $|i\rangle$ de fréquence ω_i , et un état final $|f\rangle$ de fréquence ω_f , avec $\omega_f \leq \omega_i$. Nous supposons que ces états de l’électron sont stationnaires, c’est-à-dire définis bien avant et bien après que l’électron ait cédé un quantum d’énergie $\hbar\omega_0$. De cette façon, les fonctions d’ondes de l’électron $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ et $\psi_f(\mathbf{r}, t)$ avant et après l’interaction sont décrites par un terme monochromatique :

$$\psi_i(\mathbf{r}, t) = \Phi_i(\mathbf{r})e^{i\omega_i t} \quad (\text{V.1})$$

$$\psi_f(\mathbf{r}, t) = \Phi_f(\mathbf{r})e^{i\omega_f t} = \Phi_f(\mathbf{r})e^{i(\omega_i - \omega_0)t} \quad (\text{V.2})$$

où $\omega_0 = \Delta E_0/\hbar$ est la pulsation correspondant à la quantité d'énergie cédée par l'électron à la particule, et $\Phi_i(\mathbf{r})$ et $\Phi_f(\mathbf{r})$ représentent la dépendance spatiale de la fonction d'onde avant et après le transfert d'énergie. L'opérateur densité de courant associé au déplacement de l'électron s'écrit [181] :

$$\hat{\mathcal{J}} = -\frac{e}{2m} [|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\mathbf{P} + \mathbf{P}|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|] \quad (\text{V.3})$$

avec $\mathbf{P} = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}$, e la charge élémentaire de l'électron, et m sa masse.

Calculons l'élément de matrice $\mathcal{J}_{i,f}(\mathbf{r}, t)$ associé à une transition $|\psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle \rightarrow |\psi_f(\mathbf{r}, t)\rangle$:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{i,f}(\mathbf{r}, t) &= \langle\psi_f(\mathbf{r}, t)|\hat{\mathcal{J}}|\psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle \\ &= -\frac{e}{2m} [\langle\psi_f(\mathbf{r}, t)|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\mathbf{P}|\psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle + \langle\psi_f(\mathbf{r}, t)|\mathbf{P}|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle] \end{aligned} \quad (\text{V.4})$$

Pour développer cette expression, nous utilisons les identités suivantes [181] :

$$\begin{aligned} \langle\mathbf{r}|\psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle &= \psi_i(\mathbf{r}, t) \\ \langle\psi_f(\mathbf{r}, t)|\mathbf{r}\rangle &= \psi_f^*(\mathbf{r}, t) \\ \langle\mathbf{r}|\mathbf{P}|\psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle &= -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}\langle\mathbf{r}|\psi_i(\mathbf{r}, t)\rangle = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}\psi_i(\mathbf{r}, t) \\ \langle\psi_f(\mathbf{r}, t)|\mathbf{P}|\mathbf{r}\rangle &= i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}\psi_f^*(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

Cela nous permet d'écrire :

$$\mathcal{J}_{i,f}(\mathbf{r}, t) = -\frac{ie\hbar}{2m} [\nabla_{\mathbf{r}}\psi_f^*(\mathbf{r}, t)\psi_i(\mathbf{r}, t) - \psi_f^*(\mathbf{r}, t)\nabla_{\mathbf{r}}\psi_i(\mathbf{r}, t)] \quad (\text{V.5})$$

En remplaçant $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ et $\psi_f(\mathbf{r}, t)$ par leurs expressions respectives (V.1) et (V.2), cet élément de matrice devient :

$$\mathcal{J}_{i,f}(\mathbf{r}, t) = -\frac{e\hbar}{2m} \mathcal{F}_{i,f}(\mathbf{r}) e^{i\omega_0 t} \quad (\text{V.6})$$

avec $\mathcal{F}_{i,f}(\mathbf{r}) = i [\nabla_{\mathbf{r}}\Phi_f^*(\mathbf{r})\Phi_i(\mathbf{r}) - \Phi_f^*(\mathbf{r})\nabla_{\mathbf{r}}\Phi_i(\mathbf{r})]$. Nous pouvons réécrire ce vecteur complexe sous la forme :

$$\mathcal{F}_{i,f}(\mathbf{r}) = \mathcal{A}_{i,f}(\mathbf{r}) e^{i\Phi_{i,f}(\mathbf{r})} \quad (\text{V.7})$$

avec

$$|\mathcal{A}_{i,f}(\mathbf{r})| = |i [\nabla_{\mathbf{r}}\Phi_f^*(\mathbf{r})\Phi_i(\mathbf{r}) - \Phi_f^*(\mathbf{r})\nabla_{\mathbf{r}}\Phi_i(\mathbf{r})]| \quad (\text{V.8})$$

$$\Phi_{i,f}(\mathbf{r}) = \text{Arg}(\mathcal{A}_{i,f}(\mathbf{r})) \quad (\text{V.9})$$

Avec cette convention, l'élément de matrice $\mathcal{J}_{i,f}(\mathbf{r}, t)$ s'écrit finalement :

$$\mathcal{J}_{i,f}(\mathbf{r}, t) = -\frac{e\hbar}{2m} \mathcal{A}_{i,f}(\mathbf{r}) e^{i(\omega_0 t + \Phi_{i,f}(\mathbf{r}))} \quad (\text{V.10})$$

La partie réelle de ce courant inélastique vaut :

$$\Re\{\mathcal{J}_{i,f}(\mathbf{r}, t)\} = -\frac{e\hbar}{2m} \mathcal{A}_{i,f}(\mathbf{r}) \cos(\omega_0 t + \Phi_{i,f}(\mathbf{r})) \quad (\text{V.11})$$

Nous calculons maintenant la transformée de Fourier $\mathcal{J}_{i,f}(\mathbf{r}, \omega)$ de cette quantité, définie par :

$$\Re\{\mathcal{J}_{i,f}(\mathbf{r}, t)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{J}_{i,f}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (\text{V.12})$$

Nous avons :

$$\mathcal{J}_{i,f}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{e\hbar}{2m} \mathcal{A}_{i,f}(\mathbf{r}) \{e^{i\Phi_{i,f}(\mathbf{r})} \delta(\omega + \omega_0) + e^{-i\Phi_{i,f}(\mathbf{r})} \delta(\omega - \omega_0)\} \quad (\text{V.13})$$

Dans l'espace de Fourier, le courant est lié à la polarisation $\mathcal{P}_{i,f}(\mathbf{r}, \omega)$ par la relation :

$$\mathcal{J}_{i,f}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega \mathcal{P}_{i,f}(\mathbf{r}, \omega). \quad (\text{V.14})$$

D'où

$$\mathcal{P}_{i,f}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{ie\hbar}{2m\omega} \mathcal{A}_{i,f}(\mathbf{r}) \{e^{i\Phi_{i,f}(\mathbf{r})} \delta(\omega + \omega_0) + e^{-i\Phi_{i,f}(\mathbf{r})} \delta(\omega - \omega_0)\} \quad (\text{V.15})$$

D'après la relation (V.8), le vecteur $\mathcal{A}_{i,f}(\mathbf{r})$ dépend des fonctions d'onde de l'électron avant et après l'évènement inélastique élémentaire. Par conséquent, il peut-être modélisé par une distribution de Dirac centrée sur la position \mathbf{R}_0 , position à laquelle l'électron cède un quantum d'énergie $\hbar\omega_0$ à la sphère métallique :

$$\mathcal{A}_{i,f}(\mathbf{r}) = \mathcal{A}_{i,f} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0). \quad (\text{V.16})$$

Le module $\mathcal{A}_{i,f}$ de ce vecteur est homogène à l'inverse d'une longueur. Cette dernière relation indique que le transfert élémentaire d'énergie ayant lieu à la position \mathbf{R}_0 de la trajectoire de l'électron peut être représenté par un dipôle effectif $\mathbf{p}_{i,f}(\omega)$ oscillant à la fréquence angulaire de perte ω_0 :

$$\mathbf{p}_{i,f}(\omega) = \frac{ie\hbar \mathcal{A}_{i,f}}{2m\omega} \{\delta(\omega + \omega_0) + \delta(\omega - \omega_0)\} \quad (\text{V.17})$$

Dans cette expression, nous avons fixé l'origine des phases à 0 en $\mathbf{r} = \mathbf{R}_0$, soit $\Phi_{i,f}(\mathbf{R}_0) = 0$.

Pour déduire la quantité d'énergie $\Delta E_{EELS}(\omega_0)$ cédée par l'électron à la particule par unité de temps, nous appliquons les lois de l'électrodynamique à ce dipôle ponctuel effectif $\mathbf{p}_{i,f}(t)$ situé en \mathbf{R}_0 . Ainsi, d'après le théorème de Gauss dynamique appliqué à ce dipôle, nous avons :

$$\Delta E_{EELS}(\omega_0) = \frac{\omega_0 p^2}{2} \mathbf{U} \mathbf{U} : \Im\{\mathbf{S}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_0, \omega_0)\}, \quad (\text{V.18})$$

où l'amplitude p du dipôle est définie par

$$p = \frac{e\hbar \mathcal{A}_{i,f}}{2m\omega_0}, \quad (\text{V.19})$$

\mathbf{U} est un vecteur unitaire définissant sa direction, et $\mathbf{S}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_0, \omega_0)$ est le propagateur associé à la particule sphérique. Nous reconnaissons le terme $\mathbf{U} \mathbf{U} : \Im\{\mathbf{S}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_0, \omega_0)\}$, qui est, à un coefficient près, la LDOS photonique projetée dans la direction \mathbf{U} . Dans le cas particulier où la trajectoire de l'électron est une droite parallèle à l'axe Oz, cette expression devient :

$$\Delta E_{EELS}^z(\omega_0) = \frac{e^2 \hbar^2 \mathcal{A}_{i,f}^2}{8m^2 \omega_0} \Im\{S_{zz}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_0, \omega_0)\} \quad (\text{V.20})$$

avec $S_{zz}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_0, \omega_0)$ la composante (zz) du tenseur $\mathbf{S}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_0, \omega_0)$. Ce tenseur, propre à la particule métallique, contient la réponse intrinsèque globale de cet objet. Nous considérons dans le paragraphe suivant, deux descriptions possibles de cette réponse.

Propagateur local et non-local d'une nano-sphère métallique

La formule (V.18) reliant, pour une fréquence ω_0 , la probabilité de perte d'énergie de l'électron au profit de plasmons dans la structure métallique, fait intervenir le propagateur du champ associé à la particule $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_0)$ entre deux points arbitraires \mathbf{r} et \mathbf{r}' . Ce tenseur permet de déterminer comment, à proximité d'un objet métallique, le champ électrique à la position \mathbf{r} est modifié par la présence d'un dipôle ponctuel placé en \mathbf{r}' (FIGURE V.6).

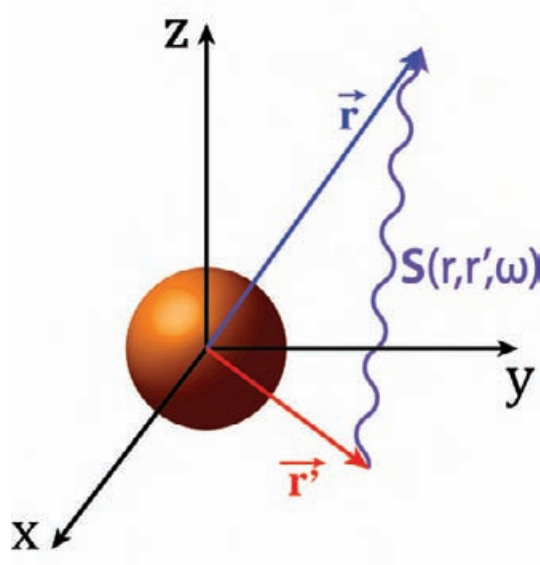


FIGURE V.6 – Représentation schématique illustrant le rôle du propagateur $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ entre deux points arbitraires \mathbf{r} et \mathbf{r}' près d'une particule sphérique.

Dans le cas d'une particule de forme complexe, il est nécessaire de discrétiser la structure et d'appliquer la procédure de Dyson [118, 119] pour calculer le tenseur dyadique $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$. Par contre, pour un objet sphérique isolé de petite taille, son expression peut être déterminée analytiquement. D'après la référence [124], lorsque le centre de la sphère coïncide avec l'origine du repère cartésien, $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ s'exprime comme un produit tensoriel du propagateur du vide $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ et de la polarisabilité dipolaire $\alpha(\omega_0)$:

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_0) = \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{0}, \omega_0) \cdot \alpha(\omega_0) \cdot \mathbf{S}_0(\mathbf{0}, \mathbf{r}', \omega_0) \quad (\text{V.21})$$

Dans cette expression, nous négligeons le propagateur du vide $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0)$ car il n'intervient pas dans la perte d'énergie de l'électron. L'expression du propagateur du vide $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{0}, \omega_0)$ est donnée par la formule (I.11) du chapitre I. Étant donnée la faible distance des points \mathbf{r} et \mathbf{r}' par rapport à l'origine du repère, seule la contribution du terme de champ proche \mathbf{T}_3 (formule 1.14) est considérée dans l'expression de $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{0}, \omega_0)$. Le prise en compte ou non des effets de non-localité repose sur l'expression de la polarisabilité dipolaire que l'on va choisir de mettre dans l'expression (V.21).

Approximation locale

Nous rappelons l'expression de la polarisabilité dipolaire locale d'une sphère de rayon $a \ll \lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$ placée dans le vide :

$$\alpha(\omega_0) = a^3 \left(\frac{\varepsilon_m(\omega_0) - 1}{\varepsilon_m(\omega_0) + 2} \right) \quad (\text{V.22})$$

où $\varepsilon_m(\omega_0)$ est la permittivité du métal. Nous choisissons d'étudier le signal de perte le long d'une ligne d'observation $\mathbf{R}_0 = (0, Y_0, 0)$. Dans ce cas, l'expression du propagateur du vide se réduit à :

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{0}, \omega_0) = \mathbf{S}_0(\mathbf{0}, \mathbf{R}_0, \omega_0) = e^{ik_0 Y_0} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{Y_0^3} \quad (\text{V.23})$$

Cette dernière relation permet d'établir, à l'aide de l'équation (V.21) pour $\mathbf{r} = \mathbf{r}' = \mathbf{R}_0$ et avec la définition (V.22), l'expression analytique de $\mathbf{S}_{zz}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_0, \omega_0)$:

$$\mathbf{S}_{zz}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_0, \omega_0) = \frac{a^3}{Y_0^6} \left(\frac{\varepsilon_m(\omega_0) - 1}{\varepsilon_m(\omega_0) + 2} \right) e^{2ik_0 Y_0} \quad (\text{V.24})$$

De plus, nous nous intéressons au signal de perte au voisinage immédiat de la particule, $Y_0 \simeq a \ll \lambda_0$, ce qui nous permet de négliger la variation de la phase entre la position Y_0 et l'origine du repère. Cela revient à poser $e^{2ik_0 Y_0} \simeq 1 + 2ik_0 Y_0$. Nous appliquons cette approximation à (V.24) pour finalement réécrire (V.20) sous la forme :

$$\Delta E_{EELS}^z(\omega_0) = \frac{e^2 \hbar^2 \mathcal{A}_{if}^2 a^3}{8m^2 \omega_0 Y_0^6} \Im \left\{ \left(\frac{\varepsilon_m(\omega_0) - 1}{\varepsilon_m(\omega_0) + 2} \right) (1 + 2ik_0 Y_0) \right\} \quad (\text{V.25})$$

Cette expression analytique simplifiée montre explicitement les variations du signal EELS en fonction de la distance du faisceau à la particule. Cette dépendance se réduit au voisinage de la particule à une loi en $1/Y_0^6$ pour une sphère de diamètre très inférieur à la longueur d'onde, soit $2k_0 Y_0 \ll 1$. Il est intéressant de noter que dans ces conditions, le signal de perte converge vers la valeur de l'intensité du spectre d'extinction de particules similaires n'interagissant pas entre elles [41] :

$$I_{ext}(\lambda_0) = \frac{8\pi^2 a^3}{\lambda_0} \Im \left\{ \left(\frac{\varepsilon_m(\omega_0) - 1}{\varepsilon_m(\omega_0) + 2} \right) \right\}. \quad (\text{V.26})$$

Considérons maintenant le cas d'une réponse non-locale.

Non-localité

Dans les particules métalliques de taille inférieure à 10 nm, le confinement du gaz d'électrons se manifeste notamment par des effets de non-localité, c'est-à-dire des variations spatiales de la réponse électronique de la particule. L'influence de cette dispersion spatiale a été étudiée dans des particules sphériques [182, 183] et des dimères de sphères [184]. Ces études ont montré que les effets de non-localité pouvaient induire un décalage spectral et un changement d'intensité de la résonance des LSP, que l'on va retrouver dans le spectre de perte d'énergie des électrons. Dans le cadre de ce travail, nous incorporons la dispersion spatiale de la réponse électronique en introduisant la méthode de R. FUCHS et F. CLARO [182] appliquée au gaz d'électron dans un puits de potentiel sphérique. Grâce à ce

modèle, les polarisabilités multipolaires $\alpha^{(p)}$ de sphères métalliques sont décrites en introduisant la contribution des transitions électroniques interbande à partir de données expérimentales [132] et les interactions électron-électron par l'emploi de l'approximation des phases aléatoires (*Random Phase Approximation* – RPA), initialement introduite par D. PINES et D. BOHM [22]. Pour la polarisabilité dipolaire, cette procédure conduit à l'expression

$$\alpha_{NL}(\omega_0) = a^3 \frac{F_1(a, \omega_0) - 1}{F_1(a, \omega_0) + 2} \quad (\text{V.27})$$

avec

$$F_1(a, \omega) = \left[\frac{6a}{\pi} \int_0^\infty \frac{j_1^2(ka)}{\varepsilon_m(\omega, k)} dk \right]^{-1} \quad (\text{V.28})$$

où j_1 désigne la fonction de Bessel sphérique du premier ordre, et $\varepsilon_m(\omega, k)$ représente la constante diélectrique non-locale du métal.

En remplaçant cette polarisabilité non-locale dans l'expression du signal de perte (V.20), celle-ci devient :

$$\Delta E_{EELS}^{z,NL}(\omega_0) = \frac{e^2 \hbar^2 \mathcal{A}_{if}^2}{8m^2 \omega_0} \frac{a^3}{Y_0^6} \Im \left\{ \frac{F_1(a, \omega_0) - 1}{F_1(a, \omega_0) + 2} \right\}. \quad (\text{V.29})$$

Pour décrire la dispersion spatiale de la constante diélectrique, nous utilisons le modèle hydrodynamique des plasmons¹ :

$$\varepsilon_m(\omega_0, k) = \varepsilon_0(\omega_0) - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma) - \delta^2 k^2}, \quad (\text{V.30})$$

où $\varepsilon_0(\omega_0)$ est la contribution des transitions interbande, ω_p est la pulsation plasmon (voir formule (I.1) du chapitre I), et δ est un terme lié à la vitesse de Fermi v_F par la relation :

$$\delta^2 = \frac{3v_F^2}{5}. \quad (\text{V.31})$$

Lorsque ce dernier facteur s'annule, nous retrouvons l'expression de la fonction diélectrique locale issue du modèle de Drude [20]. Dans la section suivante, nous comparons les deux modèles présentés avec l'appui de spectres et de cartes simulés du signal EELS.

Comparaison des deux modèles

Afin d'évaluer l'importance des effets de non-localité sur le signal de perte, nous avons calculé le spectre EELS à proximité de sphères d'or de différents diamètres dans le cas local et non-local. Dans le cas d'une polarisabilité dipolaire locale, nous remarquons d'après la formule (V.20) que la position du pic de résonance ne dépend pas de la taille de la sphère, c'est pourquoi nous n'avons tracé ce spectre que pour une seule valeur du diamètre, fixée à 10 nm (FIGURE V.7, courbe rouge). Le spectre calculé dans les mêmes conditions mais avec une réponse non-locale (FIGURE V.7, courbe bleue) est moins intense et se trouve légèrement décalé vers les hautes énergies. Nous pouvons interpréter cette chute d'intensité comme une diminution de l'efficacité de la résonance plasmon à cause du confinement extrême du gaz d'électrons, empêchant ceux-ci d'osciller librement. L'amortissement s'amplifie à mesure que le diamètre de la particule est réduit à 8, 6 puis 4 nm (courbes verte, violette, et noire de la FIGURE V.7).

1. D'autres modèles existent, notamment celui de Lindhard-Mermin.

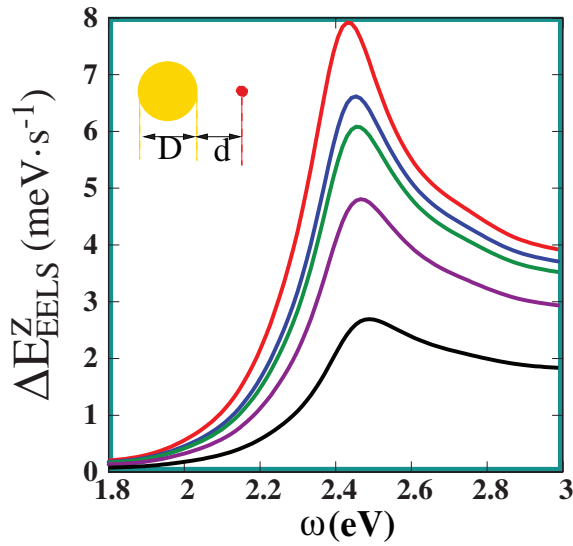


FIGURE V.7 – Spectres EELS calculés avec un faisceau d’électrons situé à 5 nm de la surface d’une sphère d’or. Les courbes rouge et bleu correspondent respectivement au spectre engendré par une sphère de 10 nm de diamètre avec une description locale et non locale de la réponse électronique. Les spectres en vert, violet, et noir ont aussi été calculés avec une description non-locale, mais pour des sphères de diamètres respectifs de 8, 6 et 4 nm.

De même, le décalage vers le bleu semble s’accroître. Pour mieux visualiser ce décalage, nous avons tracé la position du pic EELS en fonction du rayon de la particule (carrés rouges, FIGURE V.8).

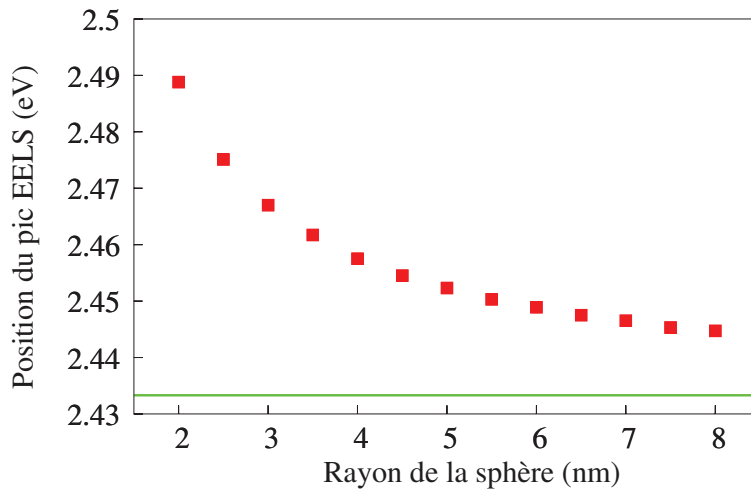


FIGURE V.8 – Position du pic du spectre EELS en fonction du rayon d’une sphère d’or dont la réponse est modélisée par une polarisabilité dipolaire locale (droite verte) et non-locale (carrés rouges).

Nous remarquons que l’écart de la position du maximum d’intensité du signal EELS entre réponse locale et non-locale pour un diamètre de sphère donné est systématique, même pour une sphère de diamètre relativement élevé de 16 nm. De plus, nous notons effectivement que le décalage vers les hautes énergies dû aux effets de non-localité s’amplifie lorsque la taille de la particule est diminuée. La variation atteint 50 meV lorsque le rayon initial de 8 nm est réduit à 2 nm. Bien que non négligeable,

cet écart est difficile à mesurer malgré l'excellente résolution spectrale du EELS. Toutefois, une étude expérimentale de l'influence du confinement du gaz d'électrons dans des nanoparticules d'argent a été proposée récemment [102]. Pour une variation similaire du rayon de 8 à 2 nm, l'écart mesuré est d'environ 200 meV. En supposant une valeur comparable pour des particules d'or, et sachant que les effets de non-localité ne sont pas les seuls à entrer en jeu lorsque l'on atteint des tailles nanométriques, notre modèle simplifié produit des résultats cohérents.

De plus, le champ d'application de ce formalisme pour une sphère isolée peut facilement être étendu à un ensemble complexe de plusieurs particules de forme arbitraire. En effet, l'expression du signal de perte (V.18) que nous avons établie fait intervenir le propagateur $\mathbf{S}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_0, \omega_0)$ de la structure métallique qui contient l'ensemble de sa réponse électromagnétique, et qui peut être calculé numériquement par la séquence de Dyson. Dans le cas de chaînes de sphères métalliques qui nous intéressent plus particulièrement, le calcul du propagateur, basé sur la méthode DDA, est détaillé dans la référence [124].

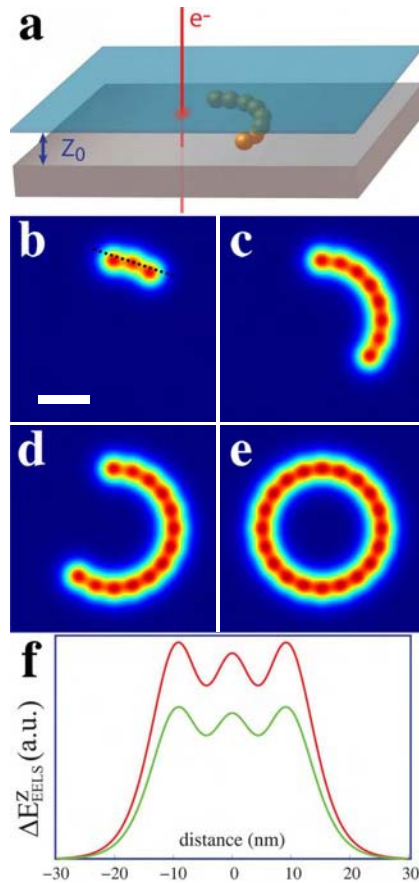


FIGURE V.9 – (a) Schéma d'une portion de chaîne de sphères d'or déposée sur un substrat diélectrique. La ligne rouge représente le faisceau d'électrons, et le plan bleu l'endroit où le processus inélastique s'opère. (b-e) Série d'image EELS de segments de chaînes de taille croissante, depuis un arc brisé (b) jusqu'à la construction d'un cercle complet (e). Les paramètres choisis pour ces calculs sont : énergie de perte $\hbar\omega_0 = 2.4eV$, rayon $a = 4\text{ nm}$, distance entre sphères $g = 1\text{ nm}$, et altitude du plan d'observation $Z_0 = 25\text{ nm}$. Barre d'échelle 25 nm. (f) Section d'intensité au niveau de la ligne pointillée du motif (b), pour une description locale (courbe rouge) et non-locale (courbe verte).

Grâce à la méthode décrite dans cette référence, nous avons calculé, à partir de la formule (V.20), une cartographie du signal EELS au voisinage de ces sphères assemblées. Pour cela, nous avons calculé le signal de perte dans un plan parallèle à l'échantillon (FIGURE V.9a). Les FIGURES V.9b à V.9e représentent une série d'image EELS calculées au voisinage d'un motif de chaîne en arc de cercle de longueur croissante à la fréquence de résonance du mode plasmon transverse $\hbar\omega_0 = 2.43 \text{ eV}$. Nous remarquons sur ces cartes que le signal EELS est extrêmement confiné au voisinage des sphères, ce qui est une manifestation de la loi de décroissance $1/Y_0^6$ de la formule (V.20). Ces simulations rappellent les images expérimentales de M. BOSMAN *et al.* enregistrées au voisinage de particules d'or d'une vingtaine de nanomètres. Enfin, nous comparons deux sections d'intensité de la carte (b) dans le cas d'une réponse locale (courbe rouge) et non-locale (courbe verte). L'effet de confinement dans ces particules de 4 nm de rayon réduit l'intensité du signal EELS mais n'en modifie pas les variations spatiales.

Grâce au formalisme que nous avons développé, nous disposons d'un outil de simulation numérique efficace pour analyser les spectres et images EELS expérimentales de chaînes de nanoparticules d'or, que nous présentons dans la section suivante.

V.2.3 Résultats expérimentaux

Coalescence des nanoparticules sous l'effet du faisceau d'électrons

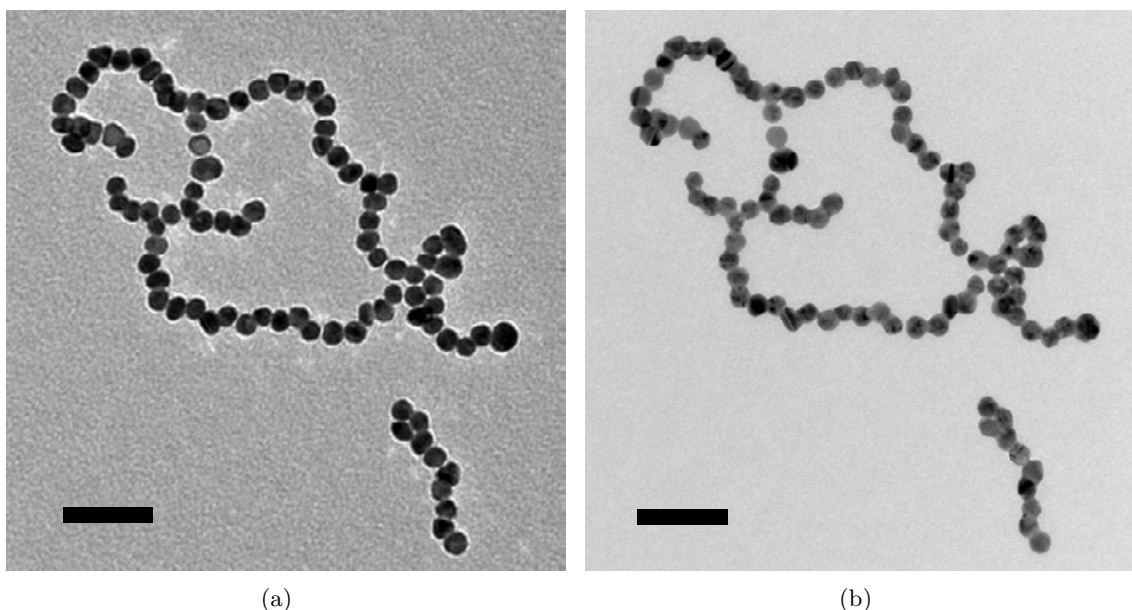


FIGURE V.10 – TEM d'un réseaux de nanoparticules auto-assemblées imagé dans un premier temps avec une tension d'accélération de 100 kV (a), puis de 200 kV (b). Barres d'échelle : 50 nm.

La préparation des échantillons pour cette étude expérimentale a consisté à déposer une goutte de solution de chaînes de nanoparticules (cf. section V.1.2) sur une membrane TEM de nitrure de silicium Si_3N_4 de 10 nm d'épaisseur (*SiMPore*). Un repérage des structures colloïdales sur membrane a été réalisé au microscope électronique en transmission (*Philips, CM20*). Afin d'ôter les résidus organiques (MEA et citrate) présents à la surface des nanoparticules, les échantillons ont été nettoyés dans un plasma à oxygène pendant une minute. Lors des premières séances de caractérisation au

TEM, la tension d'accélération des électrons était réglée à 200 kV. Pendant l'acquisition des images, nous avons constaté que les nanoparticules constituant les chaînes étaient fusionnées les unes aux autres. Soupçonnant le faisceau électronique d'avoir causé cette coalescence partielle, nous avons réalisé une nouvelle série d'échantillons à partir de la même solution de chaînes, et les avons imagées avec une tension d'accélération réduite à 100 kV (FIGURE V.10a). Dans ces conditions, le phénomène de jonction des nanoparticules a été considérablement réduit et était, dans certains cas, inexistant, ce qui permet d'exclure la possibilité que le nettoyage plasma ait provoqué cette fusion. Intéressés par les modifications des propriétés plasmoniques que pouvait induire cette fusion, nous avons envoyé ces échantillons imagés à 100 kV à M. BOSMAN pour les mesures EELS. Avant d'enregistrer les spectres, il lui a fallu retrouver les structures, qu'il a alors imagées à 200 kV pour induire la fusion. L'image (b) de la FIGURE V.10 montre cette fusion. Sur ce cliché TEM, nous devinons les macles sur les nanoparticules qui sont dans une orientation favorable à la diffraction électronique. Cela montre que la fusion est confinée à la zone de contact entre les particules mais n'a pas induit d'amorphisation des colloïdes. Au paragraphe suivant, nous analysons des cartes et spectres EELS de ces objets.

Étude d'une boucle

Nous commençons par étudier un motif constitué de 10 nanoparticules fusionnées. Cette structure relativement petite et simple devrait nous permettre de saisir les modifications majeures des propriétés optiques qu'engendre la fusion. L'image TEM de l'objet de 60 nm par 40 nm est représentée sur la FIGURE V.11a. Soulignons les dimensions extrêmement réduites de cette structure en comparaison des prismes et bâtonnets étudiés jusqu'à présent (dimensions typiques respectives de 600x600x25 nm et 300x20 nm), et pour laquelle seule une méthode à sonde électronique possède une résolution suffisante pour une analyse locale précise. De même que précédemment, nous remarquons la présence de macles sur le cliché TEM, ce qui indique que la structure cristalline des nanoparticules a été préservée après la fusion aux interfaces. La FIGURE V.11b est une composition de deux images EELS obtenues à des énergies de 1.6 eV (couleur rouge) et 1.1 eV (couleur bleue), soit des longueurs d'onde respectives de 775 nm et 1127 nm. Les régions où le signal de perte est élevé correspondent à une interaction particulièrement forte de la structure de métal avec le faisceau d'électrons. A ces fréquences, l'énergie cédée par ces derniers est majoritairement convertie en oscillations plasmon dans la chaîne métallique, car les transitions interbande de l'or, qui, dans le visible, sont une voie d'excitation des électrons concurrente des plasmons, deviennent des événements peu probables dans le proche infrarouge [20]. Sous cette hypothèse, la carte de perte V.11b montre que des modes plasmons différents se manifestent en deux régions distinctes de ce motif (*nord sud* ou *est ouest*) selon que l'énergie d'excitation vaut 1.6 eV ou 1.1 eV. Ainsi, en jouant sur ces deux longueurs d'onde, il est possible de contrôler la variation spatiale de la LDOS au voisinage immédiat de la structure. A 1.1 eV, le signal provient de la grosse particule située à l'extrémité linéaire du motif ainsi que d'une portion de la boucle circulaire, tandis qu'à 1.6 eV, le signal est plutôt localisé au niveau de cette boucle. Nous pouvons donc imaginer que le mode de plus basse énergie correspond à une oscillation des électrons sur presque toute la longueur de la chaîne (représenté par le segment bleu puis violet sur la carte V.11b). L'autre mode, à 1.6 eV, serait le fruit d'une oscillation sur une portion plus réduite de la chaîne, représentée par le segment violet. Afin d'obtenir un ordre de grandeur de la position spectrale des plasmons de surface supportés par ces deux segments de la chaîne, nous avons simulé le spectre d'extinction d'un cylindre de taille

équivalente, soit 12 nm de diamètre et 60 ou 80 nm de long, selon que l'on considère le segment violet ou les segments violet et bleu. Le spectre du petit cylindre présente une large résonance entre 700 et 900 nm, ainsi qu'un maximum beaucoup moins intense à 1130 nm. La résonance à 800 nm correspond à une énergie de 1.55 eV, valeur proche du spectre rouge de la FIGURE V.11c que nous étudierons plus en détail au paragraphe suivant. L'autre cylindre présente aussi un fort signal d'extinction vers 800 nm, mais sa résonance à 1130 nm, soit 1.1 eV, est bien plus marquée que pour le petit cylindre. Un comportement similaire est observé sur le spectre bleu de la FIGURE V.11c. Ces résultats confortent l'hypothèse d'une oscillation des électrons le long de la chaîne complète ou le long de la boucle.

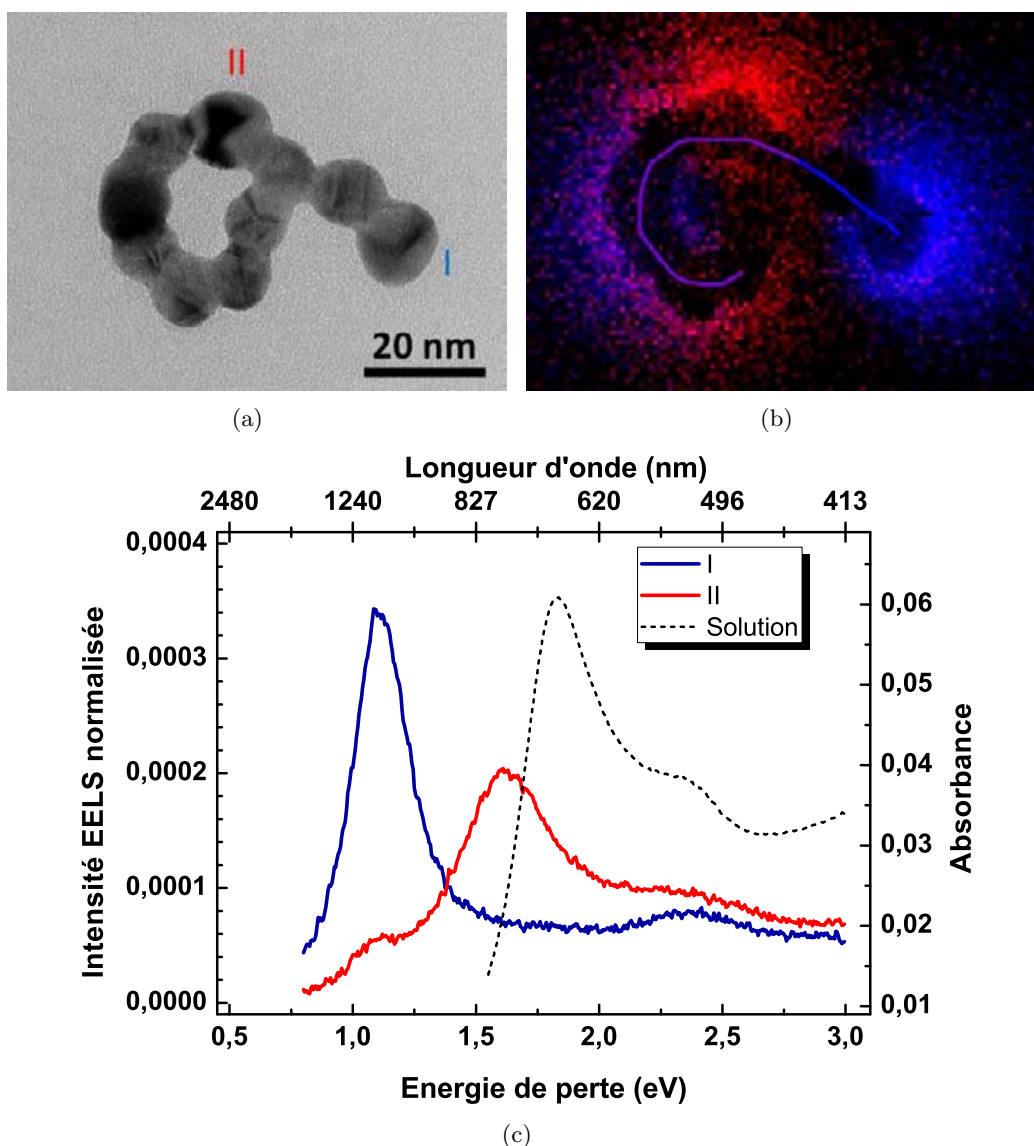


FIGURE V.11 – (a) Image TEM d'un motif de chaîne fusionnée de 10 particules. (b) Superposition de deux images EELS SI enregistrées à 1.6 eV (pixels rouges) et à 1.1 eV (pixels bleus). (c) Spectres EELS mesurés en deux endroits différents du motif, identifiés par les chiffres romains sur la figure (a). Les spectres EELS sont normalisés de manière à ce que l'intensité du pic de perte nulle soit égale à 1. Ligne pointillée : rappel du spectre d'absorption des chaînes en solution de la FIGURE V.3.

Afin de poursuivre l'analyse, nous nous intéressons aux spectres EELS locaux (FIGURE V.11c)

enregistrés dans les deux zones de la cartographie où le signal est le plus intense (cf. marqueurs "I" et "II" sur l'image V.11a). Nous remarquons que ces deux spectres présentent une résonance décalée vers les basses énergies par rapport au mode longitudinal des chaînes non fusionnées en solution dont le spectre d'absorption est représenté par la ligne pointillée. Sur les deux spectres EELS, nous retrouvons le pic du mode transverse à 2.4 eV, soit 516 nm, que l'on observe à 520 nm sur le spectre d'absorption en solution. Ce décalage est probablement dû à la différence de milieu environnant entre les spectres EELS (vide) et d'absorption (eau). Il est logique que ce mode transverse soit peu affecté par la fusion puisqu'il correspond à une oscillation des électrons perpendiculairement à l'axe des chaînes. De même, nous comprenons que le mode longitudinal des chaînes non fusionnées, lié au couplage, et donc, aux distances entre nanoparticules, soit grandement affecté par la fusion de celles-ci. En regardant plus en détail le spectre mesuré en "I", nous observons une très forte intensité du signal de perte à 1.1 eV, en cohérence avec la cartographie V.11b. Nous notons aussi l'absence totale de surintensité du signal de perte à 1,6 eV, ce qui renforce l'idée que le mode plasmon associé à cette énergie demeure confiné dans la boucle circulaire. De même, en plaçant le faisceau électronique en "II", le spectre EELS recueilli est maximal à 1.6 eV, ce qui est cohérent avec la carte enregistrée à cette énergie de perte (FIGURE V.11b). Par ailleurs, nous remarquons la présence d'un surcroît d'intensité à 1.1 eV sur ce spectre, étayant ainsi l'hypothèse d'un mode plasmon à cette énergie qui "court" sur toute la longueur de la chaîne, et pouvant être excité en plusieurs endroits de celle-ci. L'excitation la plus efficace de ce mode s'effectue depuis la position "I", tandis que le site "II" est le plus favorable pour exciter le mode de boucle.

Cette première étude EELS nous a permis d'en savoir un peu plus sur le comportement plasmonique des assemblages de particules d'or fusionnées. En particulier, les spectres EELS expérimentaux, ainsi qu'une analogie avec des spectres d'extinction théorique, indiquent un décalage conséquent des modes longitudinaux supportés par ces chaînes après fusion des nanoparticules. Dans le paragraphe suivant, nous analysons plus en détails ce décalage à l'aide de spectres EELS simulés en nous basant sur le formalisme introduit précédemment.

Décalage spectral induit par la fusion

Dans la section V.2.2, nous avons montré que le signal de perte est lié au propagateur du champ associé à la structure. Pour simuler le spectre de perte d'énergie d'un objet métallique, nous avons donc calculé le propagateur de cet objet à différentes énergies grâce à la séquence de Dyson. Afin de visualiser l'effet de la fusion, nous avons choisi d'étudier une sphère seule puis des petits motifs de chaînes fusionnées de taille croissante discrétisées dans un maillage cubique à faces centrées. Les résultats sont présentés sur la FIGURE V.12. Pour une sphère isolée (courbe noire), nous retrouvons le pic de résonance dipolaire à 2,4 eV, qui est un résultat bien connu pour des particules d'or de dimensions très inférieures à la longueur d'onde. En passant d'une sphère seule à deux sphères fusionnées, les propriétés spectrales de la structure sont modifiées. Un effet mineur est que la résonance du mode transverse à 2.4 eV voit son maximum d'intensité réduit et décalé vers le rouge. L'effet principal de la transition d'une à deux sphères est l'apparition d'un pic de résonance lié au mode longitudinal d'oscillation. Il se situe à 2.1 eV (*i.e.* 590 nm), soit un décalage de 70 nm par rapport à la résonance dipolaire d'une sphère unique. Pour un trimère fusionné, cette résonance se décale à 1.9 eV (653 nm) et gagne en intensité, tandis que nous voyons se dessiner de nouveaux modes à 1.4 eV dans le proche infrarouge. Enfin, pour un motif de quatre sphères fusionnées, le mode longitudinal principal est à 1.7 eV environ (729 nm),

et nous enregistrons un signal de perte non négligeable jusqu'à 1 eV (1240 nm). En supposant que ce décalage d'environ 0.2 eV par ajout d'une sphère est systématique, nous attendons un maximum du signal de perte à 1.5 eV pour un motif de 5 particules, et à 0.9 eV pour une chaîne de 8 sphères fusionnées. Or, si nous revenons à l'assemblage de 10 particules étudié précédemment, le mode de boucle semble confiné sur 5 à 6 particules, tandis que le second mode identifié couvre 8 particules. Les valeurs expérimentales mesurées à 1.6 eV et 1.1 eV sont assez proches de notre extrapolation, d'autant plus que la propagation des électrons à la surface du motif réel est probablement entravée par les joints de grains et les corrugations de surface. De plus, nous avons probablement surestimé le décalage spectral qui se produit après l'ajout d'une sphère en considérant celui-ci constant et égal à 0.2 eV, alors qu'il semble se réduire à mesure que le motif grandit.

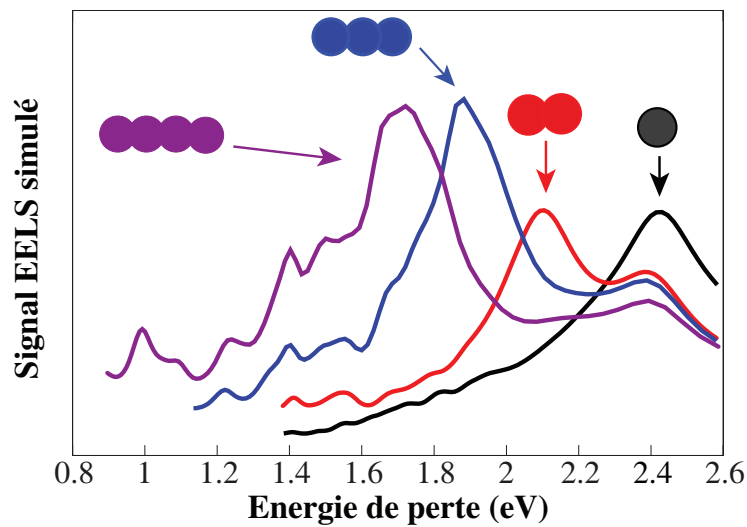


FIGURE V.12 – Spectres EELS calculés au voisinage d'une sphère d'or isolée, et de deux, trois et quatre sphères fusionnées de 12 nm de diamètre.

Pour résumer, cette série de simulations a montré que la transition d'une assemblée de sphères isolées à un dimère fusionné conduit à une diminution d'intensité et à un faible décalage vers le rouge du mode transverse, ainsi qu'à l'apparition d'un mode d'oscillation le long de l'axe du dimère. Ce mode se renforce et se décale vers le rouge à mesure que la longueur de la chaîne fusionnée augmente, tandis que l'intensité du mode transverse diminue. De plus, à partir de 3 ou 4 particules fusionnées, nous voyons apparaître des modes plasmons de très basse énergie.

Il serait intéressant d'utiliser ce formalisme pour reproduire les deux spectres EELS expérimentaux de la FIGURE V.11c. Cependant, il faut un temps considérable pour calculer le spectre d'une chaîne de quatre sphères, car le calcul auto-cohérent du propagateur doit être effectué pour chaque longueur d'onde d'échantillonnage. Pour le motif de 10 nanoparticules qui nous intéresse, avec un maillage de même densité que les simulations précédentes pour assurer la convergence du code et reproduire les variations topographiques de surface auxquelles sont particulièrement sensibles les LSP, le calcul auto-cohérent serait tellement long qu'il faudrait disposer d'une version parallélisée de la séquence de Dyson afin d'obtenir la simulation dans un temps raisonnable. Aussi, au paragraphe suivant, nous allons étudier des cartes EELS simulées de ce motif particulier, car la cartographie du signal de perte

à une énergie donnée nécessite la connaissance du propagateur qu'à cette seule fréquence, et donc, un seul calcul auto-cohérent.

Cartes EELS expérimentales et simulées

Boucle de particules

L'image V.13a est une carte EELS expérimentale à 2.5 eV de la chaîne de la FIGURE V.11a.

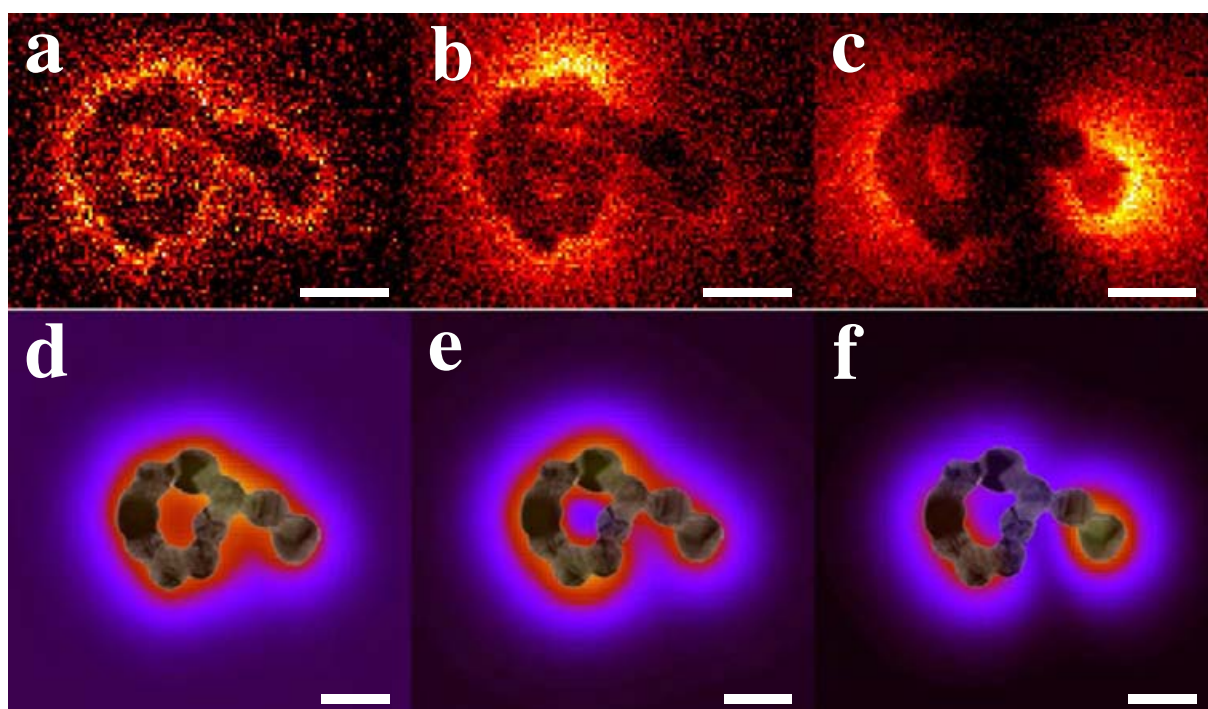


FIGURE V.13 – (a-c) Images EELS expérimentales de la structure de la FIGURE V.11a à des énergies respectives de 2,5 eV, 1.6 eV, et 1.1 eV. (d-f) Images EELS simulées correspondantes. L'image TEM de la structure a été superposée à ces cartes. Barres d'échelle : 20 nm.

Nous constatons que le signal de perte est homogène sur l'ensemble de la périphérie de la structure, conformément à l'idée que le mode plasmon à cette énergie résulte d'une oscillation transverse du gaz d'électrons dans chacune des nanoparticules. Nous remarquons par ailleurs sur cette image que le niveau de bruit est élevé, car l'efficacité de cette résonance transverse est réduite dans les structures fusionnées. Sur la carte V.13b à 1.6 eV, nous visualisons un peu mieux où se localise le signal de perte par rapport à l'image composée V.11b. Le signal est effectivement confiné au niveau de la boucle et il est moins uniforme qu'à 2.5 eV, signe qu'il s'agit d'un comportement collectif. Le rapport signal sur bruit est qualitativement amélioré en accord avec les intensités relatives de ces deux modes constatées sur les spectres théoriques V.12 et expérimentaux V.11c. Cette diminution du bruit par rapport au signal de perte est encore plus marquée à 1.1 eV (V.13c). Nous remarquons par ailleurs une absence de signal sur la partie centrale du motif, ce qui ne va pas dans le sens d'une oscillation longitudinale sur la quasi-totalité de la structure. Toutefois, il se peut que l'on assiste là à une compétition entre les modes à 1.6 eV et 1.1 eV, le premier ayant une distribution spatiale particulièrement favorable en "II"

(cf. image V.11a), et le second en "I". De cette façon, lorsque le faisceau balaye la zone "II", la grande majorité des électrons interagit avec ce mode plasmon. Cette idée est renforcée par la présence d'un léger pic à 1.1 eV en "II" (V.11c, spectre rouge).

Pour simuler la carte EELS autour du motif à ces énergies, la structure a été modélisée par une série de sphères en mesurant minutieusement les positions des centres des particules et leurs dimensions grâce à l'image V.11a. A partir de ces mesures, nous avons créé la structure dans un maillage cubique à faces centrées en supposant que la boucle est plane. La cartographie du signal de perte à 2.5 eV (FIGURE V.13d) est fidèle aux observations, avec un signal uniforme sur toute la structure. La carte simulée à 1.6 eV (V.13e) reproduit bien les surintensités observées aux extrémités *nord* et *sud* de la chaîne, ainsi qu'un signal faible à la pointe *est* et quasiment nul au centre de la boucle. La localisation du signal de perte est aussi très bien rendue à 1.1 eV (carte V.13f). De plus, les intensités relatives observées dans les deux zones de localisation de la LDOS sont aussi qualitativement reproduites. Enfin, les trois simulations reflètent l'évolution croissante du rapport signal sur bruit à mesure que l'énergie du signal de perte diminue.

Cette séquence de simulations a montré que le modèle développé reproduit fidèlement les cartes expérimentales. Grâce à ces dernières et aux simulations correspondantes, nous avons mis en évidence des modes plasmons de basse énergie ayant des configurations spatiales et spectrales différentes. A partir de ces chaînes fusionnées, il est donc possible de concevoir une ingénierie modale permettant de modifier spectralement la distribution spatiale de la LDOS au voisinage des chaînes. Afin d'explorer pleinement les possibilités offertes par ces structures fusionnées, nous étudions au paragraphe suivant un chaîne plus grande et de forme plus complexe.

Chaîne complexe étendue

Nous nous intéressons à une chaîne fusionnée constituée de 71 nanoparticules (FIGURE V.14a). Cette structure est bien trop grande pour simuler son comportement sous le faisceau d'électrons avec la même méthode de discrétisation que précédemment, même s'il s'agit de simuler une carte, pourtant moins gourmande qu'un spectre en ressources de calcul. Pour simuler une telle carte, nous avons donc décidé de modéliser la réponse des particules par une polarisabilité dipolaire ponctuelle au centre de chacune des sphères. Grâce à la méthode décrite dans la référence [124], nous avons calculé le propagateur associé à l'ensemble de cette chaîne étendue. Cette modélisation de la réponse n'est *a priori* valide que pour une étude du mode transverse à 2.5 eV, c'est pourquoi nous nous sommes focalisés sur une carte à cette énergie dans un premier temps. La FIGURE V.14b représente la cartographie expérimentale du signal de perte à cette énergie. Le signal est uniforme sur l'ensemble de la chaîne, avec toutefois une intensité légèrement plus importante dans les zones comportant une forte densité de nanoparticules. Ceci indique que le mode transverse existe toujours et se maintient à 2.5 eV dans le cas de structures fusionnées complexes et étendues. La carte simulée (FIGURE V.14c) reproduit fidèlement les variations du signal de perte, y compris le surcroît d'intensité mesuré sur la partie centrale de la structure où la densité de nanoparticules est importante. Afin d'obtenir un ordre de grandeur du fort confinement spatial de la LDOS observé à cette énergie, nous avons représenté une série de sections d'intensité expérimentale suivant la normale à la surface métallique (FIGURE V.14d). La zone de la carte où ont été prélevées ces sections est représentée par la lettre "S" sur la FIGURE V.14a. Malgré un

faible rapport signal sur bruit, nous mesurons une décroissance nette et brusque, de l'ordre de 25 nm pour une décroissance du signal d'environ 95%. Nous avons représenté des sections de la carte simulée prélevées dans la même zone (FIGURE V.14b). Ces sections confirment cet ordre de grandeur de la décroissance. Cette décroissance semble nettement moins forte que la loi en $1/r^6$ calculée analytiquement pour une sphère isolée. Le fait que la valeur de décroissance expérimentale soit moins abrupte s'explique, en partie, par la contribution des nanoparticules voisines. Cette hypothèse est étayée par la brusque décroissance sur les cartes expérimentale et simulée au niveau de portions de la chaîne où les nanoparticules sont relativement isolées (partie linéaire à l'ouest de la structure par exemple). Le signal est cependant trop bruité sur cette partie de la carte pour pouvoir en représenter des sections.

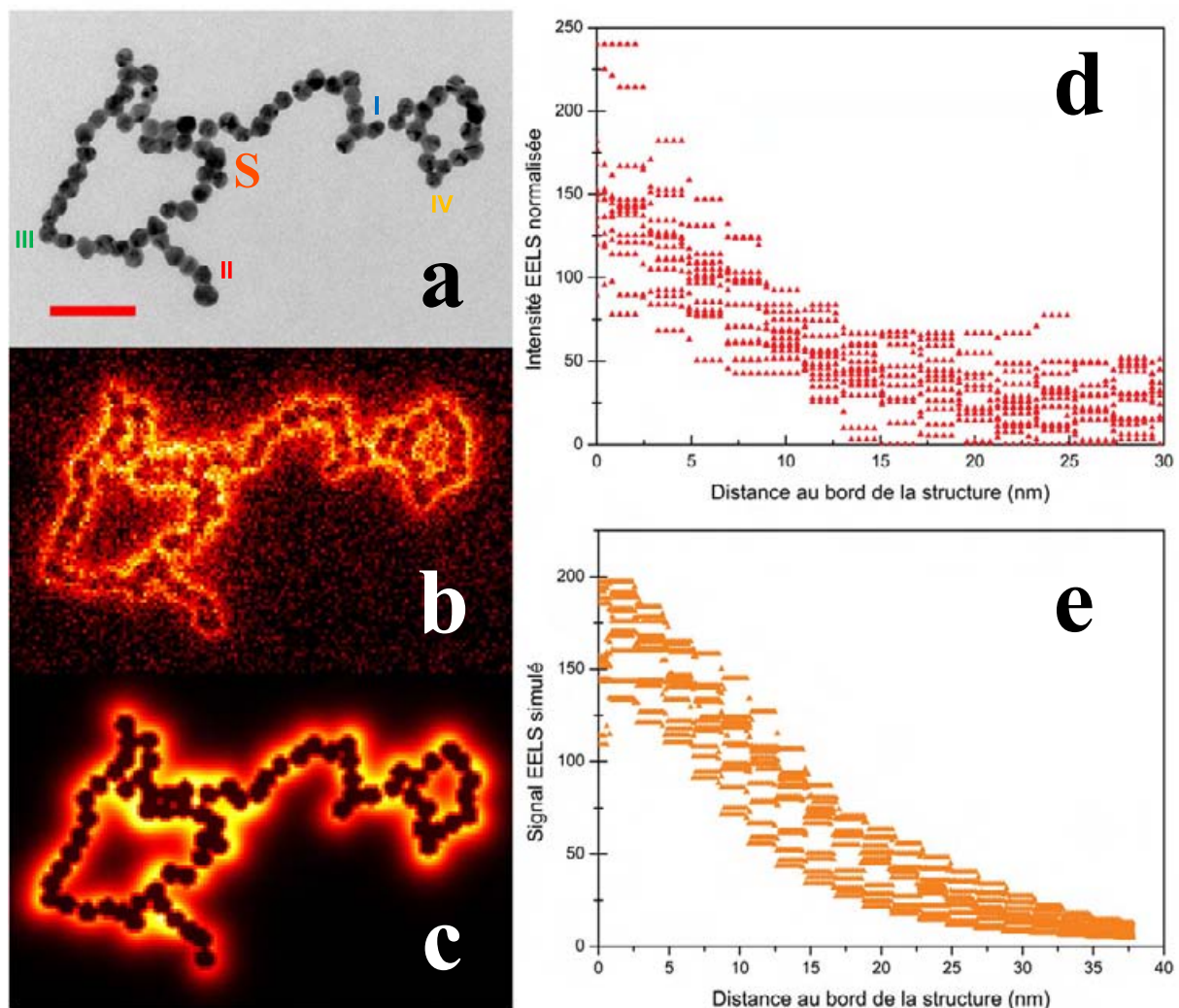


FIGURE V.14 – (a) Image TEM d'une chaîne de 71 particules fusionnées. Barre d'échelle : 50 nm. (b) Image SI EELS expérimentale à 2.5 eV. (c) Image EELS calculée en supposant une réponse dipolaire de chacune des sphères. Afin de représenter l'absorption du faisceau d'électrons lorsqu'il passe sur la structure, nous avons évidé la carte d'intensité au niveau des particules. (d) Représentation d'une série de sections horizontales de l'intensité de la carte EELS depuis le bord de la structure en s'éloignant de celle-ci. Les sections ont été mesurées au niveau de la lettre "S" sur l'image (a). (e) Sections correspondantes issues de la carte simulée (c).

Le code Fortran que nous utilisons ne permettant pas de simuler en détail le comportement spatial et spectral aux basses énergies de cette chaîne étendue, nous allons maintenant décrire et analyser qualitativement les spectres locaux et les cartes mesurés expérimentalement sur cet objet.

Contrôle spectral de la réponse modale d'une chaîne fusionnée complexe

La FIGURE V.15a représente une série de 4 spectres locaux du signal de perte, enregistrés aux positions "I", "II", "III", et "IV" réparties en divers endroits de la structure (positions repérées sur la FIGURE V.14a). De multiples maxima liés au couplage émergent à partir de 1.6 eV (775 nm) et jusqu'à 0.38 eV, soit une longueur d'onde équivalente de 3260 nm. En plus du mode transverse, le spectre "I" présente 3 maxima, celui de basse énergie à 0.38 eV étant particulièrement intense. Le signal de perte mesuré en "II" comporte un seul pic à 0.6 eV, tandis que le "III" et le "IV" présentent un maximum absolu respectivement à 0.79 eV et à 1.21 eV. Les cartes enregistrées aux énergies de perte de ces maxima sont représentées par les FIGURES V.15b à f.

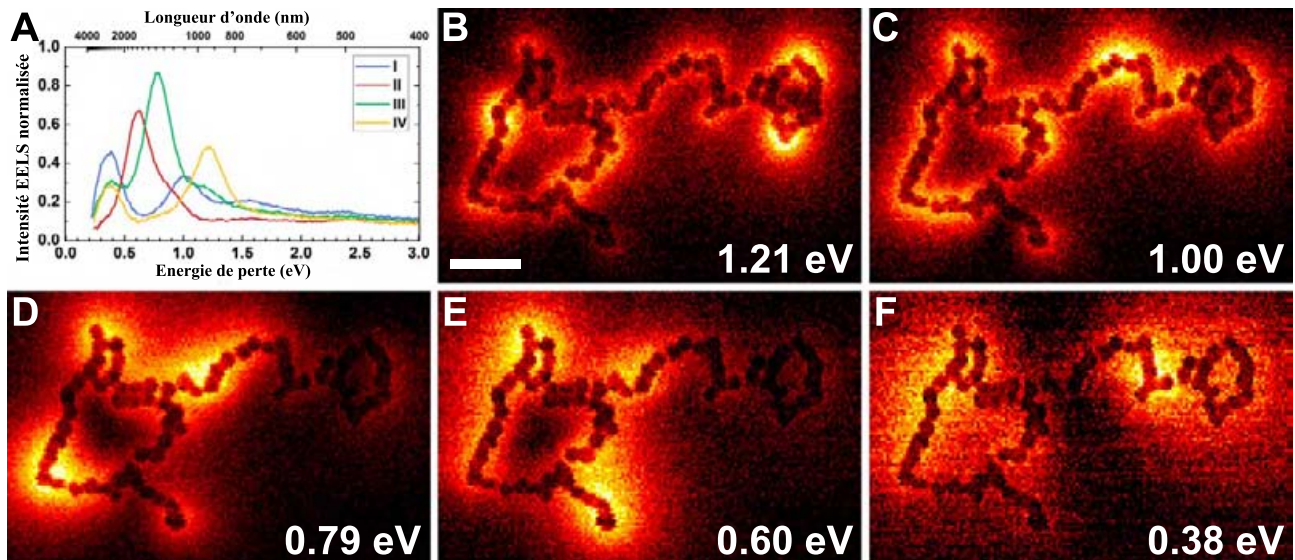


FIGURE V.15 – (a) Série de quatre spectres EELS normalisés enregistrés en divers endroits d'une chaîne de nanoparticules fusionnées. L'image TEM de cette structure et les points de mesure ces spectres sont représentés sur la FIGURE V.14a. (b-f) Série d'images EELS expérimentales de cette structure enregistrées sur une fenêtre de 0.1 eV centrée sur des énergies respectives de 1.21 eV, 1 eV, 0.79 eV, 0.6 eV, et 0.38 eV. Barre d'échelle : 50 nm.

A 1.21 eV (V.15b), un faible signal de perte est enregistré quasiment partout autour de la structure, et nous remarquons trois portions de trois nanoparticules de la chaîne pour lesquelles le signal est beaucoup plus intense. L'un de ces trois motifs coïncide avec la position "IV", où le spectre enregistré présente justement une résonance à cette énergie. La carte V.15c, mesurée à 1 eV, présente des modulations de la LDOS semblables mais dans des zones différentes. De plus, la décroissance du signal en s'éloignant de la surface de métal est plus douce. Cette tendance se poursuit à 0.79 eV sur la carte V.15d, dont la répartition de l'intensité est plus hétérogène, avec des portions de chaînes où la perte d'énergie est très forte et d'autres où l'interaction avec le faisceau est presque nulle. En particulier, le signal est inexistant au niveau de la boucle située à l'extrémité *est*, ce que confirme la faible intensité

enregistrée à cette énergie sur le spectre "IV". A 0.79 eV (V.15e), soit près de 1570 nm, le confinement du signal le long des chaînes est relâché par rapport à la carte à 2.5 eV, mais reste toutefois important, d'autant plus que l'énergie est très basse dans ce cas. Néanmoins, nous notons toujours une localisation du signal et donc de la LDOS, autour de certains motifs uniquement. En particulier, l'extrémité *sud* de la chaîne, jusqu'alors muette, est très intense, en accord avec le spectre "II". La dernière carte simulée (V.15f) correspond à une énergie de perte extrêmement faible d'environ 0.38 eV, soit 3260 nm. Le confinement du signal est moins marqué. Nous observons toutefois une localisation de la perte d'énergie sur certaines parties de la chaîne uniquement. Ces zones sont assez étendues, ce qui explique que nous observions un maximum à cette énergie sur trois des quatre spectres de la FIGURE V.14a. Le signal EELS est particulièrement intense au niveau de la zone "I", là où la plus forte intensité a été mesurée tous spectres locaux et toutes énergies confondus. En considérant l'ensemble des cinq cartes, nous remarquons qu'il y a très peu de fractions de cette chaîne où une localisation de la LDOS ne puisse être induite par un choix d'énergie adapté.

Avec cette dernière série de mesures expérimentales, nous avons aperçu les propriétés remarquables de chaînes de nanoparticules d'or fusionnées. Celles-ci supportent des oscillations plasmons à très basse énergie qui permettent de contrôler spectralement la localisation de la LDOS. Ces modes longitudinaux de basse énergie pourraient être exploités pour le transport (adressage de molécule par exemple) et le traitement de l'information.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé un formalisme nous permettant de calculer des spectres EELS et de cartographier assez fidèlement le signal de perte de chaînes fusionnées de quelques particules, voire de plusieurs dizaines dans le cadre d'une réponse dipolaire simplifiée. Ce modèle permet *a priori* de simuler le comportement de chaînes plus complexes, la limitation à laquelle nous avons fait face n'étant pas conceptuelle mais technique. En effet, obtenir de tels calculs en un temps raisonnable nécessiterait de réécrire le code de manière à paralléliser la séquence de Dyson.

Néanmoins, cet outil de simulation s'est montré précieux pour l'interprétation de mesures EELS expérimentales sur ces objets. La conclusion principale de cette analyse est que la modification topographique induite par la fusion des nanoparticules engendre, dans une chaîne unique, de nombreux modes plasmon depuis le proche infrarouge jusqu'à près de 3 micromètres. Ces modes sont résonants à des énergies distinctes et présentent des distributions spatiales différentes, ce qui permet de contrôler, avec un ajustement de la longueur d'onde d'excitation, les parties de la chaîne où la LDOS est localisée. La technique expérimentale EELS présente la particularité de sonder aussi bien les modes radiatifs que les modes noirs. Il serait intéressant de déterminer par une méthode expérimentale quels modes sont associés à une émission de lumière en champ lointain. Réciproquement, cela permettrait de connaître les modes pouvant être adressés par une source de lumière infrarouge. La cathodoluminescence est une méthode dont la résolution permettrait une telle étude, à condition que l'on dispose d'un détecteur suffisamment sensible dans l'infrarouge.

Une exploitation possible du confinement latéral de la LDOS à basse énergie (longueur d'onde de 3 micromètres) est le guidage plasmonique. Pour illustrer cela, nous montrons une image EELS enregistrée à 0.89 eV (FIGURE V.16) d'un réseau étendu de particules fusionnées.

Par ailleurs, les chaînes de nanoparticules non fusionnées n'ont été étudiées jusqu'à présent qu'avec des techniques expérimentales peu résolues spatialement (spectrométrie d'absorption [58], luminescence à deux photons [155]) qui n'ont pas permis de distinguer le comportement plasmonique de différentes classes de motifs (boucle, zig-zag, bifurcation) ni la localisation du champ proche associé qui ont été prédits par des études théoriques [169, 124]. Ces modes sont probablement limités à la fenêtre spectrale 650–750 nm à cause du désordre qui règne dans les chaînes. Nous pouvons envisager un meilleur contrôle de la distance entre nanoparticules par l'utilisation de molécules différentes (comme le propose par exemple la référence [60] avec le cucurbit[n]uril) ce qui devrait assurer un meilleur guidage de l'énergie électromagnétique. Au contraire, ce désordre pourrait aussi être exploité pour un meilleur contrôle de la distribution modale selon le principe de la localisation d'Anderson.

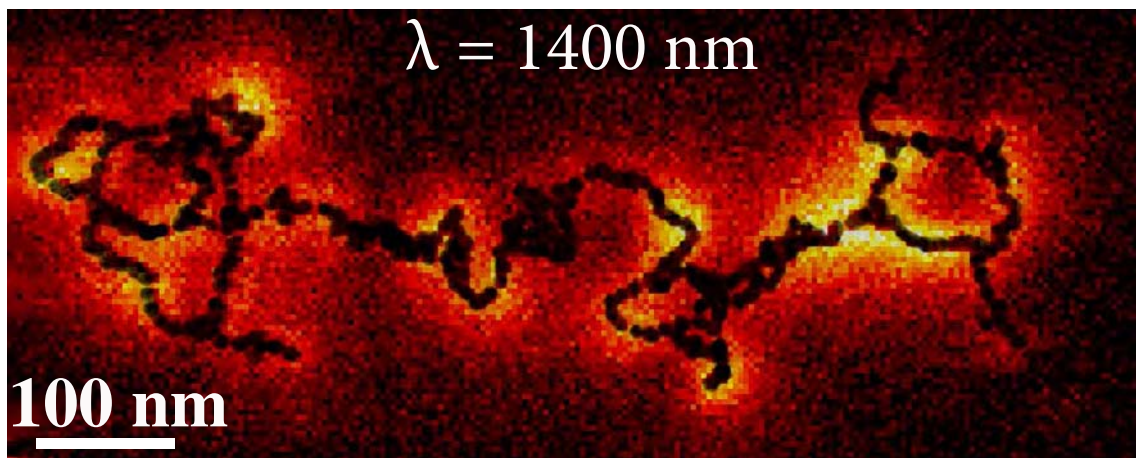


FIGURE V.16 – Image EELS à 0.89 eV d'un réseau étendu de particules fusionnées. L'image TEM est superposée à cette carte.

Conclusion et perspectives

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié expérimentalement et théoriquement la réponse modale plasmonique de nanoparticules de formes variées considérées isolément ou en situation de couplage électromagnétique. Pour cela, nous avons utilisé trois techniques expérimentales : la photomigration moléculaire, la luminescence à deux photons, et la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons. Pour chacune de ces méthodes, nous avons développé un modèle analytique simple qui nous a permis d'appréhender les mécanismes principaux à l'origine des signaux mesurés. En nous inspirant de ces modélisations, la polyvalence du formalisme des fonctions de Green nous a permis de calculer des images et des spectres en très bon accord avec les données expérimentales. Grâce à ces résultats théoriques et expérimentaux, nous avons amélioré notre compréhension et notre connaissance des propriétés des modes plasmoniques supportés par différentes particules de métal.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au contraste optique au voisinage d'objets métalliques immergés dans un milieu diélectrique. Grâce au modèle analytique de la polarisabilité dipolaire effective d'une sphère de taille très sub-longueur d'onde déposée sur une surface diélectrique, nous avons étudié les variations du contraste optique au voisinage de particules nanométriques. En particulier, le rôle, dans la modulation de ce contraste, de la réponse intrinsèque du métal (représentée par sa fonction diélectrique complexe) a été précisé. Ce sont les changements de signe de la partie réelle de la constante diélectrique qui expliquent les variations de la visibilité optique au plus près de la particule. Une partie réelle nulle se manifeste par une invisibilité de la particule à la longueur d'onde correspondante. Les changements de signe de cette quantité n'ont lieu que lorsque la nanoparticule d'or est environnée d'un milieu transparent d'indice de réfraction élevé (environ 1,55). Nous avons illustré expérimentalement ce phénomène par la cartographie indirecte du contraste optique au-dessus de colloïdes d'or prismatiques à l'aide d'un composé photosensible nouveau, le tBuCN. Pour une longueur d'onde d'excitation de 457 nm, les cartes simulées du champ électrique au-dessus de ces prismes d'or reproduisent en négatif les images AFM de la topologie du film photosensible, ce qui confirme, dans le cadre original de particules colloïdales étudiées par migration du tBuCN, la validité des modèles déjà établis de la transduction du signal optique en migration moléculaire qui prévoient un déplacement de molécules depuis les zones de forte vers les régions de faible intensité lumineuse. Ces données expérimentales nous ont permis de mettre en évidence un effet d'échelle, c'est-à-dire l'observation d'une distribution du champ électrique similaire au voisinage de deux prismes de tailles différentes à des longueurs d'onde différentes.

Ensuite, nous avons utilisé une technique expérimentale complémentaire de mesure du champ optique, la luminescence à deux photons (*Two Photon Luminescence* – TPL). Plus précisément, le signal

de luminescence est lié au carré de l'intensité du champ électrique dans les objets plasmoniques. Cette dépendance quadratique permet, malgré la limite de diffraction, de mesurer la localisation du champ électrique dans des objets métalliques avec une excellente résolution. Nous avons, dans un premier temps, étudié la réponse non-linéaire de bâtonnets colloïdaux isolés puis couplés. Ces résultats ont mis en évidence la sensibilité à la polarisation incidente du signal de luminescence et donc des modes plasmons dans ces structures. Ce paramètre est un moyen efficace de contrôler spatialement la distribution d'intensité du champ électrique local. L'outil de simulation du signal TPL que nous avons développé reproduit cette dépendance pour un bâtonnet seul, et même pour des bâtonnets couplés, pour certaines directions de polarisation. Nous avons ensuite porté notre attention sur les prismes colloïdaux étudiés préalablement par photomigration. Cela nous a permis de mieux mettre en évidence la dépendance du signal de luminescence en fonction de la polarisation, qui se caractérise pour ces structures par une circulation des trois lobes d'intensité situés aux extrémités du triangle, et qui est fidèlement reproduite par les cartes simulées, jusque dans les intensités relatives des lobes. Puis, nous avons étudié l'effet d'un changement de taille ou d'une modification de la morphologie des prismes par troncature depuis le triangle régulier jusqu'à l'hexagone. Les images expérimentales, appuyées par les simulations, confirment le comportement modal des objets. Ces prismes se comportent comme des cavités plasmoniques dans lesquelles différents modes plasmons peuvent exister. La distribution spatiale des modes, projetée suivant la direction de polarisation, respecte la symétrie des objets. A une longueur d'onde fixée, la troncature des prismes induit une redistribution de l'intensité des modes plasmon. De plus, pour un type de géométrie donné, un effet d'échelle est à nouveau observé lorsque la longueur d'onde incidente est constante et la taille de l'objet modifiée, et vice versa.

L'étude TPL sur les prismes a suggéré que le signal de luminescence n'est pas seulement la manifestation du champ électrique à la surface métallique. En effet, l'idée, déjà évoquée dans la littérature [17], que la densité locale d'états (LDOS) contribue à ce signal non-linéaire a été renforcée par des images TPL obtenues avec une polarisation circulaire. Ces observations ont motivé un développement analytique afin de démontrer formellement le lien entre LDOS et TPL. Cette démonstration conduit à l'élaboration d'un nouvel outil numérique de simulation permettant de calculer, dans la particule métallique, la LDOS des plasmons convoluée par la taille finie du faisceau d'éclairage, par opposition avec les méthodes expérimentales et théoriques précédentes qui mesurent la densité locale d'états photoniques à l'extérieur du métal. L'utilisation conjointe de l'outil expérimental et du modèle numérique nous a ensuite permis d'explorer deux moyens de modifier la distribution spatiale et spectrale des modes plasmons dans des structures métalliques. Nous avons dans un premier temps exploré théoriquement l'effet d'une modification de taille et de forme sur la répartition de la LDOS. Nous avons ainsi confirmé la possibilité de contrôler la topographie des modes plasmons en changeant la géométrie des cavités plasmoniques, effet qui a aussi été démontré expérimentalement avec la méthode de luminescence à deux photons. Puis, l'influence du couplage électromagnétique sur la distribution modale a été étudiée à partir d'images expérimentales et de cartes simulées de dimères de prismes. Le couplage peut effectivement induire une redistribution de la figure modale dans chacun des objets mais cette conséquence n'est pas systématique. En effet, il semblerait que le recouvrement spectral des LDOS plasmoniques des objets ainsi que la proximité et la bonne orientation de leurs faces cristallines soit un pré-requis pour un couplage efficace. A partir de cartes du carré de la LDOS partielle plasmonique simulées dans un cas de couplage favorable, nous proposons pour la première fois, par une expérience

de pensée, une application potentielle de ces objets colloïdaux sous la forme d'un nouveau concept de porte logique modale plasmonique.

Enfin, nous avons étudié des chaînes de nanoparticules coalescées, dont la réponse plasmonique n'a jamais été mesurée à notre connaissance. Les petites dimensions transverses (diamètre des chaînes de 12 nm environ) associées à leur extension longitudinale pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres rendent ces systèmes singuliers à la fois très prometteurs et très difficiles à caractériser, même avec une technique particulièrement résolue spatialement et spectralement comme l'EELS. Aussi, ce fut un véritable tour de force de notre collaborateur M. BOSMAN que d'être parvenu à cartographier avec une résolution sans précédent le signal de perte autour de ces objets, ainsi que d'avoir mesuré localement leur réponse spectrale. Afin de simuler des images et des spectres de ce signal de perte, nous avons dans un premier temps, développé un modèle analytique simple portant sur une sphère d'or isolée balayée par un faisceau électronique. Cela nous a permis de décrire l'interaction entre les électrons rapides du faisceau et ceux de la surface du métal qui interviennent dans l'oscillation plasmon de l'objet. Ce formalisme, généralisable avec la méthode de Green à des particules de forme arbitraire, illustre, conformément à d'autres travaux théoriques [18] utilisant une approche différente, la relation entre signal de perte et LDOS projetée le long de la trajectoire de l'électron rapide. Nous avons ainsi pu comparer les résultats expérimentaux de chaînes coalescées de complexité croissante avec les calculs théoriques de la LDOS à proximité des objets scrupuleusement modélisés. Ces données montrent que le mode d'oscillation transverse mesuré sur des sphères seules ou assemblées mais non fusionnées est conservé après fusion. Les résultats traduisent aussi l'apparition de modes plasmon longitudinaux fortement décalés vers les fréquences infrarouge sous l'effet de la coalescence. Tandis que le mode transverse, associé à une LDOS extrêmement confinée sur une vingtaine de nanomètres autour des objets, est uniforme sur l'ensemble des chaînes, les modes longitudinaux localisent la LDOS dans des régions spécifiques des chaînes tout en conservant un degré de confinement très important.

L'ensemble de ces résultats suggère des améliorations techniques et un affinage des modélisations, motive des expériences et investigations théoriques originales, et inspire de nouvelles applications potentielles des plasmons de surface localisés dans des particules métalliques.

En partant de la géométrie la plus simple, une sphère, nous avons vu théoriquement qu'un ajustement de la longueur d'onde incidente permet déjà de moduler les propriétés optiques de la particule et de la rendre invisible. Une démonstration expérimentale de cet effet validerait cette hypothèse et ouvrirait la voie vers des études expérimentales portant sur des formes plus complexes, déjà étudiées théoriquement dans le présent manuscrit (généralisation du formalisme aux ellipsoïdes de révolution) et dans la littérature [131]. Si elles se concrétisent, ces expériences pourraient constituer une alternative à l'approche actuelle du domaine des métamatériaux qui consiste à nano-structurer de façon complexe des objets métalliques afin d'annuler le contraste optique autour de ceux-ci. Une autre illustration des possibilités offertes par des objets de forme élémentaire a été proposée à travers l'étude EELS de nanoparticules coalescées. La modification des propriétés plasmoniques résultant de cette fusion se manifeste notamment par l'apparition de modes de résonance dans le proche infrarouge associés à un fort confinement de la LDOS. Dans un premier temps, il serait intéressant de vérifier si ces modes sont non-radiatifs ou radiatifs, par une étude de cathodoluminescence par exemple. Le cas échéant, cela nous permettrait de connaître les modes pouvant être excités par une source de lumière infrarouge

et d'envisager l'intégration de ces structures comme moyen d'adresser localement l'énergie électromagnétique vers des dispositifs optiques fonctionnant à ces fréquences infrarouges comme les systèmes constitués de feuillets de graphène nano-structurés. De plus, il se pourrait que la polarisation du champ d'éclairage constitue, avec la fréquence de ce champ, un second levier de contrôle de la localisation de la LDOS. Une autre exploitation possible de ces réseaux de chaînes fusionnées serait d'utiliser le confinement de la LDOS pour exciter localement des fluorophores disposés autour des particules. La microscopie de champ proche pourrait permettre de mesurer le signal de fluorescence et de caractériser expérimentalement cette localisation et sa dépendance avec la polarisation, comme cela a déjà été suggéré par des études théorique [178] et expérimentale [155] portant sur des chaînes non fusionnées. Il serait intéressant d'étudier ces chaînes de particules non coalescées par une méthode expérimentale ayant une excellente résolution spatiale telle que l'EELS ou la cathodoluminescence. Cela permettrait d'investiguer, dans la mesure du possible, l'effet d'une augmentation ou d'une diminution du désordre dans ces réseaux complexes sur la localisation du champ électrique et de la LDOS. Enfin, il serait intéressant d'étudier des systèmes hybrides constitués de chaînes assemblées qui seraient localement fusionnées par un faisceau électronique focalisé et qui pourraient peut-être permettre de guider l'énergie dans les parties fusionnées et de la localiser dans les zones où les particules sont distantes les unes des autres.

Nous nous sommes par ailleurs intéressés à des particules d'or isolées plus grandes et de formes plus complexes que les nanoparticules isotropes. En particulier, nous avons étudié des prismes colloïdaux par la méthode de photomigration moléculaire en employant un composé photosensible original. La bande d'absorption de celui-ci, située autour de 500 nm, contraint à mesurer la réponse optique des objets à cette longueur d'onde, où la dissipation de l'énergie électromagnétique dans l'or est conséquente à cause des transitions interbandes qui concurrencent l'excitation des plasmons, et ce, malgré le décalage fréquentiel causé par l'indice optique élevé du tBuCN. Néanmoins, nous avons pu repérer un comportement modal des objets ce qui confirme la pertinence de cette technique expérimentale et la sensibilité du composé, en particulier pour une irradiation du film photosensible à 457 nm. Toutefois, les cartes de migrations mesurées à une longueur d'onde d'excitation de 514 nm sont difficiles à interpréter et demandent de nouvelles expériences plus systématiques, par exemple en changeant l'épaisseur du film. Cela montre aussi que le mécanisme de migration n'est que partiellement compris et qu'un affinage de la modélisation du phénomène de transduction est nécessaire pour envisager une exploitation plus quantitative des cartes de photomigration. Pour cela, il serait particulièrement intéressant d'étudier avec le tBuCN des particules colloïdales d'argent, dont la dissipation est moindre que l'or à 500 nm, d'autant plus que le tBuCN créerait une couche protectrice exempte d'oxygène qui limiterait considérablement l'oxydation des particules. L'étude TPL sur ces prismes colloïdaux a montré que cette technique sonde le champ électrique local mais aussi la densité locale d'états plasmonique des objets. Pour l'étude d'objets suffisamment étendus, la TPL pourra donc être utilisée comme une méthode complémentaire de la microscopie SNOM, de l'EELS ou de la fluorescence qui mesurent la LDOS autour des objets. Dans le cas des prismes dont la distribution modale est dépendante de la forme et de la taille des objets, nous étudions actuellement par la technique de la TPL l'effet d'une modification de la forme de prismes isolés en effectuant des ablations locales avec un faisceau d'ions focalisé. Nous pourrions d'ailleurs envisager une caractérisation plus précise de la distribution de la LDOS au-dessus des objets de formes et tailles variées grâce à la microscopie de fluorescence. En effet,

l'EELS peine à imager cette quantité au dessus de ces objets relativement épais [95]. Avec la fluorescence, nous pouvons imaginer un dispositif expérimental constitué d'un microscope optique inversé qui détecterait la luminescence provenant d'un centre émetteur placé à l'extrémité d'une pointe AFM que nous pourrions positionner avec une précision de quelques nanomètres (voire moins dans la direction perpendiculaire au substrat) dans le voisinage des prismes éclairés en condition de réflexion totale interne (*Total Internal Reflection Fluorescence* – TIRF). Un tel dispositif TIRF-AFM vient d'être acquis par notre équipe.

Grâce à la TPL, nous avons aussi étudié l'effet du couplage électromagnétique entre particules de forme non triviale. Dans le cas de bâtonnets assemblés, nous avons pu mettre en évidence une redistribution du signal TPL sans toutefois parvenir à reproduire fidèlement les résultats expérimentaux avec notre modèle théorique. Nous souhaiterions affiner cette modélisation en intégrant par exemple d'autres types de réponses non-linéaires pouvant contribuer au signal TPL comme des termes faisant intervenir le gradient du champ électrique qui doit être très fort à la surface des bâtonnets. Cette amélioration de la modélisation pourrait s'appuyer sur de nouvelles expériences sur des bâtonnets couplés réalisées par exemple en EELS, technique insensible aux effets de polarisation qui compliquent considérablement l'interprétation des résultats dans le cas de la TPL. Avec cette méthode expérimentale, nous avons par ailleurs étudié le couplage plasmonique entre prismes colloïdaux dont la redistribution modale nous a inspiré un nouveau concept de porte logique plasmonique modale. Une réalisation expérimentale de ce dispositif serait particulièrement intéressante et permettrait d'envisager la conception d'architectures bidimensionnelles de traitement de l'information. Dans cette optique, nous explorons actuellement de manière plus approfondie le couplage entre prismes et objets de différentes géométries afin de réaliser d'autres fonctions logiques.

En ce qui concerne les outils numériques, nous avons pu réaliser la quasi-totalité des simulations de ce manuscrit avec la méthode de Green Dyadique, ce qui illustre la souplesse de ce formalisme. Toutefois, nous avons parfois été confrontés à des systèmes tellement complexes que l'implémentation en Fortran non parallélisée que nous utilisons pour les simulations nécessitait des temps de calculs supérieurs à la limite fixée par le supercalculateur Hyperion. Pour contourner cette limitation technique, nous envisageons de créer une version parallélisée MPI de notre code qui permettrait de distribuer sur autant de processeurs que nécessaire le calcul autocohérent du propagateur associé au système étudié par la séquence de Dyson. Cette amélioration permettrait de calculer rapidement des spectres de structures avec un degré de discrétisation raisonnable. Concernant le calcul du propagateur de systèmes très finement discrétisés, un seul calcul autocohérent nécessite à lui seul énormément de ressources. Dans ce cas, il faudrait envisager une parallélisation de la séquence de Dyson elle-même, ou bien l'utilisation d'un algorithme de résolution différent comme celui du gradient bi-conjugué utilisé dans le logiciel DDSCAT. Ainsi, nous pourrions concevoir une parallélisation codée en openMP (c'est-à-dire restreinte à un nœud de calcul) du calcul autocohérent en lui-même, ce qui devrait diminuer le temps de calcul du propagateur pour une longueur d'onde donnée, et distribuer avec le langage MPI plusieurs calculs autocohérents à différentes longueurs sur autant de nœuds de calcul que nécessaire. Cette programmation hybride nécessite un important effort de développement mais devrait permettre d'exploiter au maximum les ressources offertes par les supercalculateurs pour simuler avec une discrétisation très fidèle des spectres et des cartes d'objets plasmoniques complexes isolés et couplés.

D'une manière générale, ce travail illustre le potentiel des particules colloïdales pour contrôler

dans l'espace réel et dans celui des fréquences spectrales la répartition des modes plasmoniques ainsi que la distribution du champ électrique et de la LDOS associés. Nous espérons que ces résultats inspireront d'autres expériences et travaux de simulations et qu'ils démontrent l'apport original de la chimie colloïdale pour la plasmonique. Loin de concurrencer les méthodes prédominantes de lithographie électronique et ionique, la synthèse colloïdale peut compléter avantageusement ces techniques voir s'y associer comme l'illustre la découpe par faisceau d'ions de structures métalliques à partir de prismes monocristallins étendus [151].

Bibliographie

- [1] R.H. Ritchie. Plasma losses by fast electrons in thin films. *Phys. Rev.*, 106 :874–881, 1957.
- [2] C.J. Powell and J.B. Swan. Effect of oxidation on the characteristic loss spectra of aluminum and magnesium. *Phys. Rev.*, 118 :640–643, 1960.
- [3] A. Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik*, 216(4) :398–410, 1968.
- [4] E. Kretschmann and H. Räther. Radiative decay of nonradiative surface plasmon excited by light. *Zeitung für Naturforschung*, 23A :2135–2136, 1968.
- [5] B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lunström. Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing. *Sensors and Actuators*, 4(0) :299 – 304, 1983.
- [6] M. Fleischmann, P.J. Hendra, and A.J. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26(2) :163 – 166, 1974.
- [7] S.A. Maier, M.L. Brongersma, P.G. Kik, S. Meltzer, A.A.G. Requicha, and H.A. Atwater. Plasmonics—a route to nanoscale optical devices. *Advanced Materials*, 13(19) :1501–1505, 2001.
- [8] J-C. Weeber, Y. Lacroute, and A. Dereux. Optical near-field distributions of surface plasmon waveguide modes. *Phys. Rev. B*, 68 :115401, 2003.
- [9] W.A. Murray and W.L. Barnes. Plasmonic Materials. *Advanced Materials*, 19(22) :3771–3782, 2007.
- [10] J.R. Krenn, J.C. Weeber, A. Dereux, E. Bourillot, J.P. Goudonnet, B. Schider, A. Leitner, F.R. Aussenegg, and C. Girard. Direct observation of localized surface plasmon coupling. *Phys. Rev. B*, 60 :5029–5033, 1999.
- [11] H. Ditlbacher, A. Hohenau, D. Wagner, U. Kreibig, M. Rogers, F. Hofer, F.R. Aussenegg, and J.R. Krenn. Silver nanowires as surface plasmon resonators. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :257403, 2005.
- [12] Michael Faraday. The bakerian lecture : Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147 :145–181, 1857.
- [13] R. Zsigmondy. Ueber wässrige lösungen metallischen goldes. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 301(1) :29–54, 1898.
- [14] H. Siedentopf and R. Zsigmondy. Über sichtbarmachung und größenbestimmung ultramikroskopischer teilchen, mit besonderer anwendung auf goldrubingläser. *Annalen der Physik*, 315(1) :1–39, 1902.
- [15] J.C.M. Garnett. Colours in metal glasses and in metallic films. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 203(359-371) :385–420, 1904.

- [16] J.C.M. Garnett. Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. ii. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 205(387-401) :237–288, 1906.
- [17] K. Imura, T. Nagahara, and H. Okamoto. Plasmon mode imaging of single gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40) :12730–12731, 2004.
- [18] F.J. Garcia de Abajo and M. Kociak. Probing the photonic local density of states with electron energy loss spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :106804, 2008.
- [19] P. Drude. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik*, 306(3) :566–613, 1900.
- [20] S.A. Maier. *Plasmonics : Fundamentals and Applications*. Springer, 1st edition, 2007.
- [21] E. Rudberg. Inelastic scattering of electrons from solids. *Phys. Rev.*, 50 :138–150, 1936.
- [22] D. Pines and D. Bohm. A Collective Description of Electron Interactions : II. Collective vs Individual Particle Aspects of the Interactions. *Phys. Rev.*, 85 :338–353, 1952.
- [23] G. Ruthemann. Diskrete energieverluste mittelschneller elektronen beim durchgang durch dünne folien. *Annalen der Physik*, 437(3-4) :113–134, 1948.
- [24] E.A. Stern and R.A. Ferrell. Surface plasma oscillations of a degenerate electron gas. *Phys. Rev.*, 120 :130–136, 1960.
- [25] R. Vincent and J. Silcox. Dispersion of radiative surface plasmons in aluminum films by electron scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 31 :1487–1490, 1973.
- [26] W.L. Barnes, A. Dereux, and T.W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424(6950) :824–830, 2003.
- [27] T. Wang, E. Boer-Duchemin, Y. Zhang, G. Comtet, and G. Dujardin. Excitation of propagating surface plasmons with a scanning tunnelling microscope. *Nanotechnology*, 22(17) :175201, 2011.
- [28] P. Bharadwaj, A. Bouhelier, and L. Novotny. Electrical excitation of surface plasmons. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :226802, 2011.
- [29] A.V. Zayats, I.I. Smolyaninov, and A.A. Maradudin. Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics Reports*, 408(3–4) :131 – 314, 2005.
- [30] K.M. Mayer, F. Hao, S. Lee, P. Nordlander, and J.H. Hafner. A single molecule immunoassay by localized surface plasmon resonance. *Nanotechnology*, 21(25) :255503, 2010.
- [31] H-Y. Chen, C-L. He, C-Y. Wang, M-H. Lin, D. Mitsui, M. Eguchi, T. Teranishi, and S. Gwo. Far-field optical imaging of a linear array of coupled gold nanocubes : Direct visualization of dark plasmon propagating modes. *ACS Nano*, 5(10) :8223–8229, 2011.
- [32] J.R. Krenn, A. Dereux, J.C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J.P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F.R. Aussenegg, and C. Girard. Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :2590–2593, 1999.
- [33] S.L. Teo, V.K. Lin, R. Marty, N. Large, E.A. Llado, A. Arbouet, C. Girard, J. Aizpurua, S. Tripathy, and A. Mlayah. Gold nanoring trimers : a versatile structure for infrared sensing. *Opt. Express*, 18(21) :22271–22282, 2010.
- [34] V.R. Manfrinato, L. Zhang, D. Su, H. Duan, R.G. Hobbs, E.A. Stach, and K.K. Berggren. Resolution limits of electron-beam lithography toward the atomic scale. *Nano Letters*, 13(4) :1555–1558, 2013.

- [35] J. Turkevich, P.C. Stevenson, and J. Hillier. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.*, 11 :55–75, 1951.
- [36] C.J. Murphy, T.K. Sau, A.M. Gole, C.J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S.E. Hunyadi, and T. Li. Anisotropic metal nanoparticles : Synthesis, assembly, and optical applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(29) :13857–13870, 2005.
- [37] A.R. Tao, S. Habas, and P. Yang. Shape control of colloidal metal nanocrystals. *Small*, 4(3) :310–325, 2008.
- [38] G. Frens. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nature Physical Science*, 241 :20–22, 1973.
- [39] S. Link and M.A. El-Sayed. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(21) :4212–4217, 1999.
- [40] S. Link and M.A. El-Sayed. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(40) :8410–8426, 1999.
- [41] D. Dujardin and C. Girard. Plasmonic nanoparticle networks. In K. Sattler, editor, *Handbook of Nanophysics*, volume 3, chapter 27. Taylor & Francis, London, 2010.
- [42] C.J. Murphy and N.R. Jana. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires. *Advanced Materials*, 14(1) :80–82, 2002.
- [43] J.E. Millstone, W. Wei, M.R. Jones, H. Yoo, and C.A. Mirkin. Iodide ions control seed-mediated growth of anisotropic gold nanoparticles. *Nano Letters*, 8(8) :2526–2529, 2008.
- [44] B.R. Martin, D.J. Dermody, B.D. Reiss, M. Fang, L.A. Lyon, M.J. Natan, and T.E. Mallouk. Orthogonal self-assembly on colloidal gold-platinum nanorods. *Advanced Materials*, 11(12) :1021–1025, 1999.
- [45] J.L. Elechiguerra, J. Reyes-Gasga, and M.J. Yacaman. The role of twinning in shape evolution of anisotropic noble metal nanostructures. *J. Mater. Chem.*, 16 :3906–3919, 2006.
- [46] C.S. Ah, Y.J. Yun, H.J. Park, W.J. Kim, D.H. Ha, and W.S. Yun. Size-controlled synthesis of machinable single crystalline gold nanoplates. *Chemistry of Materials*, 17(22) :5558–5561, 2005.
- [47] Y.-J. Han, J.M. Kim, and G.D. Stucky. Preparation of noble metal nanowires using hexagonal mesoporous silica sba-15. *Chemistry of Materials*, 12(8) :2068–2069, 2000.
- [48] C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, R.C. Mucic, and J.J. Storhoff. A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature*, 382(6592) :607–609, 1996.
- [49] A.P. Alivisatos, K.P. Johnsson, X.G. Peng, T.E. Wilson, C.J. Loweth, M.P. Bruchez, and P.G. Schultz. Organization of ‘nanocrystal molecules’ using DNA. *Nature*, 382(6592) :609–611, 1996.
- [50] W. Shenton, S.A. Davis, and S. Mann. Directed self-assembly of nanoparticles into macroscopic materials using antibody–antigen recognition. *Advanced Materials*, 11(6) :449–452, 1999.
- [51] S. Connolly and D. Fitzmaurice. Programmed assembly of gold nanocrystals in aqueous solution. *Advanced Materials*, 11(14) :1202–1205, 1999.
- [52] K.K. Caswell, J.N. Wilson, U.H.F. Bunz, and C.J. Murphy. Preferential end-to-end assembly of gold nanorods by biotin-streptavidin connectors. *Journal of the American Chemical Society*, 125(46) :13914–13915, 2003.

- [53] J-Y. Chang, H. Wu, H. Chen, Y-C. Ling, and W. Tan. Oriented assembly of au nanorods using biorecognition system. *Chem. Commun.*, 0 :1092–1094, 2005.
- [54] S. Dieluweit, D. Pum, and U.B. Sleytr. Formation of a gold superlattice on an s-layer with square lattice symmetry. *Supramolecular Science*, 5(1–2) :15 – 19, 1998.
- [55] S.R. Hall, W. Shenton, H. Engelhardt, and S. Mann. Site-specific organization of gold nanoparticles by biomolecular templating. *ChemPhysChem*, 2(3) :184–186, 2001.
- [56] E. Dujardin, C. Peet, G. Stubbs, J.N. Culver, and S. Mann. Organization of metallic nanoparticles using tobacco mosaic virus templates. *Nano Letters*, 3(3) :413–417, 2003.
- [57] W. Cheng, M.J. Campolongo, J.J. Cha, S.J. Tan, C.C. Umbach, D.A. Muller, and D. Luo. Free-standing nanoparticle superlattice sheets controlled by dna. *Nature materials*, 8(6) :519–525, 2009.
- [58] S. Lin, M. Li, E. Dujardin, C. Girard, and S. Mann. One-dimensional plasmon coupling by facile self-assembly of gold nanoparticles into branched chain networks. *Advanced Materials*, 17(21) :2553–2559, 2005.
- [59] B.V. Enüstün and J. Turkevich. Coagulation of colloidal gold. *Journal of the American Chemical Society*, 85(21) :3317–3328, 1963.
- [60] R.W. Taylor, T-C. Lee, O.A. Scherman, R. Esteban, J. Aizpurua, F.M. Huang, J.J. Baumberg, and S. Mahajan. Precise subnanometer plasmonic junctions for sers within gold nanoparticle assemblies using cucurbit[n]uril “glue”. *ACS Nano*, 5(5) :3878–3887, 2011.
- [61] A. Thete and E. Dujardin. En préparation. 2013.
- [62] P. Dawson, F. de Fornel, and J-P. Goudonnet. Imaging of surface plasmon propagation and edge interaction using a photon scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :2927–2930, 1994.
- [63] C. Sonnichsen, S. Geier, N.E. Hecker, G. von Plessen, J. Feldmann, H. Ditlbacher, B. Lamprecht, J.R. Krenn, F.R. Aussenegg, V.Z-H. Chan, J.P. Spatz, and M. Moller. Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy. *Applied Physics Letters*, 77(19) :2949–2951, 2000.
- [64] C. Sonnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, and P. Mulvaney. Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :077402, 2002.
- [65] J.J. Mock, D.R. Smith, and S. Schultz. Local refractive index dependence of plasmon resonance spectra from individual nanoparticles. *Nano Letters*, 3(4) :485–491, 2003.
- [66] B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye, and D. W. Pohl. Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :1889–1892, 1996.
- [67] A. Drezet, A. Hohenau, A.L. Stepanov, H. Ditlbacher, B. Steinberger, N. Galler, F.R. Aussenegg, A. Leitner, and J.R. Krenn. How to erase surface plasmon fringes. *Applied Physics Letters*, 89(9) :091117, 2006.
- [68] A. Bouhelier, T. Huser, H. Tamaru, H-J. Güntherodt, D.W. Pohl, F.I. Baida, and D. Van Labeke. Plasmon optics of structured silver films. *Phys. Rev. B*, 63 :155404, 2001.

- [69] A.L. Stepanov, J.R. Krenn, H. Ditlbacher, A. Hohenau, A. Drezet, B. Steinberger, A. Leitner, and F.R. Aussenegg. Quantitative analysis of surface plasmon interaction with silver nanoparticles. *Opt. Lett.*, 30(12) :1524–1526, 2005.
- [70] A. Drezet, D. Koller, A. Hohenau, A. Leitner, F.R. Aussenegg, and J.R. Krenn. Plasmonic crystal demultiplexer and multiports. *Nano Letters*, 7(6) :1697–1700, 2007.
- [71] I.P. Radko, S.I. Bozhevolnyi, A.B. Evlyukhin, and A. Boltasseva. Surface plasmon polariton beam focusing with parabolic nanoparticle chains. *Opt. Express*, 15(11) :6576–6582, 2007.
- [72] M. Song, A. Bouhelier, P. Bramant, J. Sharma, E. Dujardin, D. Zhang, and G. Colas-des Francs. Imaging symmetry-selected corner plasmon modes in penta-twinned crystalline Ag nanowires. *ACS Nano*, 5(7) :5874–5880, 2011.
- [73] M. Kauranen and A.V. Zayats. Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics*, 6(11) :737–748, 2012.
- [74] C. Hubert, L. Billot, P-M. Adam, R. Bachelot, P. Royer, J. Grand, D. Gindre, K.D. Dorkenoo, and A. Fort. Role of surface plasmon in second harmonic generation from gold nanorods. *Applied Physics Letters*, 90(18) :181105, 2007.
- [75] M. Zavelani-Rossi, M. Celebrano, P. Biagioni, D. Polli, M. Finazzi, L. Duo, G. Cerullo, M. Labardi, M. Allegrini, J. Grand, and P-M. Adam. Near-field second-harmonic generation in single gold nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 92(9) :093119, 2008.
- [76] M.R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Phys. Rev. B*, 68 :115433, 2003.
- [77] K. Imura, T. Nagahara, and H. Okamoto. Near-field two-photon-induced photoluminescence from single gold nanorods and imaging of plasmon modes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(27) :13214–13220, 2005.
- [78] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer, and G.P. Wiederrecht. Surface plasmon characteristics of tunable photoluminescence in single gold nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :267405, 2005.
- [79] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, and R. Quidant. Mode mapping of plasmonic stars using tpm microscopy. *New Journal of Physics*, 10(10) :105013, 2008.
- [80] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, T.H. Taminiau, N.F. van Hulst, and R. Quidant. Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :116805, 2008.
- [81] P. Mühlischlegel, H-J. Eisler, O.J.F. Martin, B. Hecht, and D.W. Pohl. Resonant optical antennas. *Science*, 308(5728) :1607–1609, 2005.
- [82] D. Courjon, K. Sarayeddine, and M. Spajer. Scanning tunneling optical microscopy. *Optics Communications*, 71(1-2) :23–28, 1989.
- [83] R.C. Reddick, R.J. Warmack, and T.L. Ferrell. New form of scanning optical microscopy. *Phys. Rev. B*, 39 :767–770, 1989.
- [84] A. Dereux, E. Devaux, J-C. Weeber, J.P. Goudonnet, and C. Girard. Direct interpretation of near-field optical images. *Journal of Microscopy*, 202(2) :320–331, 2001.
- [85] J.R. Krenn, W. Gotschy, D. Somitsch, A. Leitner, and F.R. Aussenegg. Investigation of localized surface-plasmons with the photon scanning tunneling microscope. *Applied Physics A - Materials Science & Processing*, 61(5) :541–545, 1995.

- [86] R. Quidant, C. Girard, J-C. Weeber, and A. Dereux. Tailoring the transmittance of integrated optical waveguides with short metallic nanoparticle chains. *Phys. Rev. B*, 69 :085407, 2004.
- [87] R. Quidant, J-C. Weeber, A. Dereux, D. Peyrade, Y. Chen, and C. Girard. Near-field observation of evanescent light wave coupling in subwavelength optical waveguides. *EPL (Europhysics Letters)*, 57(2) :191, 2002.
- [88] J-C. Weeber, M.U. Gonzalez, A-L. Baudrion, and A. Dereux. Surface plasmon routing along right angle bent metal strips. *Applied Physics Letters*, 87(22) :221101, 2005.
- [89] U.C. Fischer and D.W. Pohl. Observation of single-particle plasmons by near-field optical microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 62 :458–461, 1989.
- [90] M. Specht, J.D. Pedarnig, W.M. Heckl, and T.W. Hänsch. Scanning plasmon near-field microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :476–479, 1992.
- [91] K. Imura, T. Nagahara, and H. Okamoto. Imaging of surface plasmon and ultrafast dynamics in gold nanorods by near-field microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(42) :16344–16347, 2004.
- [92] M. Rang, A.C. Jones, F. Zhou, Z-Y. Li, B.J. Wiley, Y. Xia, and M.B. Raschke. Optical near-field mapping of plasmonic nanoprisms. *Nano Letters*, 8(10) :3357–3363, 2008.
- [93] J. Dorfmueller, R. Vogelgesang, R.T. Weitz, C. Rockstuhl, C. Etrich, T. Pertsch, F. Lederer, and K. Kern. Fabry-pérot resonances in one-dimensional plasmonic nanostructures. *Nano Letters*, 9(6) :2372–2377, 2009.
- [94] E.J.R. Vesseur, R. de Waele, M. Kuttge, and A. Polman. Direct observation of plasmonic modes in au nanowires using high-resolution cathodoluminescence spectroscopy. *Nano Letters*, 7(9) :2843–2846, 2007.
- [95] L. Gu, W. Sigle, C.T. Koch, B. Ögüt, P.A. van Aken, N. Talebi, R. Vogelgesang, J. Mu, X. Wen, and J. Mao. Resonant wedge-plasmon modes in single-crystalline gold nanoplatelets. *Phys. Rev. B*, 83 :195433, 2011.
- [96] N. Yamamoto, K. Araya, and F.J. Garcia de Abajo. Photon emission from silver particles induced by a high-energy electron beam. *Phys. Rev. B*, 64 :205419, 2001.
- [97] R. Gómez-Medina, N. Yamamoto, M. Nakano, and F.J. García de Abajo. Mapping plasmons in nanoantennas via cathodoluminescence. *New Journal of Physics*, 10(10) :105009, 2008.
- [98] T. Coenen, E.J.R. Vesseur, and A. Polman. Deep subwavelength spatial characterization of angular emission from single-crystal au plasmonic ridge nanoantennas. *ACS Nano*, 6(2) :1742–1750, 2012.
- [99] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stephan, F.J. Garcia de Abajo, M. Tence, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzan, and C. Colliex. Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. *Nature Physics*, 3(5) :348–353, 2007.
- [100] M. Bosman, V.J. Keast, M. Watanabe, A.I. Maarof, and M.B. Cortie. Mapping surface plasmons at the nanometre scale with an electron beam. *Nanotechnology*, 18(16) :165505, 2007.
- [101] B. Schaffer, W. Grogger, G. Kothleitner, and F. Hofer. Comparison of eitem and stem/eels plasmon imaging of gold nanoparticles in a monochromated TEM. *Ultramicroscopy*, 110(8) :1087–1093, 2010. Proceedings of the international workshop on enhanced data generated by electrons.

- [102] J.A. Scholl, A.L. Koh, and J.A. Dionne. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. *Nature*, 483(7390) :421–U68, 2012.
- [103] G. Volpe, M. Noack, S.S. Aćimović, C. Reinhardt, and R. Quidant. Near-field mapping of plasmonic antennas by multiphoton absorption in poly(methyl methacrylate). *Nano Letters*, 12(9) :4864–4868, 2012.
- [104] C. Deeb, R. Bachelot, J. Plain, A-L. Baudrion, S. Jradi, A. Bouhelier, O. Soppera, P.K. Jain, L. Huang, C. Ecoffet, L. Balan, and P. Royer. Quantitative analysis of localized surface plasmons based on molecular probing. *ACS Nano*, 4(8) :4579–4586, 2010.
- [105] C. Deeb, X. Zhou, D. Gérard, A. Bouhelier, P.K. Jain, J. Plain, O. Soppera, P. Royer, and R. Bachelot. Off-resonant optical excitation of gold nanorods : Nanoscale imprint of polarization surface charge distribution. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(1) :7–11, 2011.
- [106] C. Deeb, X. Zhou, R. Miller, S.K. Gray, S. Marguet, J. Plain, G.P. Wiederrecht, and R. Bachelot. Mapping the electromagnetic near-field enhancements of gold nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(46) :24734–24740, 2012.
- [107] C. Hubert, A. Rumyantseva, G. Lerondel, J. Grand, S. Kostcheev, L. Billot, A. Vial, R. Bachelot, P. Royer, S-H. Chang, S.K. Gray, G.P. Wiederrecht, and G.C. Schatz. Near-field photochemical imaging of noble metal nanostructures. *Nano Letters*, 5(4) :615–619, 2005.
- [108] C. Hubert, R. Bachelot, J. Plain, S. Kostcheev, G. Lerondel, M. Juan, P. Royer, S. Zou, G.C. Schatz, G.P. Wiederrecht, and S.K. Gray. Near-field polarization effects in molecular-motion-induced photochemical imaging. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(11) :4111–4116, 2008.
- [109] H. Ditlbacher, J.R. Krenn, N. Felidj, B. Lamprecht, G. Schider, M. Salerno, A. Leitner, and F.R. Aussenegg. Fluorescence imaging of surface plasmon fields. *Applied Physics Letters*, 80(3) :404–406, 2002.
- [110] J.R. Lakowicz. Radiative decay engineering : Biophysical and biomedical applications. *Analytical Biochemistry*, 298(1) :1 – 24, 2001.
- [111] H. Ditlbacher, J.R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, and F.R. Aussenegg. Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons. *Applied Physics Letters*, 81(10) :1762–1764, 2002.
- [112] K. Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell’s equations in isotropic media. *Antennas and Propagation, IEEE Transactions on*, 14(3) :302–307, 1966.
- [113] C. Girard. Near fields in nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 68(8) :1883, 2005.
- [114] J.J. Goodman, B.T. Draine, and P.J. Flatau. Application of fast-fourier-transform techniques to the discrete-dipole approximation. *Opt. Lett.*, 16(15) :1198–1200, 1991.
- [115] N.W. Bigelow, A. Vashillo, V. Iberi, J.P. Camden, and D.J. Masiello. Characterization of the electron- and photon-driven plasmonic excitations of metal nanorods. *ACS Nano*, 6(8) :7497–7504, 2012.
- [116] G. Colas des Francs. Thèse. Optique sub-longueur d’onde et fluorescence moléculaire perturbée, 2002.
- [117] O.J.F. Martin, C. Girard, and A. Dereux. Generalized field propagator for electromagnetic scattering and light confinement. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :526–529, 1995.

- [118] O.J.F. Martin. Thèse. a numerical green's function approach to investigate vectorial field–matter interactions, 1994.
- [119] O.J.F. Martin, A. Dereux, and C. Girard. Iterative scheme for computing exactly the total field propagating in dielectric structures of arbitrary shape. *J. Opt. Soc. Am. A*, 11(3) :1073–1080, 1994.
- [120] M. Paulus, P. Gay-Balmaz, and O.J.F. Martin. Accurate and efficient computation of the green's tensor for stratified media. *Phys. Rev. E*, 62 :5797–5807, 2000.
- [121] M. Bosman, E. Ye, S.F. Tan, C.A. Nijhuis, J.K.W. Yang, R. Marty, A. Mlayah, A. Arbouet, C. Girard, and M-Y. Han. Surface Plasmon Damping Quantified with an Electron Nanoprobe. *Scientific Reports*, 3, 2013.
- [122] J.P. Kottmann, O.J.F. Martin, D.R. Smith, and S. Schultz. Plasmon resonances of silver nano-wires with a nonregular cross section. *Phys. Rev. B*, 64 :235402, 2001.
- [123] R. Marty, G. Baffou, A. Arbouet, C. Girard, and R. Quidant. Charge distribution induced inside complex plasmonic nanoparticles. *Opt. Express*, 18(3) :3035–3044, 2010.
- [124] C. Girard, E. Dujardin, R. Marty, A. Arbouet, and G. Colas des Francs. Manipulating and squeezing the photon local density of states with plasmonic nanoparticle networks. *Phys. Rev. B*, 81 :153412, 2010.
- [125] G. Baffou, C. Girard, and R. Quidant. Mapping heat origin in plasmonic structures. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :136805, 2010.
- [126] M. Righini, A.S. Zelenina, C. Girard, and R. Quidant. Parallel and selective trapping in a patterned plasmonic landscape. *Nature Physics*, 3(7) :477–480, 2007.
- [127] A. Sanchot. Thèse. propriétés optiques de nanostructures plasmoniques auto-assemblées : vers la plasmonique moléculaire, 2011.
- [128] C. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Science Paperback Series, 1998.
- [129] O. Keller, M. Xiao, and S. Bozhevolnyi. Configurational resonances in optical near-field microscopy : a rigorous point-dipole approach. *Surface Science*, 280(1–2) :217 – 230, 1993.
- [130] C. Girard, A. Dereux, and JC. Weeber. Near-field optical contrasts in the fresnel evanescent wave. *Phys. Rev. E*, 58 :1081–1085, 1998.
- [131] M. Paulus and O.J.F. Martin. Scattering experiments with a diving cylinder. *Opt. Express*, 9(6) :303–311, 2001.
- [132] P.B. Johnson and R.W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6 :4370–4379, 1972.
- [133] S.A. Maier, P.G. Kik, H.A. Atwater, S. Meltzer, A.A.G. Requicha, and B.E. Koel. Observation of coupled plasmon-polariton modes of plasmon waveguides for electromagnetic energy transport below the diffraction limit. In Halas, NJ, editor, *Properties of metal nanostructures*, volume 4810 of *Proceedings of the Society of Photo-optical Instrumentation Engineers (SPIE)*, pages 71–81, 2002.

- [134] S. Davy and M. Spajer. Near field optics : Snapshot of the field emitted by a nanosource using a photosensitive polymer. *Applied Physics Letters*, 69(22) :3306–3308, 1996.
- [135] M.L. Juan, J. Plain, R. Bachelot, A. Vial, P. Royer, S.K. Gray, J.M. Montgomery, and G.P. Wiederrecht. Plasmonic electromagnetic hot spots temporally addressed by photoinduced molecular displacement†. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(16) :4647–4651, 2009.
- [136] C. Jones and S. Day. Shedding light on alignment. *Nature*, 351(6321) :15, 1991.
- [137] T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova. Polarization holography. 1 : A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. *Appl. Opt.*, 23(23) :4309–4312, 1984.
- [138] D.Y. Kim, L. Li, X.L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, and S.K. Tripathy. Polarized laser induced holographic surface relief gratings on polymer films. *Macromolecules*, 28(26) :8835–8839, 1995.
- [139] Y. Gilbert, R. Bachelot, P. Royer, A. Bouhelier, G.P. Wiederrecht, and L. Novotny. Longitudinal anisotropy of the photoinduced molecular migration in azobenzene polymer films. *Opt. Lett.*, 31(5) :613–615, 2006.
- [140] E. Ishow, R. Camacho-Aguilera, J. Guérin, A. Brosseau, and K. Nakatani. Spontaneous formation of complex periodic superstructures under high interferential illumination of small-molecule-based photochromic materials. *Advanced Functional Materials*, 19(5) :796–804, 2009.
- [141] C.J. Barrett, P.L. Rochon, and A.L. Natansohn. Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 109(4) :1505–1516, 1998.
- [142] G.T. Boyd, Z.H. Yu, and Y.R. Shen. Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces. *Phys. Rev. B*, 33 :7923–7936, 1986.
- [143] A. Bouhelier, M.R. Beversluis, and L. Novotny. Characterization of nanoplasmonic structures by locally excited photoluminescence. *Applied Physics Letters*, 83(24) :5041–5043, 2003.
- [144] J.C. Weber, A. Dereux, C. Girard, G. Colas des Francs, J.R. Krenn, and J.P. Goudonnet. Optical addressing at the subwavelength scale. *Phys. Rev. E*, 62 :7381–7388, 2000.
- [145] A. Mooradian. Photoluminescence of metals. *Phys. Rev. Lett.*, 22 :185–187, 1969.
- [146] M. Guerrisi, R. Rosei, and P. Winsemius. Splitting of the interband absorption edge in au. *Phys. Rev. B*, 12 :557–563, 1975.
- [147] P.J. Schuck, D.P. Fromm, A. Sundaramurthy, G.S. Kino, and W.E. Moerner. Improving the mismatch between light and nanoscale objects with gold bowtie nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :017402, 2005.
- [148] O. Svelto. *Principles of Lasers, Chapter 4 : Ray and Wave Propagation Through Optical Media*. Springer, Boston, MA, 5th edition, 2010.
- [149] A. Teulle, R. Marty, S. Viarbitskaya, A. Arbouet, E. Dujardin, C. Girard, and G. Colas des Francs. Scanning optical microscopy modeling in nanoplasmonics. *J. Opt. Soc. Am. B*, 29(9) :2431–2437, 2012.
- [150] R. Marty. Thèse. réponse optique de nanostructures plasmoniques complexes, 2011.

- [151] J-S. Huang, V. Callegari, P. Geisler, C. Brünig, J. Kern, J.C. Prangmsma, X. Wu, T. Feichtner, J. Ziegler, P. Weinmann, M. Kamp, A. Forchel, P. Biagioni, U. Sennhauser, and B. Hecht. Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry. *Nature Communications*, 1 :150, 2010.
- [152] A.D. Buckingham. *Permanent and Induced Molecular Moments and Long-Range Intermolecular Forces*, pages 107–142. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [153] Lev.D. Landau and Evgeny.M. Lifshitz. *Physique théorique : Tome 2, Théorie des champs*. Physique Théorique. Mir, 1982.
- [154] C. Girard, E. Dujardin, G. Baffou, and R. Quidant. Shaping and manipulation of light fields with bottom-up plasmonic structures. *New Journal of Physics*, 10(10) :105016, 2008.
- [155] A. Sanchot, G. Baffou, R. Marty, A. Arbouet, R. Quidant, C. Girard, and E. Dujardin. Plasmonic nanoparticle networks for light and heat concentration. *ACS Nano*, 6(4) :3434–3440, 2012.
- [156] N.R. Jana, L. Gearheart, and C.J. Murphy. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(19) :4065–4067, 2001.
- [157] A.L. Schmucker, N. Harris, M.J. Banholzer, M.G. Blaber, K.D. Osberg, G.C. Schatz, and C.A. Mirkin. Correlating nanorod structure with experimentally measured and theoretically predicted surface plasmon resonance. *ACS Nano*, 4(9) :5453–5463, 2010.
- [158] P. Biagioni, M. Celebrano, M. Savoini, G. Grancini, D. Brida, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, L. Duò, B. Hecht, G. Cerullo, and M. Finazzi. Dependence of the two-photon photoluminescence yield of gold nanostructures on the laser pulse duration. *Phys. Rev. B*, 80 :045411, 2009.
- [159] P. Biagioni, D. Brida, J-S. Huang, J. Kern, L. Duò, B. Hecht, M. Finazzi, and G. Cerullo. Dynamics of four-photon photoluminescence in gold nanoantennas. *Nano Letters*, 12(6) :2941–2947, 2012.
- [160] X-F. Jiang, Y. Pan, C. Jiang, T. Zhao, P. Yuan, T. Venkatesan, and Q-H. Xu. Excitation nature of two-photon photoluminescence of gold nanorods and coupled gold nanoparticles studied by two-pulse emission modulation spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(10) :1634–1638, 2013.
- [161] C. Awada, T. Popescu, L. Douillard, F. Charra, A. Perron, H. Yockell-Lelièvre, A-L. Baudrion, P-M. Adam, and R. Bachelot. Selective excitation of plasmon resonances of single au triangles by polarization-dependent light excitation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(27) :14591–14598, 2012.
- [162] P. Curie. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d’un champ électrique et d’un champ magnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, 3(1) :393–415, 1894.
- [163] 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. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3) :668–677, 2003.
- [164] M.F. Crommie, C.P. Lutz, and D.M. Eigler. Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface. *Science*, 262(5131) :pp. 218–220, 1993.

- [165] G. Colas des Francs, C. Girard, J-C. Weeber, C. Chicane, T. David, A. Dereux, and D. Peyrade. Optical analogy to electronic quantum corrals. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :4950–4953, 2001.
- [166] C. Chicanne, T. David, R. Quidant, J-C. Weeber, Y. Lacroute, E. Bourillot, A. Dereux, G. Colas des Francs, and C. Girard. Imaging the local density of states of optical corrals. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :097402, 2002.
- [167] A. Dereux, C. Girard, C. Chicanne, G. Colas des Francs, T. David, E. Bourillot, Y. Lacroute, and J-C. Weeber. Subwavelength mapping of surface photonic states. *Nanotechnology*, 14(8) :935, 2003.
- [168] C. Girard, T. David, C. Chicanne, A. Mary, G. Colas des Francs, E. Bourillot, J.C. Weeber, and A. Dereux. Imaging surface photonic states with a circularly polarized tip. *EPL (Europhysics Letters)*, 68(6) :797, 2004.
- [169] C. Girard and E. Dujardin. Near-field optical properties of top-down and bottom-up nanostructures. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 8(4) :S73, 2006.
- [170] S. Viarbitskaya, A. Teulle, R. Marty, J. Sharma, C. Girard, A. Arbouet, and E. Dujardin. Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms. *Nature materials*, 2013.
- [171] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stephan, N. Geuquet, L. Henrard, F.J. Garcia de Abajo, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzan, and C. Colliex. Two-dimensional quasistatic stationary short range surface plasmons in flat nanoprisms. *Nano Letters*, 10(3) :902–907, 2010.
- [172] E.P. Chan and A.J. Crosby. Fabricating microlens arrays by surface wrinkling. *Advanced Materials*, 18(24) :3238–3242, 2006.
- [173] P. Kumnorkaew, Y-K. Ee, N. Tansu, and J.F. Gilchrist. Investigation of the deposition of microsphere monolayers for fabrication of microlens arrays. *Langmuir*, 24(21) :12150–12157, 2008.
- [174] Y. Fang, Z. Li, Y. Huang, S. Zhang, P. Nordlander, N.J. Halas, and H. Xu. Branched silver nanowires as controllable plasmon routers. *Nano Letters*, 10(5) :1950–1954, 2010.
- [175] H. Wei, Z. Wang, X. Tian, M. Kall, and H. Xu. Cascaded logic gates in nanophotonic plasmon networks. *Nature Communications*, 2, 2011.
- [176] V.J. Sorger, R.F. Oulton, R-M. Ma, and X. Zhang. Toward integrated plasmonic circuits. *MRS Bulletin*, 37 :728–738, 2012.
- [177] M. Cohen, Z. Zalevsky, and R. Shavit. Towards integrated nanoplasmonic logic circuitry. *Nanoscale*, 5 :5442–5449, 2013.
- [178] C. Girard, E. Dujardin, M. Li, and S. Mann. Theoretical near-field optical properties of branched plasmonic nanoparticle networks. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :100801, 2006.
- [179] T. Tlusty and S.A. Safran. Defect-induced phase separation in dipolar fluids. *Science*, 290(5495) :1328–1331, 2000.
- [180] Michel Bosman and Vicki J. Keast. Optimizing {EELS} acquisition. *Ultramicroscopy*, 108(9) :837 – 846, 2008.

- [181] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique*. Number vol. 1 in Collection Enseignement des sciences. Hermann, 1973.
- [182] R. Fuchs and F. Claro. Multipolar response of small metallic spheres : Nonlocal theory. *Phys. Rev. B*, 35 :3722–3727, 1987.
- [183] C. Girard, S. Maghezzi, and F. Hache. Multipolar propagators near a small metallic sphere : A self-consistent calculation. *The Journal of Chemical Physics*, 91(9) :5509–5517, 1989.
- [184] F.J. García de Abajo. Nonlocal effects in the plasmons of strongly interacting nanoparticles, dimers, and waveguides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(46) :17983–17987, 2008.

Articles publiés

- *Visibility of plasmonic particles embedded in transparent materials*, A. Teulle, R. Marty, C. Girard, A. Arbouet, and E. Dujardin. *Optics Communications*, Vol. 291, pp. 412–415 (2013)
- *Scanning optical microscopy modeling in nanoplasmonics*, A. Teulle, R. Marty, S. Viarbitskaya, A. Arbouet, E. Dujardin, C. Girard, and G. Colas des Francs. *JOSA B*, Vol. 29, Issue 9, pp. 2431–2437 (2012)
- *Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms*, S. Viarbitskaya, A. Teulle, R. Marty, J. Sharma, C. Girard, A. Arbouet, and E. Dujardin. *Nature Materials*, Vol. 12, pp. 426–432 (2013)
- *Morphology-induced redistribution of surface plasmon modes in two-dimensional crystalline gold platelets*, S. Viarbitskaya, A. Teulle, A. Cuche, J. Sharma, C. Girard, E. Dujardin, and A. Arbouet. *Applied Physics Letters*, Vol. 103, Issue 13, pp. 131112 (2013)



Visibility of plasmonic particles embedded in transparent materials

A. Teulle, R. Marty*, C. Girard, A. Arbouet, E. Dujardin

CEMES, UPR 8011, CNRS-Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, F-31055 Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 May 2012

Received in revised form

12 October 2012

Accepted 11 November 2012

Available online 29 November 2012

Keywords:

Nano-optics

Plasmonics

Scattering

Visibility

Contrast

ABSTRACT

Recently, several experiments have shown that it is possible to visualize the optical near-field generated around individual plasmonic particles through the photo-induced structuration of polymer films. In this communication, we show that the particle visibility can be controlled at will down to the quasi-invisibility by tuning the incident wavelength around the plasmon frequency. This phenomenon occurs when the real part of the particle polarizability displays a sign change. This simple spectrally controlled visibility is an alternative to the more classical spatially controlled visibility approach.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the early days of the near-field optics [1], experimental data recorded in the vicinity of dielectric nanostructures deposited or microfabricated at the surface of glass samples revealed specific and reproducible features. For example, with dielectric materials displaying a small dispersion, the incident polarization is the most efficient parameter that can be used to modify the near-field optical contrast. The induced electric polarization in the dielectric structures is strongly modified by the polarization of the incident wave. A simple dielectric cube smaller than about 100 nm and deposited on a glass surface was imaged with a positive contrast if the incident field was TM (transverse magnetic) polarized and with a negative contrast if the incident field was TE (transverse electric) polarized [2,3]. In the more recent context of metamaterials, this observation could be assimilated to polarization-dependent visibility.

In the case of plasmonic particles, the topography of the near-field is markedly different because of the presence of plasmon resonances that are associated with complex local field enhancements [4–9]. These resonances deeply modify the near-field profile above single gold nanoparticles deposited on a substrate, but also give rise to significant near-field concentration when several particles are arranged to form linear chains [10]. Interestingly, wavelength dependent images recorded in the near-field zones of small arrays of gold particles have shown variations that can be related to the presence of localized plasmon modes [11]. In these papers [10,11] the near-field intensity detection achieved

with a Photon Scanning Tunneling Microscope (PSTM) was limited by the tip-apex size that reduced the expected resolution. More recently, other optical near-field mapping techniques have been developed. They are mainly based on a photo-chemical structuration of a thin layer of molecules deposited on the sample [12,13]. With this method, the optical near-field distribution is converted into a topographical change of the upper surface of the film layer that can be recorded with an Atomic Force Microscope (AFM) [14]. Such an indirect method provides additional informations to those usually obtained by the PSTM but also significantly improves the spatial resolution [15]. Recently, highly resolved near-field optical images of lithographically designed gold nanostructures have been reported by using a photosensitive azobenzene-doped polymer [16,17]. In these experiments, a monochromatic laser beam illuminates the polymer containing the plasmonic pattern at normal incidence. The resulting images generally appear with typical near-field intensities confined above the metal structures and larger fringe patterns surrounding the particles. These images depend on both the incident polarization and the wavelength λ_0 and must therefore be simulated using Maxwell's equation solvers.

In this communication, we analyze the optical near-field formation around metallic particles when they are surrounded by a transparent medium (Fig. 1). We show that the incident wavelength can be used to control the visibility level when approaching the plasmon resonance. Let us note that similar *low visibility effects* have already been discussed in the context of *optical invisibility* and *cloaking* near plasmonic materials [18,19]. In order to understand these mechanisms, we develop in Section 2 an analytical model in which the main experimental parameters occur explicitly. This model will be used to define the wavelength ranges for which the particle visibility can be minimized or

* Corresponding author. Tel.: +33 5 62 25 79 06; fax: +33 5 62 25 79 99.
E-mail address: renaud.marty25@gmail.com (R. Marty).

maximized, therefore providing a spectral engineering tool analogous to the spectral design of metamaterials.

2. Spherical metallic particle

To illustrate the coupling between an incident plane wave and a spherical metallic particle lying on a glass substrate, we consider the geometry of Fig. 2. The geometrical parameters used in this model are given in the corresponding figure caption. In this basic illumination mode, a monochromatic electromagnetic plane

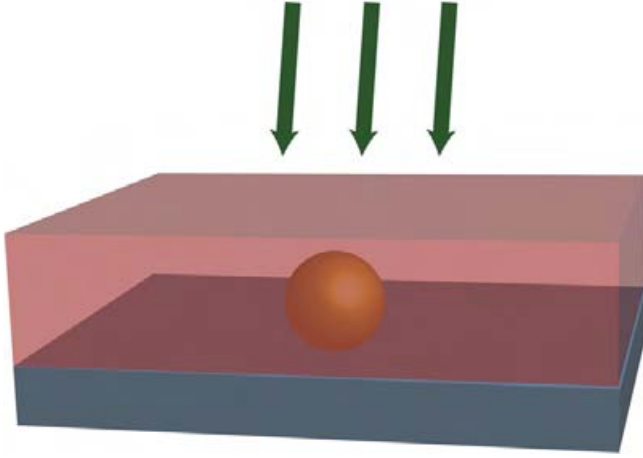


Fig. 1. Schematic perspective of a spherical metallic particle of permittivity $\epsilon_m(\omega_0)$ located at the interface between two transparent materials of optical indexes n_1 and n_2 .

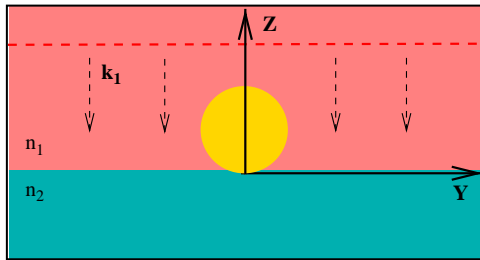


Fig. 2. Geometry of the model used in (2). A transparent interface of optical indexes n_1 and n_2 supporting a metal sphere of radius a is illuminated at normal incidence by a plane wave of wave vector $k_1 = n_1 \omega_0 / c$ and angular frequency ω_0 . The sphere is located at the position $\mathbf{R} = (0, 0, a)$. The dashed red line defines the observation plane. (For interpretation of the references to color in this figure caption, the reader is referred to the web version of this article.)

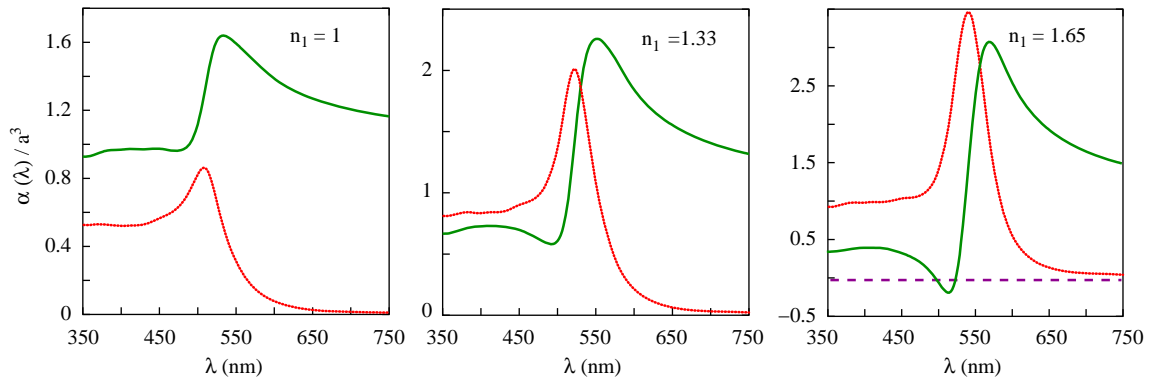


Fig. 3. Spectral variation of the dipolar polarizability of a single gold sphere computed for three values of environment optical index n_1 : the green curves show the real part while the red curves give the imaginary part. The data are presented for a sphere of unit volume. In the third image, the magenta line indicates where the real part of the polarizability vanishes. (For interpretation of the references to color in this figure caption, the reader is referred to the web version of this article.)

wave of frequency ω_0 and electric field amplitude \mathbf{E}_0 hits the interface between the two media (1) and (2) at normal incidence. The optical electric field can be written as

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \{ \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega_0) \exp(i\omega_0 t) + \text{C.C.} \}, \quad (1)$$

where $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega_0)$ represents its Fourier amplitude:

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega_0) = \mathbf{E}_0 \{ \exp(-in_1 k_0 z) + R \exp(in_1 k_0 z) \}, \quad (2)$$

in which k_0 is the wave vector modulus in vacuum and $R = (n_1 - n_2) / (n_1 + n_2)$ is the Fresnel reflection coefficient. The planar interface at $z=0$ modifies the polarizability $\alpha(\omega_0)$ of the isolated metallic particle. The relation between the dressed polarizability and $\alpha(\omega_0)$ can be deduced from Ref. [20]:

$$\alpha^{ef}(\mathbf{R}, \omega_0) = \begin{pmatrix} \alpha_{\parallel}^{ef}(\mathbf{R}, \omega_0) & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\parallel}^{ef}(\mathbf{R}, \omega_0) & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp}^{ef}(\mathbf{R}, \omega_0) \end{pmatrix} \quad (3)$$

with $\alpha_{\parallel}^{ef}(\mathbf{R}, \omega_0) = 8\alpha(\omega_0)a^3 / (8a^3 - \alpha(\omega_0)\Delta)$, $\alpha_{\perp}^{ef}(\mathbf{R}, \omega_0) = 4\alpha(\omega_0)a^3 / (4a^3 - \alpha(\omega_0)\Delta)$, $\Delta = (n_1^2 - n_2^2) / (n_1^2 + n_2^2)$, and $\alpha(\omega_0) = a^3(\epsilon_m(\omega_0) - n_1^2) / (\epsilon_m(\omega_0) + 2n_1^2)$. At any observation point $\mathbf{r} = (x, y, z)$, the Fourier amplitude of the electric field lying around the particle is given by the general relation:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_0) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega_0) + \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0) \cdot \alpha^{ef}(\mathbf{R}, \omega_0) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{R}, \omega_0), \quad (4)$$

where $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0)$ is the retarded field propagator between two points located in the medium of optical index n_1 [9]. From these relations, it is possible to define the visibility of the plasmonic nano-object by writing the dimensionless coefficient:

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}, \omega_0) = \frac{\langle |\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)|^2 \rangle_t}{\langle |\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)|^2 \rangle_t} - 1 \equiv \frac{|\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_0)|^2}{|\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega_0)|^2} - 1, \quad (5)$$

where the symbol $\langle \rangle_t$ defines the time average. The coefficient $\mathcal{V}(\mathbf{r}, \omega_0)$ that vanishes in the absence of any particle can be used to define two important limit cases valid for the *near-field* and the *far-field* zones, respectively. To get these two relations, we substitute (4) into (5) and retain only the term proportional to the polarizability:

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}, \omega_0) = \frac{2\Re[\mathbf{E}_0^*(\mathbf{r}, \omega_0) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0) \cdot \alpha^{ef}(\mathbf{R}, \omega_0) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{R}, \omega_0)]}{|\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega_0)|^2}. \quad (6)$$

2.1. Near-field limit

In the near-field zone, i.e. when $|\mathbf{r} - \mathbf{R}| < 2\pi/n_1 k_0$, the field propagator $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0)$ can be simplified by using the *quasi-static*

limit:

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0) = \frac{1}{n_1^2} \frac{3(\mathbf{r}-\mathbf{R})(\mathbf{r}-\mathbf{R}) - |\mathbf{r}-\mathbf{R}|^2 \mathbf{I}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^5} \quad (z > 0), \quad (7)$$

where \mathbf{I} represents the identity dyadic tensor. Let us note that the quasi-static approximation that neglects the retarded contributions of the field propagator (see for example Ref. [20]) is only valid when considering subwavelength distances, $|\mathbf{r}-\mathbf{R}|$ between the observation point and the particle center. If we choose the (Oy) axis as observation range, the vector $\mathbf{r}-\mathbf{R} = (0, y, z-a)$, and

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0) = \frac{1}{n_1^2 [(y^2 + (z-a)^2)^{5/2}]}$$

$$\times \begin{pmatrix} -(y^2 + (z-a)^2) & 0 & 0 \\ 0 & 2y^2 - (z-a)^2 & 3y(z-a) \\ 0 & 3y(z-a) & 2(z-a)^2 - y^2 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Finally, after replacing Eq. (8) into (6) and choosing the incident polarization along the x -axis (i.e. for $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega_0) = (E_0(\mathbf{r}, \omega_0), 0, 0)$) one gets

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}, \omega_0) = -\frac{2}{n_1^2 [(y^2 + (z-a)^2)^{3/2}] |E_0(0, y, z, \omega_0)|^2} \times \Re\{\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0) E_0^*(0, y, z, \omega_0) E_0(0, 0, a, \omega_0)\}. \quad (9)$$

This last equation can be further simplified as in the near-field zone $E_0(0, y, z, \omega_0) \simeq E_0(0, 0, a, \omega_0)$ since $z-a \ll 2\pi/n_1 k_0$. That leads to

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}, \omega_0) = -\frac{2}{n_1^2 [(y^2 + (z-a)^2)^{3/2}]} \Re\{\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0)\}. \quad (10)$$

This simple relation can be used to characterize the near-field optical contrast generated by noble metal colloidal particles. The most striking information provided by (10) is the possibility of local invisibility for ω_0 frequencies such as $\Re\{\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0)\} = 0$. For gold particles, this condition can be fulfilled when the optical index of the surroundings exceeds about 1.55 (see Fig. 3). In this particular case, by reducing the nonradiative losses, the resonance redshift due to the surroundings gives rise to a dynamical polarizability close to that of an ideally damped harmonic oscillator, with a more and more symmetrical Lorentzian profile of the polarizability imaginary part.

2.2. Far-field limit

A second analytical relationship can be proposed to describe the contrast when moving away from the particle. In this case, we study what happens with the function $\mathcal{V}(\mathbf{r} = (x, y, z), \omega_0)$ when $x=0$, $z=\text{cst}$, and $y \gg 2\pi/n_1 k_0$. This last condition allows us to apply the radiative limit for $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0)$:

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0) = -\exp(ik_1 |\mathbf{r}-\mathbf{R}|) k_0^2 \left\{ \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{R})(\mathbf{r}-\mathbf{R}) - |\mathbf{r}-\mathbf{R}|^2 \mathbf{I}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^3} \right\} \quad (z > 0). \quad (11)$$

Finally, replacing this relation in (6) and applying the $y \gg (z-a)$ limit, leads to

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}, \omega_0) = \frac{2}{k_0^2 |y|} \{\cos(k_1 |y|) \Re\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0) - \sin(k_1 |y|) \Im\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0)\}. \quad (12)$$

This last equation shows unambiguously that the topography of the contrast in the far-field differs from that expected in the very near-field (cf. relation (10)) because the energy scattered in the far-field by the particle necessarily implies the imaginary part of the polarizability ($\Im\alpha_{\parallel}^{ef}(\omega_0)$). In a general way, according to previous experiments [16,17], a contrast of weak amplitude, comprising interference fringes, is expected far away from the particle.

2.3. Contrast variation versus the incident wavelength

The analytical results presented in the two previous subsections show that the contrast topography described by the scalar function $\mathcal{V}(\mathbf{r}, \omega_0)$ behaves differently when passing from near-field to the far-field zone. Strictly speaking, this means that there is no explicit wavelength condition for a perfect invisibility operating simultaneously close and far away from the particle, but rather a low visibility profile extending over a wide area around the particle. In fact, to predict the wavelength range where the lower visibility occurs, we have to compute $\mathcal{V}(\mathbf{r}, \omega_0)$ from relation (5).

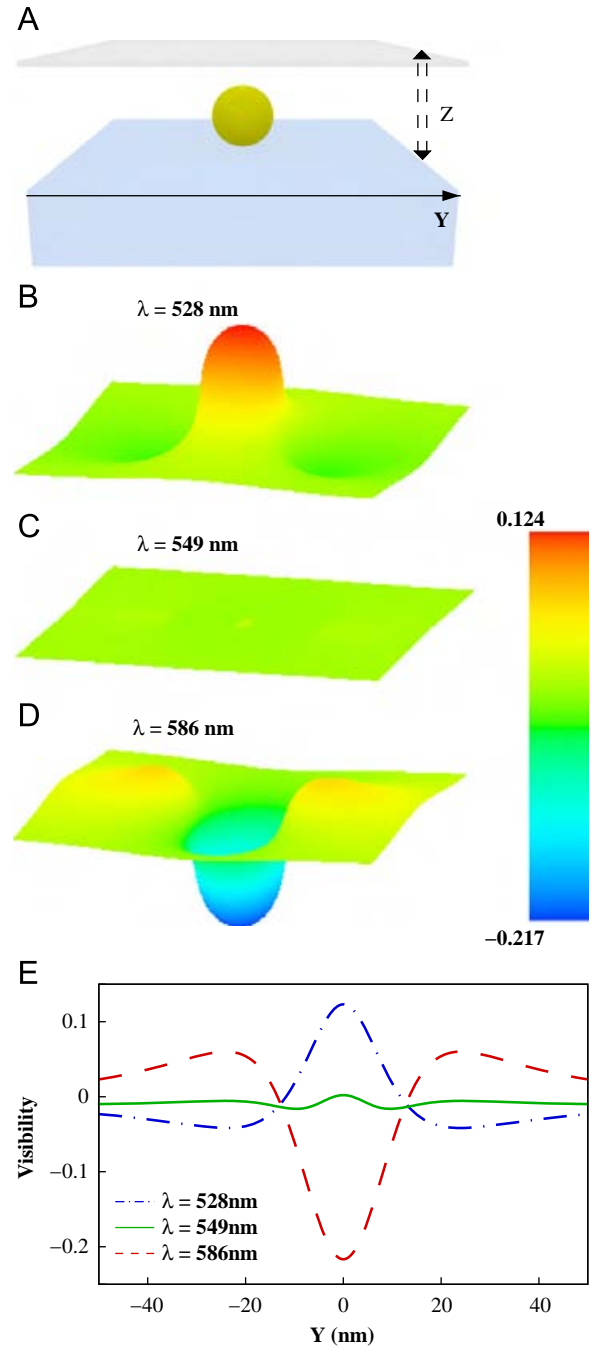


Fig. 4. Sequence of $\mathcal{V}(\mathbf{r}, \lambda_0)$ maps computed for three incident wavelengths λ_0 near a gold sphere of 20 nm in diameter. The incident electric field is polarized along the OY direction. (A) Geometry and drawing of the observation plane located at 10 nm from the sphere surface, (B) map corresponding to $\lambda_0 = 528$ nm, (C) $\lambda_0 = 549$ nm, and (D) $\lambda_0 = 586$ nm. (E) Corresponding scanlines computed along the (OY) direction. The permittivity of gold has been taken from Ref. [21].

This relation (5) that uses the full-retarded propagator $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \omega_0)$ [9] enables us to simultaneously describe both near and far-field ranges. If we consider the example of a single gold sphere of 20 nm in diameter illuminated by a normally incident plane wave (Fig. 4A), a quasi-invisibility phenomenon occurs around $\lambda_{inv} = 549$ nm (Fig. 4C). This corresponds to a value slightly greater than the wavelength predicted by the electrostatic limit (cf. Eq. (10) of Section 2.1). In the case of plasmonic particles, this phenomenon is always accompanied by a typical contrast reversal occurring when the wavelength λ_0 increases gradually up to λ_{inv} and then exceeds it. According to Eq. (10), the contrast expected on top of the particle is positive when the real part of the polarizability takes negative values. In the case of nanometric gold beads embedded in a transparent materials of optical index close to 1.6 (Fig. 3), a positive contrast appears for a narrow wavelength band ($500 \text{ nm} < \lambda_0 < 535 \text{ nm}$). When the incident wavelength reaches about 540 nm, the visibility rapidly drops down to less than 1%. Beyond this value, the particle reappears with a negative contrast (Fig. 4D) as expected with a dielectric particle [2,20]. This simple example illustrates how a uniform adjustment of the dielectric environment of plasmonic nanoparticles toward large refractive index provides a simple way to reversibly tune the particles visibility by modulating the incident wavelength. Finally, as previously mentioned in Ref. [22], similar effects could also be observed in higher energy ranges by using elongated silver particles embedded with aluminum oxide.

3. Conclusion

In this communication, we have shown that the optical contrast of small plasmonic nanoparticles, placed in an adequate medium, is expected to be strongly wavelength-dependent in the near-field space. In particular, whenever the real part of the polarizability displays a sign change as a function of the excitation wavelength, the visibility of the particles dramatically drops down for the corresponding onset. We have shown that this can be experimentally reached by immersing the plasmonic nanoparticles in a medium of relatively high refractive index. In addition, we have pointed out that this situation results in a narrow spectral range where invisibility persists and therefore provides a means to tune the near-field contrast *in situ* from bright to dark by the simple modulation of the incident wavelength. In the case of gold particles, we propose that such phenomena should be experimentally accessible to near-field techniques, provided that a medium

of high enough refractive index can be placed in the immediate surroundings of the nanoparticles.

Acknowledgements

This work was supported by the European Research Council (ERC) COMOSYEL (Contract no. ERC-2007-StG Nr 203872) and the French ANR projects (NT09-451197-PlasTips).

References

- [1] D. Courjon, C. Bainier, Reports on Progress in Physics 57 (1994) 989.
- [2] J.C. Weeber, E. Bourillot, A. Dereux, J.-P. Goudonnet, Y. Chen, C. Girard, Physical Review Letters 77 (1996) 5332.
- [3] O.J.F. Martin, C. Girard, A. Dereux, Journal of the Optical Society of America 13 (1996) 1073.
- [4] J.R. Krenn, R. Wolf, A. Leitner, F.R. Aussenegg, Optics Communications 137 (1997) 46.
- [5] G.P. Wiederrecht, European Physical Journal—Applied Physics 28 (2004) 3.
- [6] M. Salerno, J.R. Krenn, A. Hohenau, H. Ditlbacher, G. Schider, A. Leitner, F.R. Aussenegg, Optics Communications 248 (2005) 543.
- [7] M. Rang, A.C. Jones, F. Zhou, Zhi-Yuan Li, B.J. Wiley, Y. Xia, M.B. Raschke, Nano Letters 8 (2008) 3357.
- [8] R. Esteban, R. Vogelgesang, J. Dorfmüller, A. Dmitriev, C. Rockstuhl, C. Etrich, K. Kern, Nano Letters 8 (2008) 3155.
- [9] C. Girard, E. Dujardin, R. Marty, A. Arbouet, G. Colas des Francs, Physical Review B 81 (2010) 153412.
- [10] J.R. Krenn, A. Dereux, J.C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J.P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F.R. Aussenegg, C. Girard, Physical Review Letters 82 (1999) 2590.
- [11] M. Salerno, N. Féridj, J.R. Krenn, A. Leitner, F.R. Aussenegg, J.C. Weeber, Physical Review B 63 (2001) 165422.
- [12] S. Davy, M. Spajer, Applied Physics Letters 69 (1996) 3306.
- [13] A. Castiaux, C. Girard, M. Spajer, S. Davy, Ultramicroscopy 71 (1998) 49.
- [14] Y. Kawata, C. Egami, O. Nakamura, O. Sugihara, N. Okamoto, M. Tsuchimori, O. Watanabe, Optics Communications 161 (1999) 6.
- [15] F. H'Dhili, R. Bachelot, G. Lerondel, D. Barchiesi, P. Royer, Applied Physics Letters 79 (2001) 4019.
- [16] C. Hubert, A. Rumyantseva, G. Lerondel, J. Grand, S. Kostcheev, L. Billot, A. Vial, R. Bachelot, P. Royer, S. Chang, S.K. Gray, G.P. Wiederrecht, G.C. Schatz, Nano Letters 5 (2005) 615.
- [17] C. Hubert, R. Bachelot, J. Plain, S. Kostcheev, G. Lerondel, M. Juan, P. Royer, S. Zou, G.C. Schatz, G.P. Wiederrecht, S.K. Gray, Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 4111.
- [18] A. Alù, N. Engheta, Physical Review Letters 100 (2008) 113901.
- [19] M.D. Guild, M.R. Haberman, A. Alù, Wave Motion 48 (2011) 468.
- [20] C. Girard, A. Dereux, J.C. Weeber, Physical Review E 58 (1998) 1081.
- [21] P.B. Johnson, R.W. Christy, Physical Review B 6 (1972) 4370.
- [22] R. Marty, A. Arbouet, C. Girard, J. Margueritat, J. Gonzalo, C.N. Afonso, Journal of Chemical Physics 131 (2009) 224707.

Scanning optical microscopy modeling in nanoplasmonics

Alexandre Teulle,¹ Renaud Marty,^{1,*} Sviatlana Viarbitskaya,¹ Arnaud Arbouet,¹ Erik Dujardin,¹ Christian Girard,¹ and Gérard Colas des Francs²

¹CEMES, UPR 8011, CNRS-Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, F-31055 Toulouse, France

²ICB, UMR 5209, CNRS-Université de Bourgogne, 9 Avenue A. Savary, BP 47870, F-21078 Dijon, France

*Corresponding author: renaud.marty25@gmail.com

Received June 4, 2012; accepted July 7, 2012;
posted July 16, 2012 (Doc. ID 169769); published August 21, 2012

One of the main purposes of nanoplasmonics is the miniaturization of optical and electro-optical components that could be integrable in coplanar geometry. In this context, we propose a numerical model of a polarized *scanning optical microscope* able to faithfully reproduce both photon luminescence and temperature distribution images associated with complex plasmonic structures. The images are computed, pixel by pixel, through a complete self-consistent scheme based on the Green dyadic functions (GDF) formalism. The basic principle consists in the numerical implementation of a realistic three-dimensional light beam acting as a virtual light tip able to probe the volume of plasmonic structures. Two different acquisition procedures, respectively based on *two-photon luminescence emission* and *local heating*, are discussed in the case of gold colloidal particles. © 2012 Optical Society of America

OCIS codes: 240.6680, 250.5403, 310.6628.

1. INTRODUCTION

One of the ultimate goals of the recently developed *plasmonics* is the integration, in planar geometry, of an increasing number of elementary functions leading to miniaturized devices capable of processing information [1–5]. These nanostructures are generally elaborated by applying different processes based on *top-down* or *bottom-up* strategies or a combination of both [6]. For the past 15 years, the *top-down* approach based on electronic lithography processes has been the almost exclusive strategy to successfully tailor micrometric plasmon fields that are generally observed with a scanning near-field optical microscope (SNOM) [7–10]. More recently, by combining different self-assembling and self-organizing (*bottom-up*) approaches [11,12] on various surfaces [6], it has become conceivable to produce smaller plasmonic architectures with better spatial control and reduced dissipation effect [13–15]. Such fabricated architectures can be optically characterized at the different length scale by suitable far-field and near-field techniques [16] or by using electron energy loss spectroscopy methods (EELS) [17–19].

Among different SNOM techniques used to characterize these systems, we find the so-called *collecting probe devices* and *illuminating probe devices* [20]. The collecting probe devices include the photon scanning tunneling microscope (PSTM) [21,22] and the family of so-called *aperture-less* near-field optical microscopes, which all use their tips as local probes only [22,23] while the sample is illuminated by conventional optical beam. In the *illuminating probe devices*, the incident field is due to the emitting tip that behaves like a spatially localized light source. In the second case, the quantity that is measured is a projection, on the tip dipole direction, of the local density of photon states (LDOS), while the *collecting probe devices* deliver signals proportional to the square modulus of the electric near-field induced at the tip location. In the recent context of *top-down* plasmonic device development,

these techniques were extremely useful to both *near-field optics* and *plasmonics* communities because they offer a unique opportunity to map the near field of complex optical circuits while keeping the whole system under illumination [8,9].

Nevertheless, the main drawback of such local probe methods is their dependence on the reproducibility of the probe tip fabrication. This technical difficulty can be overcome by using tips functionalized with single quantum systems, as recently proposed in [24], or by introducing the concept of a virtual optical probe [25]. In particular, different scanning techniques have recently been used to image the electric near-field distribution inside the volume of gold nanoparticles down to very small sizes [26–28]. For example, when a tightly focused laser beam is laterally scanned over a sample decorated by gold particles, the two-photon luminescence (TPL) signal is collected for every beam waist location [25,29–31]. Although limited in the spatial resolution by the beam diffraction, this approach is becoming a key tool for both lithographically designed [25,29] and self-assembled colloidal plasmonic structures [15]. As a preliminary step, the experimental images recorded with such confocal non-linear microscopes are compared to theoretical predictions by convoluting a Gaussian profile with a map of the square of near-field intensity computed in a plane located inside the structure [25]. Although such an interpretation renders the main trends observed in experiments dealing with simple geometries—such as single nanorods or narrow gap nanoantennas—it may be questionable in the case of more complex plasmonic structures, where the proper description of the light–matter interaction needs an integration over the volume corresponding to the intersection between the focused beam and the metal.

In this paper, we propose a novel numerical tool in which the data recording process is precisely simulated for each

light spot location. In this way, the final image is computed, pixel by pixel, through a complete self-consistent scheme based on the Green dyadic functions (GDF) formalism [32–35]. Here, we demonstrate a numerical implementation of realistic three-dimensional optical light beams acting as a virtual light tip able to probe the volume of the plasmonic structures (cf. Fig. 1) [36]. In Section 2, we succinctly describe the optical electric field distribution that occurs when such a focused beam of monochromatic light hits the surface of a planar sample in normal incidence. This vector field is then used in Section 3 to compute the local field distribution inside the plasmonic materials, for a given position of the beam waist center. Depending on the nature of the material, the local electric field induced by the laser beam will be at the origin of different physical mechanisms. For instance, in the case of gold, both TPL and local heating (LH) effects are expected [31]. As explained in recent literature, these two phenomena can be exploited for efficient near-field optical and thermal imaging [15]. These two modes will be discussed in Sections 4 and 6 together with related simulations of complex plasmonic patterns.

2. MODELING THE MONOCHROMATIC FOCUSED LIGHT BEAM

To describe the field $\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega)$, we use the model developed by Török *et al.* in 1995 to study the structure of the electric field associated with a plane wave of angular frequency ω , focused at an interface between two materials having different refractive indices [37,38]. Similar description was also applied by Weeber *et al.* for the modeling of the near-field addressing of metallic nanowires [36]. At a given vector point $\mathbf{r} = (x, y, z)$ above a reference planar surface of dielectric constant ϵ_1 , we can write the electric field as the following expansion:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega) = & \int_{-\sqrt{\epsilon_1 k_0}}^{\sqrt{\epsilon_1 k_0}} d\alpha \int_{-\sqrt{\epsilon_1 k_0^2 - \alpha^2}}^{\sqrt{\epsilon_1 k_0^2 - \alpha^2}} d\beta \\ & \times \zeta \exp[-w_0^2(\alpha^2 + \beta^2)/4] \exp[i\alpha(x - x_0) \\ & + i\beta(y - y_0) + ik_z(z - z_0)], \end{aligned} \quad (1)$$

in which the vacuum wave vector $k_0 = \omega/c$ and $\mathbf{R}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ represents the position of the focal point in the

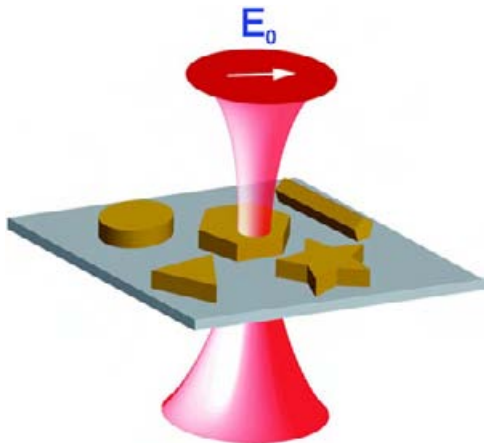


Fig. 1. (Color online) Schematic geometry of an experimental configuration in which a focused light beam raster scans a transparent sample supporting plasmonic structures. The white arrow defines the field polarization \mathbf{E}_0 .

system of coordinates (x, y, z) (cf. Fig. 2). The beam waist diameter w_0 controls the lateral size of the beam. The integration is performed in the two-dimensional reciprocal space defined by the vector $\mathbf{k}_{\parallel} = (\alpha, \beta)$. The third component of the wave vector defined by (α, β, k_z) is given by $k_z = (k_0^2 - \alpha^2 - \beta^2)^{1/2}$ and the tangential components of the vector ζ obey the following equation:

$$\begin{pmatrix} \zeta_x \\ \zeta_y \end{pmatrix} = \mathcal{T} \begin{pmatrix} E_{0,x} \\ E_{0,y} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

where the vector \mathbf{E}_0 defines the polarization of the incident beam and \mathcal{T} is a (2×2) matrix given by

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} (\tau_{\parallel} - \tau_{\perp})\cos^2 \delta + \tau_{\perp} & (\tau_{\parallel} - \tau_{\perp}) \cos \delta \sin \delta \\ (\tau_{\parallel} - \tau_{\perp}) \cos \delta \sin \delta & (\tau_{\parallel} - \tau_{\perp})\sin^2 \delta + \tau_{\perp} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

In this matrix, τ_{\parallel} and τ_{\perp} represent the Fresnel coefficients of the bare surface, and δ labels the angle between the x -axis of the fixed system of coordinates and the direction of $\mathbf{k}_{\parallel} = (\alpha, \beta)$ (cf. Fig. 2). Finally, the third component ζ_z is merely deduced from the tangential components by using the relation $\zeta_z = -(\alpha\zeta_{\text{inc},x} + \beta\zeta_{\text{inc},y})/(\epsilon_1 k_0^2 - \alpha^2 - \beta^2)^{1/2}$.

3. LOCAL COUPLING WITH PLASMONIC NANOSTRUCTURES

The theoretical investigation of this illumination method requires the accurate computation of the optical field distribution in mesoscopic systems for every beam waist location \mathbf{R}_0 . As discussed in the literature, the recent developments of real space approaches for electromagnetic scattering and light confinement established powerful tools for the calculation of the electromagnetic response of arbitrary mesoscopic systems to arbitrary illumination fields [35]. Particularly, the technique of the generalized field propagator described in [32,33] provides a convenient basis to derive the electromagnetic response of a given mesoscopic system to a great number of different external excitation fields. In addition, as in our previous papers [35], the CGS unit system will be used in this work.

In this section, we apply this technique to the geometry depicted in Fig. 3. Our approach is based on the numerical calculation of a unique generalized field propagator $\mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$

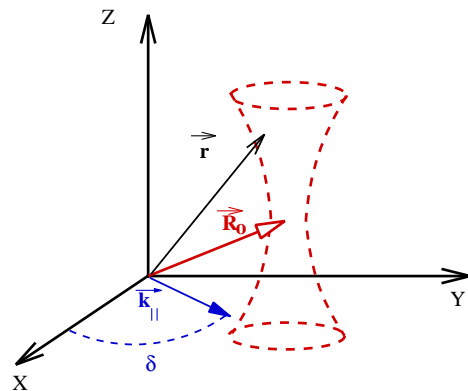


Fig. 2. (Color online) Coordinate system used in the calculation of the Gaussian light beam. \mathbf{R}_0 labels the beam waist center, \mathbf{r} is an arbitrary position, $\mathbf{k}_{\parallel} = (\alpha, \beta)$, and δ represents the angle between \mathbf{k}_{\parallel} and the (OX) axis.

that contains the entire response of the sample to any incident field. Once $\mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ is computed, the response of the system to a given illumination field $\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega)$ is easily obtained by using

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega) = \int_V \mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}', \quad (4)$$

where $\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega)$ represents the local field inside or outside the plasmonic particles. This field distribution will change by varying the beam waist location \mathbf{R}_0 . The integral in Eq. (4) runs over the total volume $V = \sum_{p=1}^n V_p$ occupied by the complete set of n interacting particles.

As demonstrated in [32], the dyadic tensor $\mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ can be expressed in terms of the optical Green's tensor $\mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ associated with the whole system (surface plus plasmonic particles; see Fig. 3):

$$\mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega), \quad (5)$$

where the local optical response function $\chi(\mathbf{r}', \omega)$ of the structure is related to the dielectric constants $\epsilon_m(\mathbf{r}', \omega)$ and ϵ_{env} of the metal and the surroundings by the relation

$$\chi(\mathbf{r}', \omega) = \frac{\epsilon_m(\mathbf{r}', \omega) - \epsilon_{\text{env}}}{4\pi}. \quad (6)$$

At this stage, two types of morphologies will be considered: (i) small assemblies of interacting colloidal building blocks (i.e., nanorods, nanowires, or platelets) deposited onto transparent surfaces, and (ii) large self-assembled plasmonic nanoparticle networks (PNN).

A. Local Field Inside Submicrometer-Sized Colloidal Particles

When dealing with objects that have, at least, one dimension greater than about 100 nm, calculation of the local field inside the metal requires a volume discretization procedure. For Eqs. (4) and (5), this solving method converts integrals into discrete summations:

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_i, \omega) = \sum_{j=1}^N \mathcal{K}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_j, \omega) \quad (7)$$

and

$$\mathcal{K}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega) = \delta_{i,j} + \mathcal{S}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega) \cdot v\chi(\mathbf{r}_j, \omega), \quad (8)$$

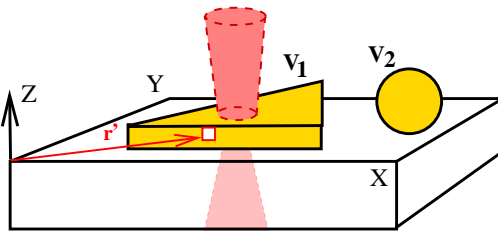


Fig. 3. (Color online) Schematic drawing of two gold colloidal particles deposited on a dielectric substrate swept by a light beam. The vector \mathbf{r}' defines an arbitrary position inside the structure. V_1 and V_2 represent the volumes of particles (1) and (2).

where v and N represent the cell volume and the total number of discretization cells. In Eq. (8), the (3×3) matrices $\mathcal{S}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega)$ can be obtained easily by applying the Dyson's equation sequence described in [32]. Moreover, when $i = j$, the GDF exhibits a mathematical singularity that can be removed by applying the procedure described in [35].

B. Local Field Inside Plasmonic Nanoparticle Networks (PNN)

Self-assemblies of small spherical particles can be used to create original plasmonic architectures. Recently, this technique was applied to the fabrication of complex and extended networks of interconnected chains of gold particles [12]. At the nanometer scale, the optical properties of such branched systems can be investigated by using a single discretization cell per particle, so that we can replace Eq. (6) by [35]

$$\chi(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{i=1}^N \alpha_i(\omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (9)$$

in which $\alpha_i(\omega) = a_i^3(\epsilon_m(\omega) - \epsilon_{\text{env}})/(\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_{\text{env}})$ defines the dipolar polarizabilities of a set of particles of radii a_i . Substituting this last relation into Eq. (5), and replacing the result into integral Eq. (4), leads to

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_i, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_i, \omega) + \sum_{j=1}^N \alpha_j(\omega) \mathcal{S}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_j, \omega). \quad (10)$$

By examining this last equation, we see that the dyadic tensor $\mathcal{S}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega)$ is sufficient to define the local fields experienced by all particles for a predefined position \mathbf{R}_0 of the beam waist.

4. TWO-PHOTON LUMINESCENCE (TPL) IMAGE SIMULATIONS

TPL from gold involves second-order nonlinear optical processes that can be described by introducing an effective ω -dependent nonlinear coefficient $\eta(\omega)$ associated with the metal. From this coefficient and the local field distribution $\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_i, \omega)$ induced by the light beam inside the metal [Eqs. (7) or (10)], we can write the TPL intensity generated by each elementary cell or—in the case of PNNs—by each individual gold particle:

$$\mathcal{I}_i(\mathbf{R}_0, \omega) = [\eta(\omega)|\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_i, \omega)|^2]^2. \quad (11)$$

In addition, as extensively described in relevant literature (for gold see, for example, [27]), the TPL emission spectra appear as a broad background centered around twice the excitation frequency ω . Consequently, TPL can be viewed as an incoherent process that can be described by adding the intensities emitted by the individual elementary cells:

$$\mathcal{I}_{\text{TPL}}(\mathbf{R}_0, \omega) = \eta^2(\omega) \sum_{i=1}^N [|\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_i, \omega)|^2]^2. \quad (12)$$

This equation can be indifferently applied to the simulation of colloidal particles randomly distributed on the surface of a

sample (see Figs. 4A and 4B) or to groups of self-assembled particles such as the PNNs shown in Figs. 4C and 4D.

In order to illustrate our method, we first consider a system consisting of three gold nanorods deposited on a glass surface (Fig. 5). The sample surrounded by water (optical index: 1.33) is excited at 730 nm with a beam waist of 275 nm. Each structure has been chosen with a specific orientation in the surface plane. The first is horizontal, the second is oblique with an angle of 45° with respect to the first one, and, finally, the third is vertical. In Fig. 5, we present a sequence of four TPL images of this pattern that are computed from Eq. (12) by scanning the focused light beam for four different incident field polarizations. Remarkably, although limited by the spatial resolution of the light beam, these images indicate that TPL signal provides quantitative *near-field* information even for plasmonic building blocks of extremely small cross-sections. In addition, these computed intensities reveal high sensitivity of the in-plane field structure to the incident polarization. It is well known that extinction spectra of individual nanorods exhibit two large plasmon bands that correspond to electron oscillations along their length (longitudinal mode) and across their section (transverse mode) [39]. Thus, by exciting the sample with a wavelength belonging to the *longitudinal plasmon band*, it is possible to tune and enhance their local response by controlling the field polarization. In Fig. 5A, the polarization is aligned along the horizontal axis and gives rise to a two-lobe pattern revealing the *longitudinal mode* excitation of the first nanorod. In the three first images of Figs. 5A–5C, turning of the polarization moves the most intense elongated light spot above the nanorods from left to right. Finally, in Fig. 5D, the misalignment of the excitation electric field with respect to all three nanorod axes significantly reduces the light-matter coupling leading to the weakest response of the whole structure. To illustrate the potential of our method for studying more complex systems, we consider the geometry depicted in Fig. 6. In this second application, the plasmonic object is a reticulated network consisting of 543 gold particles of average radius $a = 6$ nm. This planar structure covers an area of about $0.75 \mu\text{m}^2$ on the glass

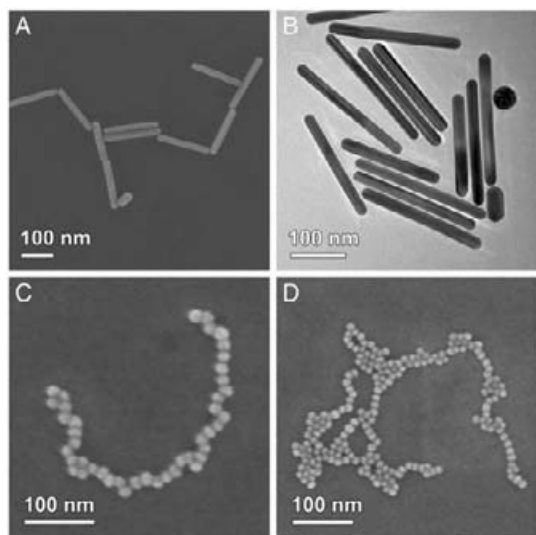


Fig. 4. Examples of colloidal structures deposited on a glass substrate. (A) and (B) SEM images of gold nanorods; (C) and (D) SEM images showing two examples of small PNN.

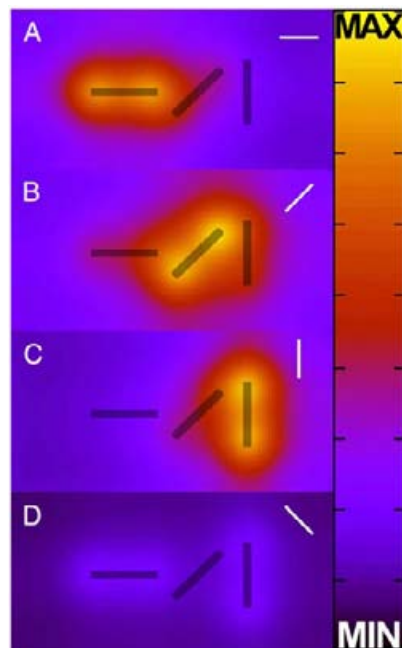


Fig. 5. (Color online) Sequence of four TPL simulation images of three identical gold nanorods deposited on a glass sample (diameter, 30 nm; length, 400 nm). The polarization of the incident electric field, marked by the white bar, takes the values 0° , 45° , 90° , and 135° , respectively. The image size is $(2 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m})$ and the incident wavelength is 730 nm.

substrate. The experimental processing used to assemble and deposit on a dielectric surface such structures is described in [40]. In Fig. 6, the simulated TPL maps have been computed for every position of the laser beam waist \mathbf{R}_0 from the relation (12) by introducing in the numerical code the coordinates of the gold particles extracted from a SEM image of the actual PNN ($\lambda_0 = 730$ nm). The two incident polarization directions, investigated along OX and OY , show up an excellent light concentration around the metal chains, indicating that TPL measurements can provide quantitative information on the light confinement near extremely small gold structures.

5. TEMPERATURE IMAGE SIMULATIONS

During the illumination process, the temperature in the vicinity of the nanostructures is expected to rise because of Joule

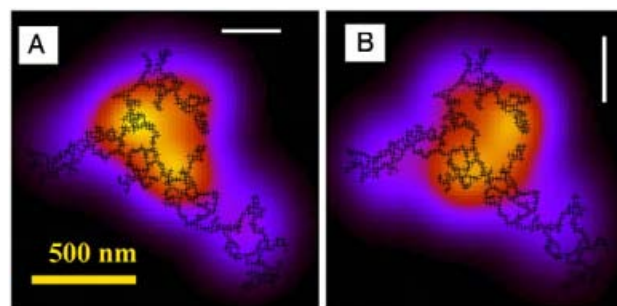


Fig. 6. (Color online) TPL maps computed with a PNN composed of 543 gold spheres of average radius $a = 6$ nm. The two images are overlaid with the PNN branches represented by black crosses. The white bars represent the polarization of the incident field, which is rotated 90° when passing from map (A) to map (B). Image size, $1.2 \mu\text{m} \times 1.2 \mu\text{m}$; wavelength, 730 nm; beam waist, 275 nm.

effect induced inside the metal particles [41]. This dissipative energy channel can be described by computing the power per unit volume dissipated inside the metal [31,35,42]. This quantity is proportional to the local field intensities $|\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega)|^2$ inside the metal and to its permittivity imaginary part $\Im[\epsilon_m(\omega)]$:

$$Q(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega) = \frac{\omega \Im[\epsilon_m(\omega)]}{8\pi} |\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega)|^2. \quad (13)$$

From the relation (13), the steady-state temperature increase $\Delta T(\mathbf{R}_0, \omega)$, expected in the vicinity of the metal particles (around the beam waist center), can be deduced from the thermal Poisson equation:

$$\Delta T(\mathbf{R}_0, \omega) = \frac{1}{4\pi\kappa_{\text{env}}} \int_V \frac{Q(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega)}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}, \quad (14)$$

where κ_{env} is the thermal conductivity of the surroundings. In this last equation, we have assumed that κ_{env} is sufficiently close to the thermal conductivity of the substrate so that it is possible to neglect the thermal image effect. If necessary, such an approximation could easily be removed by applying the formalism described in [43]. Now to solve the integral in Eq. (14), we apply once again the discretization scheme defined in Section 3:

$$\Delta T(\mathbf{R}_0, \omega) = \frac{v\omega \Im[\epsilon_m(\omega)]}{32\pi^2 \kappa_{\text{env}}} \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_i, \omega)|^2}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{r}_i|}. \quad (15)$$

Figure 7 shows a sequence of temperature maps resulting from the scanning of a 275 nm focused laser beam of wavelength $\lambda_0 = 730$ nm above the nanorod system treated in Section 4 (see Fig. 5). Although much less confined than the optical near-field intensity revealed in the TPL maps of Fig. 5, the temperature distribution generated by the illumination

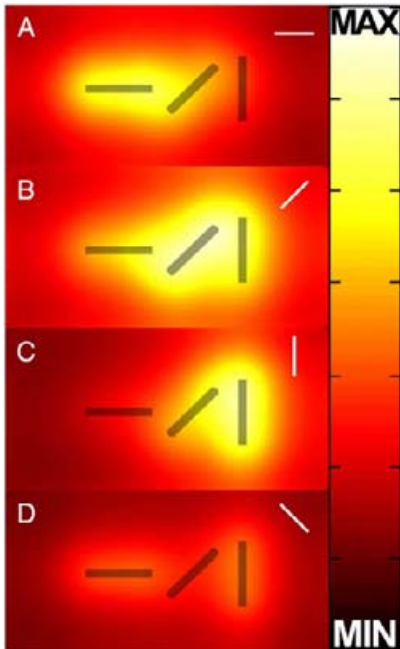


Fig. 7. (Color online) Top view of four temperature maps computed with the same structure and incident polarization as Fig. 5.

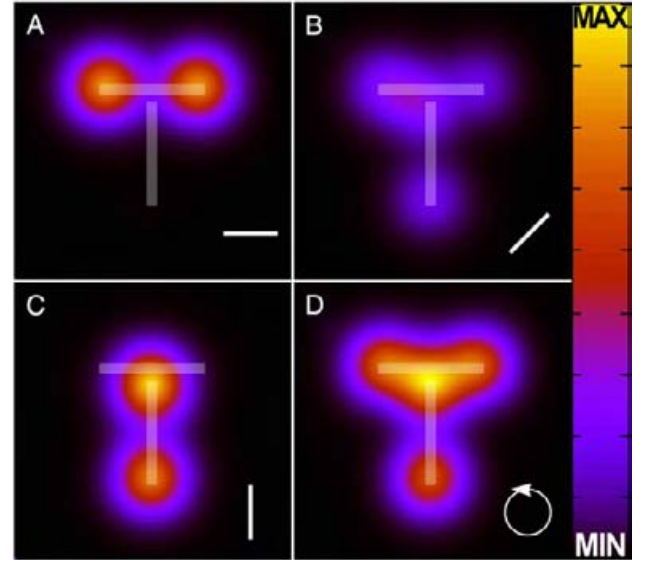


Fig. 8. (Color online) Four TPL images computed for different polarization states of the illumination beam. The object consists of two gold nanorods, 500 nm long, organized in the surface plane as the letter T. The gap between horizontal and vertical nanorods is 30 nm (beam waist, 300 nm; wavelength, 800 nm). The maps show the TPL signal for (A) an horizontal polarization, (B) an oblique polarization, (C) a vertical polarization, and (D) a circular polarization.

device follows the nanorod arrangement on the surface with a marked effect of the incident polarization, which tends to warm up the nanorods parallel to the incident field. In fact, although we deal with extremely localized heat sources, the temperature distribution will appear smoother than the near-field optical intensity maps induced near the same system because of the diffusive nature of the thermal process. Two key differences between the generation of optical TPL and temperature should be emphasized. In the first case, as illustrated by Eqs. (14) and (15), the temperature gradient generated at the beam waist location \mathbf{R}_0 by a pointlike heat source located at \mathbf{R}_h varies like the inverse of $|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_h|$, while it varies like the inverse of the third power of this distance in the case of optical near field. In addition, the TPL signal is sensitive to the square of the optical near-field intensity [Eq. (12)], while the thermal process is simply proportional to the near-field intensity [Eq. (15)]. Recently, similar temperature maps generated by large gold PNNs have been recorded by applying the fluorescence polarization anisotropy method [15].

6. CONCLUSION AND PERSPECTIVES

We have presented in detail a new numerical tool able to faithfully reproduce TPL and thermal images recorded with a scanning optical microscope. The model is based on a rigorous optical Gaussian beam implementation inside a generalized propagator derived from a three-dimensional GDF. The prime advantage of this method is the considerable reduction in computing time because the generalized propagator must be calculated only once, regardless of the shape and position of the illuminating beam. Interestingly, our method can apply to very complex and large particle networks, composed of thousands of identical particles, or arbitrary arrangements of high and low symmetry colloidal particles organized in coplanar geometry. In the second case, an adequate discretization volume scheme allowed us to refine the description of the

induced local field inside any arbitrary set of particles. This local electric field distribution that depends on the incident light polarization has then been reused to compute both local TPL signals and temperature rises.

Finally, we summarize on a T-shaped system, composed of two orthogonal nanorods (cf. Fig. 8), the high sensitivity of the TPL images to the external polarization mode. We can see, for instance, that the usual linear polarization (Figs. 8A–8C) can be applied to selectively excite either *longitudinal* or *transverse* plasmonic modes of a selected nanorod. Conversely, the circular polarization mode simulated in Fig. 8D leads to perfectly symmetrical patterns related to the in-plane plasmonic mode sustained by the nanostructure. This particular imaging mode could be required for future developments of miniaturized plasmonics because it provides modal mapping of strongly interacting metallic structures of arbitrary shape arranged on a surface to compose complex architectures.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the European Research Council (ERC) Complex Molecular-Scale Systems for NanoElectronics and NanoPlasmonics (COMOSYEL) (contract number ERC–2007-StG Nr 203 872), the French Agence Nationale de la Recherche (ANR) projects (NAPHO and PlasTips), and the massively parallel computing center Calcul en Midi-Pyrénées (CALMP) in Toulouse. We also thank Guillaume Baffou and Romain Quidant for illuminating discussions.

REFERENCES

- W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," *Nature* **424**, 824–830 (2003).
- P. Muhlschlegel, H.-J. Eisler, O. J. F. Martin, B. Hecht, and D. W. Pohl, "Resonant optical antennas," *Science* **308**, 1607–1609 (2005).
- D. O'Connor and A. V. Zayats, "Data storage: the third plasmonic revolution," *Nat. Nanotechnol.* **5**, 482–483 (2010).
- E. S. Barnard, R. A. Pala, and M. L. Brongersma, "Photocurrent mapping of near-field optical antenna resonances," *Nature Nanotechnology* **6**, 588–593 (2011).
- A. G. Curto, G. Volpe, T. H. Taminiau, M. P. Kreuzer, R. Quidant, and N. F. van Hulst, "Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna," *Science* **329**, 930–933 (2010).
- C. Girard and E. Dujardin, "Near-field optical properties of top-down and bottom-up nanostructures," *J. Opt. A* **8**, S73–S86 (2006).
- J. R. Krenn, R. Wolf, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, "Near-field optical imaging the surface plasmon fields of lithographically designed nanostructures," *Opt. Commun.* **137**, 46–50 (1997).
- J.-C. Weeber, J. R. Krenn, A. Dereux, B. Lamprecht, Y. Lacroute, and J. P. Goudonnet, "Near-field observation of surface plasmon polariton propagation on thin metal stripes," *Phys. Rev. B* **64**, 045411 (2001).
- J.-C. Weeber, Y. Lacroute, A. Dereux, E. Devaux, T. Ebbesen, C. Girard, M. U. González, and A.-L. Baudrion, "Near-field characterization of Bragg mirrors engraved in surface plasmon waveguides," *Phys. Rev. B* **70**, 235406 (2004).
- M. U. González, J.-C. Weeber, A.-L. Baudrion, A. Dereux, A. L. Stepanov, J. R. Krenn, E. Devaux, and T. W. Ebbesen, "Design, near-field characterization, and modeling of 45° surface-plasmon Bragg mirrors," *Phys. Rev. B* **73**, 155416 (2006).
- N. J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link, and P. Nordlander, "Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures," *Chem. Rev.* **111**, 3913–3961 (2011).
- S. Lin, M. Li, E. Dujardin, C. Girard, and S. Mann, "One-dimensional plasmon coupling by facile self-assembly of gold nanoparticles into branched chain networks," *Adv. Mater.* **17**, 2553–2559 (2005).
- J. Zhao, B. Frank, S. Burger, and H. Giessen, "Large area quality plasmonic oligomer fabricated by angle-controlled colloidal nanolithography," *ACS Nano* **5**, 9009–9016 (2011).
- M. Song, A. Bouhelier, P. Bramant, J. Sharma, E. Dujardin, D. Zhang, and G. Colas Des Francs, "Imaging symmetry-selected corner plasmon modes in penta-twinned crystalline Ag nanowires," *ACS Nano* **5**, 5874–5880 (2011).
- A. Sanchot, G. Baffou, R. Marty, A. Arbouet, R. Quidant, C. Girard, and E. Dujardin, "Plasmonic nanoparticle networks for light and heat concentration," *ACS Nano* **6**, 3434–3440 (2012).
- S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, 2007).
- J. Nelayah, M. Kociak, O. Stephan, N. Geuquet, L. Henrard, F. J. Garcia de Abajo, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, and C. Colliex, "Two-dimensional quasistatic stationary short range surface plasmons in flat nanoprisms," *Nano Lett.* **10**, 902–907 (2010).
- B. Schaffer, U. Hohenester, A. Trügler, and F. Hofer, "High-resolution surface plasmon imaging of gold nanoparticles by energy-filtered transmission electron microscopy," *Phys. Rev. B* **79**, 041401(R) (2009).
- L. Gu, W. Sigle, C. T. Koch, B. Ögüt, P. A. van Aken, N. Talebi, R. Vogelgesang, J. Mu, X. Wen, and J. Mao, "Resonant wedge-plasmon modes in single-crystalline gold nanoplatelets," *Phys. Rev. B* **83**, 195433 (2011).
- A. Dereux, E. Devaux, J. C. Weeber, J. P. Goudonnet, and C. Girard, "Direct interpretation of near-field optical images," *J. Microsc.* **202**, 320–331 (2001).
- R. C. Reddick, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, "New form of scanning optical microscopy," *Phys. Rev. B* **39**, 767–770 (1989).
- D. Courjon and C. Bainier, "Near field microscopy and near field optics," *Rep. Prog. Phys.* **57**, 989–1028 (1994).
- L. Gomez, R. Bachelot, A. Bouhelier, G. P. Wiederrecht, S.-H. Chang, S. K. Gray, F. Hua, S. Jeon, J. A. Rogers, M. E. Castro, S. Blaize, I. Stefanon, G. Lerondel, and P. Royer, "Apertureless scanning near-field optical microscopy: a comparison between homodyne and heterodyne approaches," *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 823–833 (2006).
- A. Cuche, O. Mollet, A. Drezet, and S. Huant, "Deterministic quantum plasmonics," *Nano Lett.* **10**, 4566–4570 (2010).
- P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, T. H. Taminiau, N. F. van Hulst, and R. Quidant, "Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas," *Phys. Rev. Lett.* **101**, 116805 (2008).
- K. Imura, T. Nagahara, and H. Okamoto, "Imaging of surface plasmon and ultrafast dynamics in gold nanorods by near-field microscopy," *J. Phys. Chem. B* **108**, 16344–16347 (2004).
- H. Okamoto and K. Imura, "Near-field optical imaging of enhanced electric field and plasmon waves in metal nanostructures," *Prog. Surf. Sci.* **84**, 199–229 (2009).
- A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer, and G. P. Wiederrecht, "Surface plasmon characteristics of tunable photoluminescence in single gold nanorods," *Phys. Rev. Lett.* **95**, 267405 (2005).
- P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, and R. Quidant, "Mode mapping of plasmonic stars using TPL microscopy," *New J. Phys.* **10**, 105013 (2008).
- S. M. Novikov, J. Beermann, T. Sondergaard, A. E. Boltasseva, and S. I. Bozhevolnyi, "Two-photon imaging of field enhancement by groups of gold nanostrip antennas," *J. Opt. Soc. Am. B* **26**, 2199–2203 (2009).
- G. Baffou, C. Girard, and R. Quidant, "Mapping heat origin in plasmonic structures," *Phys. Rev. Lett.* **104**, 136805 (2010).
- O. J. F. Martin, C. Girard, and A. Dereux, "Generalized propagator for electromagnetic scattering and light confinement," *Phys. Rev. Lett.* **74**, 526–529 (1995).
- D. Barchiesi, C. Girard, O. J. F. Martin, D. Van Labeke, and D. Courjon, "Computing the optical near-field distributions around complex subwavelength surface structures: A comparative study of different methods," *Phys. Rev. E* **54**, 4285–4292 (1996).
- T. Sondergaard, S. I. Bozhevolnyi, and A. Boltasseva, "Theoretical analysis of ridge gratings for long-range surface plasmon polaritons," *Phys. Rev. B* **73**, 045320 (2006).
- C. Girard, E. Dujardin, G. Baffou, and R. Quidant, "Shaping and manipulation of light fields with bottom-up plasmonic structures," *New J. Phys.* **10**, 105016–105022 (2008).
- J.-C. Weeber, A. Dereux, C. Girard, J. R. Krenn, and J.-P. Goudonnet, "Plasmon polaritons of metallic nanowires for controlling submicron propagation of light," *Phys. Rev. B* **60**, 9061–9068 (1999).

37. P. Török, P. Varga, and G. R. Booker, "Electromagnetic diffraction of light focused through a planar interface between materials of mismatched refractive indices: structure of the electromagnetic field. I," *J. Opt. Soc. Am. A* **12**, 2136–2144 (1995).
38. P. Török, P. Varga, A. Konkol, and G. R. Booker, "Electromagnetic diffraction of light focused through a planar interface between materials of mismatched refractive indices: structure of the electromagnetic field. II," *J. Opt. Soc. Am. A* **13**, 2232–2138 (1996).
39. B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed, "Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method," *Chem. Mater.* **15**, 1957–1962 (2003).
40. F. Bonell, A. Sanchot, E. Dujardin, R. Péchou, C. Girard, M. Li, and S. Mann, "Processing and near-field optical properties of self-assembled plasmonic nanoparticles networks," *J. Chem. Phys.* **130**, 034702 (2009).
41. G. Baffou, M. P. Kreuzer, F. Kulzer, and R. Quidant, "Temperature mapping near plasmonic nanostructures using fluorescence polarization anisotropy," *Opt. Express* **17**, 3291–3298 (2009).
42. G. Baffou, R. Quidant, and F. J. Garcia de Abajo, "Nanoscale control of optical heating in complex plasmonic systems," *ACS Nano* **4**, 709–716 (2010).
43. G. Baffou, R. Quidant, and C. Girard, "Thermoplasmonics modeling: A Greens function approach," *Phys. Rev. B* **82**, 165424 (2010).

Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms

Sviatlana Viarbitskaya, Alexandre Teulle, Renaud Marty, Jadab Sharma, Christian Girard, Arnaud Arbouet* and Erik Dujardin*

Surface plasmon (SP) technologies exploit the spectral and spatial properties of collective electronic oscillations in noble metals placed in an incident optical field. Yet the SP local density of states (LDOS), which rule the energy transducing phenomena between the SP and the electromagnetic field, is much less exploited. Here, we use two-photon luminescence (TPL) microscopy to reveal the SP-LDOS in thin single-crystalline triangular gold nanoprisms produced by a quantitative one-pot synthesis at room temperature. Variations of the polarization and the wavelength of the incident light redistribute the TPL intensity into two-dimensional plasmonic resonator patterns that are faithfully reproduced by theoretical simulations. We demonstrate that experimental TPL maps can be considered as the convolution of the SP-LDOS with the diffraction-limited Gaussian light beam. Finally, the SP modal distribution is tuned by the spatial coupling of nanoprisms, thus allowing a new modal design of plasmonic information processing devices.

The physics and engineering of SPs in metal films have opened the prospects of optical information processing beyond the diffraction limit^{1–3}. Plasmonic circuitry at the micrometre scale has been successfully demonstrated⁴ and finds technologically relevant applications in telecommunications^{5,6}. The evanescent extension of the SP modes into the surrounding environment creates or modulates electromagnetic modes near the metallic structures. The optical near-field generated by these modes has been probed by a number of near- and far-field optical techniques such as leakage radiation microscopy⁷, scanning near-field optical microscopy^{8,9} (SNOM), and enhanced fluorescence^{10,11} or Raman microscopy¹². Furthermore, apertured SNOM probes the spectral and spatial distribution of the local density of these photonic states so close above a plasmonic surface at the tip position that the features resembled SP modes themselves¹³. TPL intensity has been correlated to SP resonances¹⁴ and was shown to provide quantitative field enhancement measurements¹⁵ and diffraction-limited plasmon mode maps^{16,17}. The TPL intensity maxima could even be located with subdiffraction resolution by photon localization analysis¹⁸. However, so far, only few techniques can image the SP-LDOS inside the metallic nanostructures. Cathodoluminescence¹⁹, photoelectron emission microscopy^{20,21} and, especially, electron energy-loss spectroscopy (EELS) and energy-filtered microscopy have revealed unique SP modal maps of nanometric^{22,23} and mesoscopic²⁴ colloidal platelets. Noteworthy, these techniques probe only some components of the LDOS. In EELS, the intensity map can be related to the integral over the electron path of the Z-component of the LDOS (ref. 25). Similarly, in cathodoluminescence, the radiated power is proportional to the partial LDOS along the direction of the transient dipole at the impact point¹⁹. The design of SP-mode-based information processing would therefore benefit from a technique able to map the full SP-LDOS, which underpins energy localization and transfer phenomena by SP modes^{26–28}. Concomitantly, the ultimate control of the eigenmodes of these two-dimensional (2D) electron

gases could provide an ambitious downscaling technology to the nanometre scale^{28,29}. To this end, the material engineering of plasmonic systems must provide a precise geometrical design and an improved single crystallinity of the metal nanostructures, for which colloidal chemistry is much better performing than standard lithography and its associated metal film processing^{30–33}.

Here, we show that TPL microscopy is suited to directly visualize SP-LDOS inside ultrathin planar gold microcrystals. Gold triangular, truncated triangular and hexagonal nanoprisms of 20 nm thickness and of typical lateral size ranging from 0.5 to 1.0 μm are synthesized by an original and quantitative method. TPL maps recorded on individual triangular nanoprisms exhibit a highly localized intensity distribution, which is dependent on both incident polarization and wavelength. A formalism that faithfully reproduces the experimental patterns demonstrates that the TPL intensity is directly proportional to the square of the in-plane SP-LDOS in the high-quality 2D resonators. Moreover, we observe that the modal distribution can be tuned by the spatial coupling of nanoprisms. This opens a new route towards classical and quantum plasmonic information processing devices, which is illustrated by a proposed implementation of a plasmonic modal logic gate.

Single-crystalline Au or Ag nanostructures produced by colloidal chemistry sustain high-quality-factor plasmonic modes owing to their low dissipation³¹. The extension of single-crystalline growth to larger sizes enables the investigation of the spatial distribution of electric fields and SP modes by simple optical microscopy on micrometric objects such as penta-twinned Au or Ag nanowires^{30,34,35}. Yet atomically flat crystalline platelets are better suited for the observation of the 2D extension of SP modes. We have produced Au nanoprisms with micrometric lateral sizes by a new one-pot method based on the direct reduction of Au precursors by polyvinylpyrrolidone (PVP) in alkaline conditions at room temperature (see Methods and Supplementary Information). Figure 1a shows that the sample is composed of 0.5–1.0 μm equilateral triangular platelets with

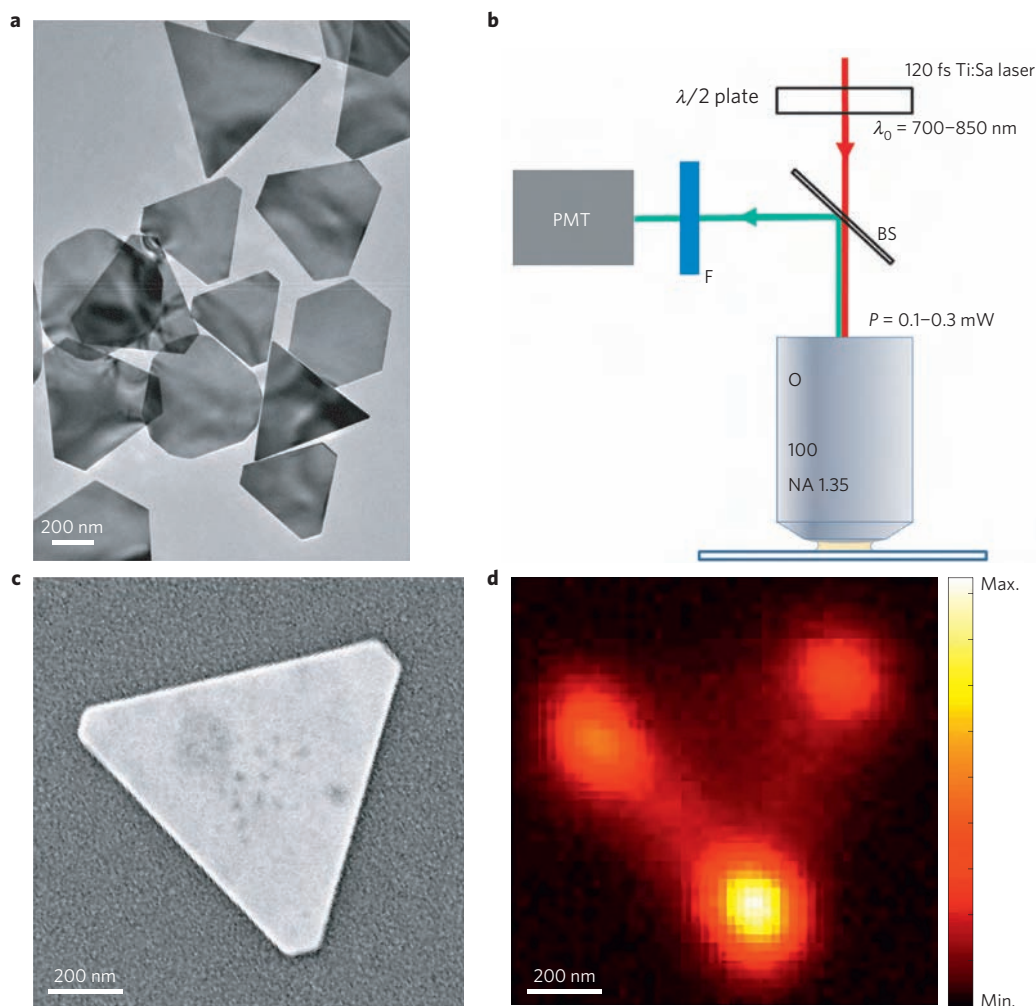


Figure 1 | Crystalline Au nanoprisms and TPL microscopy. **a**, Transmission electron microscopy image of the as-synthesized triangular, truncated triangular and hexagonal Au nanoprisms. **b**, Schematics of the TPL set-up in epi-collection. The linearly polarized incident tunable pulsed Ti:Sa laser beam (pulse width 120 fs) is operated at 700–850 nm. The direction of the polarization is controlled by a $\lambda/2$ plate. The sample is illuminated through a NA 1.35 objective and the emitted light is collected in reflexion by a dichroic beam splitter (BS) and through a low-pass filter (F) onto a photomultiplier tube (PMT). **c**, SEM micrograph of a specific nanoprism deposited on a glass/indium tin oxide substrate. **d**, TPL image of the prism in **c** for an incident light set at $\lambda_0 = 700$ nm. The image is 50×50 pixels and shown as raw data.

various degrees of truncation reaching the symmetrical hexagonal morphology. For TPL experiments, the nanoprisms are dispersed onto cleaned conductive glass substrates. The adsorbed PVP is removed by washing with deionized water and a short oxygen plasma etching. Specific nanoprisms that undergo TPL investigations are characterized before and after laser illumination by scanning electron microscopy (SEM) and their height is measured by atomic force microscopy (AFM). This procedure ensures that all TPL data have been acquired without laser-induced modification of the nanoprisms and provides the accurate nanoprism size and morphology for TPL map simulations.

Figure 1b is a scheme of the TPL experiments performed on a home-built optical microscope illuminated with a Ti:sapphire femtosecond laser. The polarized excitation beam is tightly focused in a 300 nm full-width at half-maximum (FWHM) spot and the TPL intensity is collected in an epi-collection geometry as the nanoprism sample is raster scanned (see Methods). (The experimental FWHM spot diameter is estimated by the formula $\text{FWHM} = 0.515\lambda/\text{NA}$, with a numerical aperture of $\text{NA} = 1.35$.) The TPL images of individual nanoprisms are matched with their SEM micrographs allowing an unambiguous identification of each object. Figure 1c,d shows the SEM image and unprocessed TPL intensity map of an

equilateral triangular nanoprism of 920 nm in side length and 20 nm in height illuminated with a linearly polarized light ($\lambda_0 = 700$ nm). The experimental map presents a well-resolved pattern composed of three circular spots of different intensities located at the apices of the nanoprism. A weaker signal along the triangular edges is also visible but no measurable luminescence emerges from the centre of the prism. For a better comparison with simulated images, the raw TPL maps are smoothed by applying a Gaussian interpolation filter of minimal diameter that does not alter the informational content of the images (see Supplementary Information).

To investigate the origin of this subparticle pattern, we have recorded series of TPL maps for different in-plane polarizations of the linearly polarized incident light as illustrated in Fig. 2a–f for the triangular prism with lateral size of 790 nm shown in Fig. 2g and illuminated at $\lambda_0 = 800$ nm. For an incident polarization parallel to the lower side of the prism (Fig. 2d), a single bright TPL spot is observed on the distal apex with two very weak spots on the proximal apices. The observed patterns are orthogonal to the near-field pattern predicted for smaller prisms (about 100 nm) and observed by SNOM (ref. 9) or photoelectron emission microscopy³⁶, which are composed of two bright spots along the edge parallel to the incident polarization. On rotating the

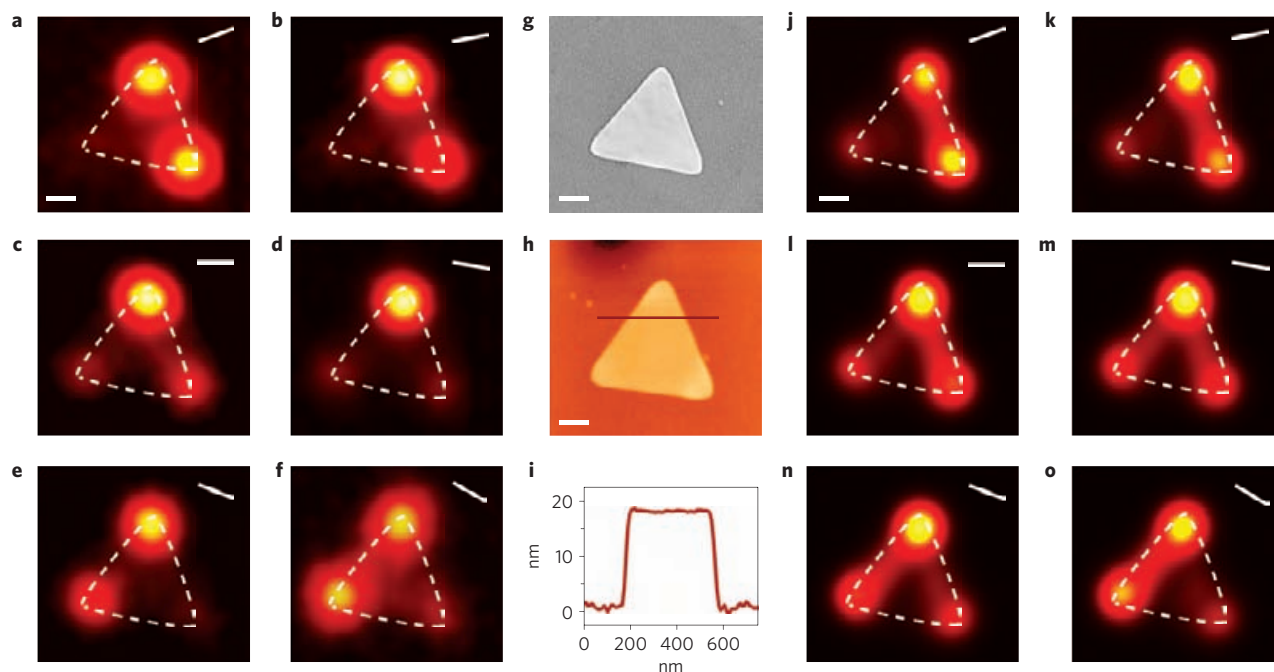


Figure 2 | Polarization control of TPL maps. **a–g, j–o**, Experimental (**a–f**) and theoretical (**j–o**) TPL images of the 790-nm triangular nanoprism, observed by SEM in **g, h, i**, AFM image (**h**) and height profile (**i**) of the same prism showing its uniform 20-nm thickness. The prism is excited at $\lambda_0 = 800$ nm with a linearly polarized light. The direction of the in-plane polarization is indicated by the white line in the upper right corners. The dashed white line is the outline of the considered nanoprism. Scale bars, 200 nm. The colour scale of (**a–f**) and (**j–o**) is similar to that of Fig. 1d. Simulation details for **j–o** are given in the main text and in Methods. Experimental TPL maps were processed as described in the Supplementary Information.

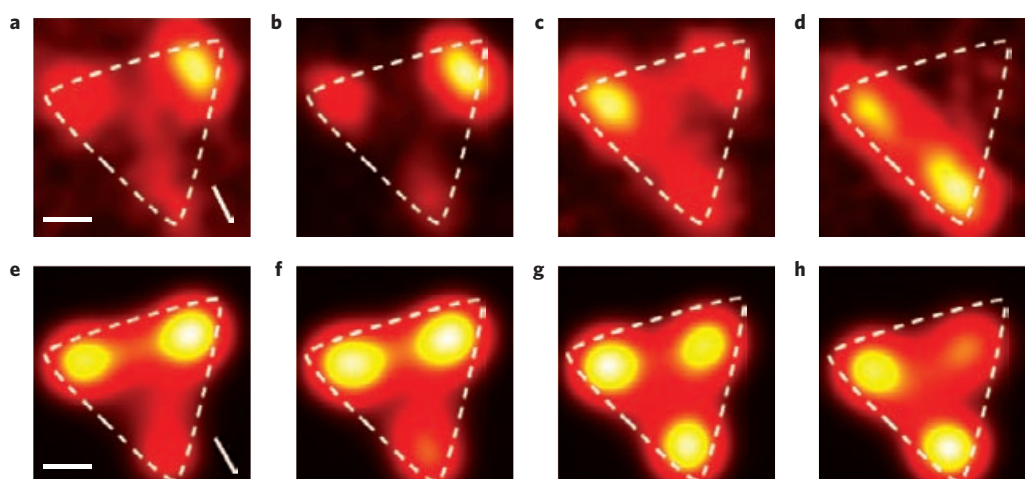


Figure 3 | Influence of incident wavelength. **a–d**, Experimental TPL images obtained on a 780-nm prism for a fixed incident linear polarization (shown in **a**) but for different λ_0 : 700 nm (**a**), 750 nm (**b**), 800 nm (**c**), 850 nm (**d**). **e–h**, Simulated TPL maps taking into account the finite-sized Gaussian beam waist of the incident light (diameter 300 nm) for the same λ_0 : 700 nm (**e**), 750 nm (**f**), 800 nm (**g**), 850 nm (**h**). The direction of the in-plane polarization is indicated by the white line in the lower right corners. Scale bars, 200 nm. The colour scale is similar to that of Fig. 1d. Experimental TPL maps were processed as described in the Supplementary Information.

polarization anticlockwise (Fig. 2d–a), the lower right apex appears brighter with an equal intensity recorded on both apices when the incident polarization is aligned with the bisector. Similarly, a bright spot emerges on the lower left corner with the clockwise rotation of the polarization (Fig. 2d–f). A 180° turn of the incident polarization thus results in the successive illumination of each three apices and in a periodical variation of the TPL intensity integrated in an area equivalent to the minimal objective focal size (about 300 nm)³⁷.

The remarkable evolution of these TPL patterns can be better understood by an accurate theoretical description. TPL is an

incoherent nonlinear emission process, in which the absorption of two photons is followed by a complex non-radiative decay and finally by a radiative recombination. In first approximation, the TPL intensity is proportional to the fourth power of the near-field amplitude of the electric field^{15–18,38}. We have recently developed a TPL simulation tool that faithfully accounts for the Gaussian shape of the exciting field (see Methods and Supplementary Information)³⁹. Figure 2j–o shows the calculated maps corresponding to Fig. 2a–f for a simulated beam waist of 270 nm. (The simulated beam waist value is approximated by $\lambda/2n$, where $n = 1.5$ is the glass refractive index.) The agreement between

simulated and experimental maps is excellent, not only with respect to the three-spot patterns and the relative spot intensities, but also with respect to the linear polarization dependency. This suggests that the TPL maps result from the projection of C_{3v} symmetrical plasmonic modes borne inside the ultrathin prisms with the incident linearly polarized field. The direct imaging of the 2D plasmonic resonator modes by TPL is further supported by monitoring the variation of the intensity pattern as the excitation wavelength is tuned. The TPL maps of a triangular prism of lateral size 780 nm are shown for a series of incident wavelengths at fixed polarization in Fig. 3, along with the corresponding simulated images. Whereas the excitation at 700 nm with a polarization parallel to one edge yields a bright spot on the distal corner (Fig. 3a), the increase of the excitation wavelength to 750 and 800 nm spreads the intensity more evenly with a gradual increase of the spot located on the neighbouring apex (Fig. 3b,c). Finally, when excited at 850 nm, the TPL intensity is mostly distributed along the proximal edge with a maximum on the third apex (Fig. 3d). The general patterns and rotation of the relative spot intensities are fully accounted for in the simulated maps (Fig. 3e–h). The triangular prisms, which are large and, importantly, in-plane single crystals, behave like 2D resonators in which higher-order SP eigenmodes emerge that can be probed by diffraction-limited TPL microscopy^{24,31}.

To better describe these observations, we recall that the relaxation of classical or quantum emitters placed in the vicinity of a metallic nanostructure is governed by the entire set of available electromagnetic eigenmodes. Similarly, we can consider the dipole induced by the excitation beam inside the metallic structure itself. In the Supplementary Information, we demonstrate that the power radiated by this induced dipole is related to the full SP-LDOS, inside the structure, projected on the dipole direction, rather than to a particular eigenmode. To probe the entire planar component of the SP-LDOS, ρ_{\parallel} , we consider a circularly polarized incident light of wavelength $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$, impinging at R_0 on a plasmonic structure. The intensity of the linear emission, generated by the induced dipole at a point r , is proportional to the square of the local electric field magnitude, $E(r, R_0, \omega_0)$. On the other hand, the emission intensity is also directly linked to the product of the excitation field intensity, $|\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0, \omega_0)|^2$ by ρ_{\parallel} (see Supplementary Information)⁴⁰. Consequently, the local field intensity can be written as:

$$|\mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0, \omega_0)|^2 \approx \omega_0^2 |\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0, \omega_0)|^2 \rho_{\parallel}(\mathbf{r}, \omega_0) \quad (1)$$

If one integrates equation (1) over the entire volume, V , of the metallic nanostructure, the TPL intensity generated by a circularly polarized light excitation follows the product of the fourth power of the exciting field and the SP-LDOS squared:

$$I_{\text{TPL}}(\mathbf{R}_0, \omega_0) \approx \omega_0^4 \int_V |\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)|^4 \rho_{\parallel}^2(\mathbf{r}, \omega_0) d\mathbf{r} \quad (2)$$

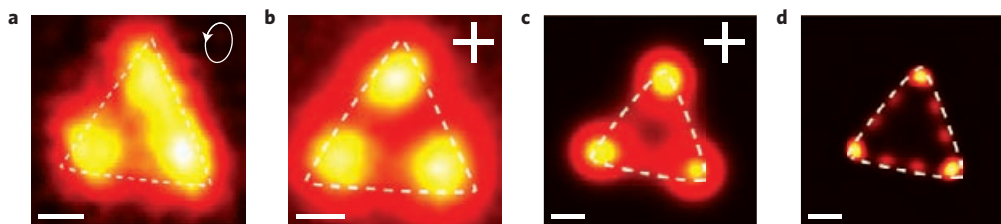


Figure 4 | TPL signal and SP-LDOS. **a**, Experimental TPL map of a Au nanoprism excited with quasi-circularly polarized light. **b**, Symmetrical TPL map of another nanoprism obtained by summing the images obtained for the two orthogonal linearly polarized excitation shown in the upper right corner. **c**, Simulated TPL map of **b** obtained with $\lambda_0 = 800$ nm and a beam waist of 270 nm. **d**, Simulated TPL map identical to **c** but for a small beam waist (60 nm), which corresponds to the squared SP-LDOS. Scale bars, 200 nm. The colour scale is similar to that of Fig. 1d. Experimental TPL maps were processed as described in the Supplementary Information.

If the incident field is linearly polarized (Figs 2 and 3), the TPL signal is proportional to the squared projection of the partial SP-LDOS along the polarization direction. Figure 4a shows the experimental evidence that the circularly polarized excitation of the nanoprisms indeed yields a symmetrical pattern comprising three identical spots located at each apex. Alternatively, the complete TPL intensity can be reconstructed by summing the maps obtained for two orthogonal incident polarizations as shown experimentally in Fig. 4b and faithfully reproduced by corresponding numerical calculations with a beam waist of 270 nm in Fig. 4c. Thus, TPL microscopy probes the plasmonic states inside the metal when the light impinges strictly on the metallic structure, whereas SNOM, for example, probes the photonic states that protrude further outside the metal and EELS—energy-filtered transmission electron microscopy of thin 2D structures has been shown to essentially follow the Z-component of the SP-LDOS (see Supplementary Information)^{13,25}. Interestingly, because the beam waist model embedded in our numerical approach has proved to accurately reproduce all experimental observations, which are obviously diffraction-limited, our simulation tool can be used to extrapolate the TPL signal of an infinitely narrow probing beam (see Supplementary Information). When the beam waist is theoretically contracted towards zero, equation (2) becomes:

$$I_{\text{TPL}}(\mathbf{R}_0, \omega_0) \approx \omega_0^4 \rho_{\parallel}^2(\mathbf{R}_0, \omega_0) \quad (3)$$

Figure 4d, which corresponds to the TPL map of Fig. 4b extrapolated at 60-nm beam waist, provides an image of the squared SP-LDOS of the prism. Secondary spots, which are not resolved experimentally in Fig. 4b, appear clearly confined along each prism side, which is a manifestation of the edge modes emerging specifically in crystalline structures, as observed by EELS in Au nanoplatelets²⁴ and leakage radiation microscopy in long Ag penta-twinned nanorods³⁵. Noteworthy, the four spots on each side are equidistant suggesting that the main contribution to the TPL signal, at the considered energy, originates from a third-order mode of the 2D triangular resonator. Hence, TPL microscopy straightforwardly provides maps of the in-plane SP-LDOS inside our highly crystalline and large-sized 2D prisms convoluted with the finite-sized excitation beam profile and reveals the higher-order SP features. Our findings further show that the TPL patterns can be manipulated by the projection of the SP-LDOS onto the polarization of the incident light.

Exploiting the low level of dissipation observed in our structures, we propose the design of plasmonic modal logic gates by engineering the rich 2D SP-LDOS of thin prisms to produce delocalized modes at desired energies and to construct a planar plasmonic information processing architecture. This holistic approach to plasmonic circuitry complements the recent analogic implementation using phase-controlled plasmonic interferential logic gates in coupled nanowires^{28,41}.

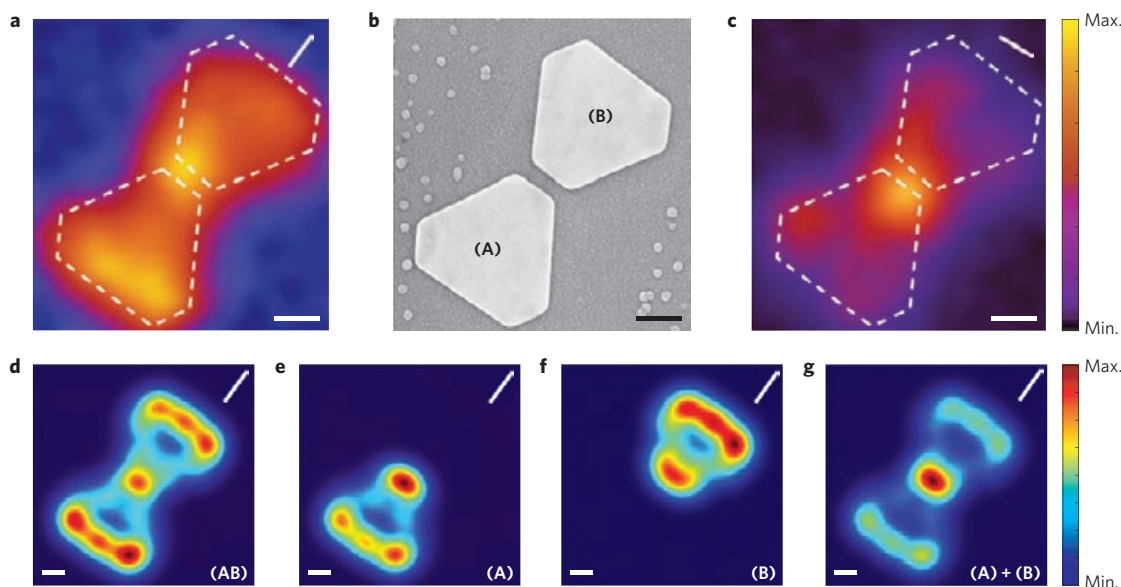


Figure 5 | SP-LDOS engineering in coupled crystalline nanoprisms. **a**, Experimental TPL map of the dimer of truncated triangular nanoprisms excited along the dimer longitudinal axis. **b**, SEM image of the (A, B) dimer of prisms. **c**, TPL map similar to **a** for an incident light polarized perpendicularly to the longitudinal axis of the dimer. **d**, Simulated TPL map of the coupled dimer. **e, f**, Simulated TPL maps of the isolated (A) and (B) nanoprisms. **g**, TPL map resulting from the simple superposition of the signal (**e, f**). $\lambda_0 = 800$ nm. The direction of the in-plane polarization is indicated by the white line in the upper right corners. Scale bars, 200 nm. The colour scales for **a, c** and **d–g** are shown on the side. Experimental TPL maps were processed as described in the Supplementary Information.

As a first step in this direction, we consider the influence of the coupling by proximity of individual prisms on the 2D SP-LDOS pattern. In Fig. 5, two quasi-identical truncated triangular prisms (A) and (B) lie at 50 nm from each other in a bowtie-like configuration (Fig. 5b). TPL maps are recorded for two different linear polarizations, parallel (Fig. 5a) and perpendicular (Fig. 5c) to the dimer longitudinal axis ($\lambda_0 = 800$ nm). Figure 5a shows a rather homogeneous distribution of the TPL intensity over the entire dimer, whereas Figure 5c shows an intense spot confined in the gap separating the two prisms. The modification of the SP-LDOS by the close proximity of the two structures is evidenced by calculating the TPL maps for the parallel polarization for the entire (AB) dimer (Fig. 5d) or for the prisms (A) and (B) alone (Fig. 5e and 5f respectively). The simple superposition of the individual TPL responses (A) + (B), corresponding to non-interacting prisms exhibits an intense spot in the gap with a weaker pattern at the opposite edge of each prism (Fig. 5g). This does not match the experimental TPL map in Fig. 5a, which is much better accounted for by the computation of the full dimer (Fig. 5d), implying that the SP-LDOS of the isolated prisms is reshaped in the dimer. These observations suggest that the shaping and coupling of colloidal structures foster the engineering of the spatial distribution of the SP-LDOS, ρ_{\parallel} . Although the initial design sets the complex SP-LDOS pattern of assembled colloids, such planar devices can be easily exploited by projecting the SP-LDOS on a chosen linear polarization direction, which defines the area from which a strong TPL signal is emitted. This is illustrated in Fig. 6, where the dimeric SP-LDOS (Fig. 6a) is explored in the TPL maps calculated for an excitation at 800 nm and a rotating linear polarization of the incident light with a realistic beam waist of 270 nm. It can be seen that the intensity in the positions O_1 and O_2 varies significantly when the excitation polarization varies between 5° and 120° . Remarkably, the correlation of the TPL intensity in positions (I_1, I_2) and (O_1, O_2) , as the polarization is rotated, suggests that such large coupled structures could be a building block of larger plasmonic information processing architectures. Indeed, a gedanken experiment consists of tightly

focusing two laser spots of identical wavelength and power but independently chosen linear polarizations on positions I_1 and I_2 and in reading the TPL intensity in similar areas in O_1 or O_2 (Fig. 6g). The excitation polarization states, for example 5° and 85° , would encode the 0 and 1 inputs respectively. The two pulsed inputs on I_1 and I_2 would be slightly delayed from each other to obviate interferences, whereas the output intensities are integrated during the entire illumination time span. In these conditions, the read-out intensity in O_1 and O_2 can be visualized by the summation of the maps in Fig. 6b and/or Fig. 6e, weighted by the TPL intensity at the corresponding input for the considered polarization and are represented as the background of Fig. 6g–j. For a binary coding, the TPL intensity exceeding a threshold (uniform white colour in the intense areas of Fig. 6g–j) encodes a 1 and any lower intensity is considered as a 0 output. In our example, the dimer would yield the binary response summarized in Fig. 6k. The Boolean logic relationship between O_1 and (I_1, I_2) therefore corresponds to a NAND gate, one of the fundamental gates, and O_2 is the direct copy of I_1 , an important function that conveys an input to the next logic gate in complex 2D logic architectures⁴².

We have produced large crystalline Au nanoprisms that sustain delocalized plasmon modes extending at the micrometre scale. Using TPL microscopy, we have imaged complex subparticle intensity patterns that could be tuned by controlling the incident polarization or wavelength. Importantly, we have demonstrated formally that the TPL signal is directly related to the squared in-plane SP-LDOS, which echoes the well-established reciprocal relationship between emission lifetime and local density of these photonic states. However, SP-LDOS is more relevant to plasmonic information technology as it can be effectively engineered by controlling the shape or coupling such ultrathin prismatic single crystals into complex planar structures, which we propose to use as building blocks for plasmonic modal logic gates. Our results set a new paradigm of logic architecture design based on the direct engineering of the rich 2D SP-LDOS. This plasmonic technology extends the concept of integrated 2D devices recently proposed

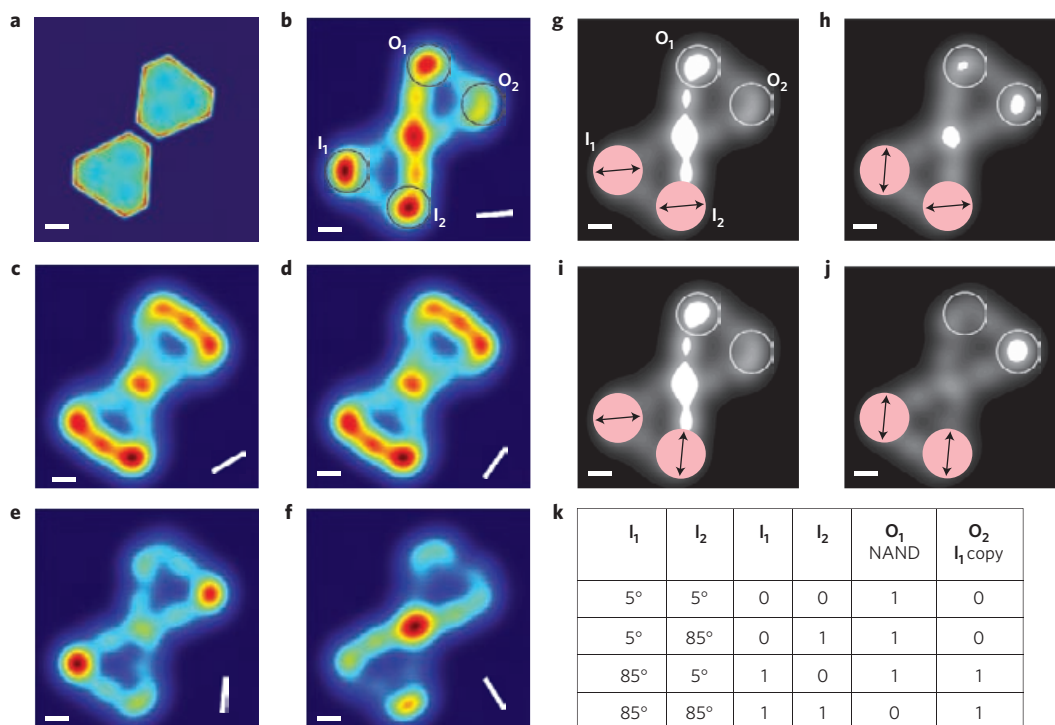


Figure 6 | Plasmonic modal logic gates in coupled nanoprisms. **a**, Simulated SP-LDOS map of the truncated triangular prism dimer shown in Fig. 5b. **b–f**, Simulated maps of the TPL signal for the coupled prisms for a series of incident linear polarization directions: 5° (**b**), 25° (**c**), 55° (**d**), 85° (**e**) and 120° (**f**). $\lambda_0 = 800$ nm, beam waist = 270 nm. The colour scale is similar to Fig. 5d–g. **g–j**, Time-lapsed illumination of I_1 and I_2 with a polarization orientation of 5° or 85° is correlated to the time-integrated TPL signal in O_1 and O_2 . Map **g** corresponds to inputs polarized at 5° on I_1 and I_2 , and results from the sum of **b** weighted by its maximal values in I_1 and I_2 . Map **i** corresponds to inputs polarized at 5° on I_1 and at 85° on I_2 , and results from the sum of **b** weighted by its maximal value in I_1 and **e** weighted by its maximal value in I_2 . Maps **j** and **h** are obtained by the same method. Map **j** corresponds to inputs polarized at 85° on I_1 and I_2 , and map **h** corresponds to inputs polarized at 85° on I_1 and 5° on I_2 . All four maps have been thresholded to the same value. **k**, Table summarizing the four illumination and detection configurations. Polarization of 5° (85°) in I_1 or I_2 is ascribed a 0 (1) binary code. Intensity in O_1 and O_2 is ascribed a 0 (1) digital value if it is below (above) the common threshold. O_1 accomplishes a NAND gate while O_2 duplicates the I_1 input. The direction of the in-plane polarization is indicated by the white line in the lower right corners. Scale bars, 200 nm.

in monomolecular⁴³ and graphene⁴⁴ electronics to the optical processing of information.

Methods

Au nanoprisms synthesis. The Au nanoprisms were prepared by increasing the pH of an aqueous solution containing 0.143 mM NaNO₃, 0.143 mM KI, 0.477 mM HAuCl₄ and 19.1 mM PVP (total volume 209.6 ml) by addition of 0.2 ml of 1 M NaOH, diluted in water and left undisturbed for 18 h. The Au nanoprisms were collected without any purification steps by decanting the supernatant and re-dispersing the colloids in deionized water. The nanoprism suspension was drop-casted onto copper grids bearing a carbon film and washed with deionized water before structural characterization by transmission electron microscopy.

Sample preparation. Glass substrates (150 μ m thick), coated with 10–20 nm of conductive indium tin oxide, were purchased from DiamondCoatings. Labelled alignment cross-marks in aluminium were patterned every 200 μ m by optical lithography. The patterned substrates were thoroughly cleaned in successive ultrasonic baths of acetone and isopropanol. Oxygen radiofrequency plasma cleaning was performed for 5 min just before nanoprism deposition.

Gold nanoprisms were drop-casted for 5 min before immersing the substrate in a warm water bath for 2 min with gentle stirring. The final layers of PVP were removed by a 5 min oxygen plasma etch. The typical resulting surface density of the nanoprisms was about 0.15 particles per 1 μ m². SEM imaging (Zeiss 1540XB) was performed to identify individual prisms to be studied and measure their lateral dimensions. SEM was again performed after TPL experiments to assess they retained morphology. AFM imaging performed on a Dimension 3000 Veeco-Bruker microscope in tapping mode provided the nanoprism height after the entire preparation process and after the TPL experiments.

TPL microscopy. The linearly polarized beam of a Ti:sapphire femtosecond laser (Coherent Chameleon Ultra II) delivering 120 fs near-infrared pulses tunable between 680 and 1,080 nm was tightly focused onto the sample in a home-built optical microscope through a high-numerical-aperture oil-immersion microscope

objective (Olympus $\times 100$, NA 1.35). The laser power used to collect enough TPL signal was kept in the 100–300 μ W range (as measured at the back aperture of the microscope objective), to avoid any heat-induced morphological changes of the nanoprisms. The polarization of the incident light was controlled by a $\lambda/2$ plate (Thorlabs AHWP05M-980). The laser beam was modulated with an optical chopper at 6 kHz to allow lock-in detection. TPL was collected in an epi-collection geometry, separated from the excitation beam by a dichroic mirror (Semrock, FF665-Di02) and focused on a photomultiplier tube (PMT; Hamamatsu H7422P-40) operated in analogue mode. Extra filters (Schott, BG39) were inserted at the entrance of the PMT. The detection path was carefully shielded from external stray light. The sample was mounted on an X–Y piezostage (Mad City Labs Nano-PDQ250) and raster scanned in the excitation focal spot with a typical scan step of 25–50 nm in the X and Y directions. The output of the lock-in amplifier (SRS 830) was acquired at every point of the map with a home-made LabView program. We observed that the TPL intensity varies quadratically with the incident power. The map patterns are stable in time, which excludes thermal or mechanical drifts, modification of the sample such as melting or displacement as confirmed *a posteriori* by further SEM and AFM analysis. Gaussian interpolation was applied to all maps except Fig. 1d, which shows the raw data (see Supplementary Information).

Numerical simulations. Our numerical tool is based on the 3D Green dyadic method described in ref. 39. It allows the precise computation of the local electromagnetic field inside any arbitrary 3D metal architectures placed on a substrate. The TPL signal emitted by the illuminated sample is computed from the local electric field distribution. To solve the local field distributions inside the metal particles, when they are excited by the 3D optical light beam, the Green dyadic tensor inside the plasmonic structures is calculated first by discretizing the volume of the metallic objects with a hexagonal lattice of cells. In a second step, the integration of the squared local electric field intensity on the whole structure volume gives rise to the TPL signal expected for a particular position of the Gaussian beam waist centre. Finally, by raster scanning the light beam on the sample, the data recording process is simulated for each focal spot location. In this manner, the TPL images are computed, pixel by pixel, through a complete self-consistent scheme

including all of the mutual interactions between the plasmonic platelets and the substrate. The model presented in the main text and detailed in the Supplementary Information shows that TPL maps result from the convolution of the SP-LDOS distribution and the Gaussian profile of the probing beam. SP-LDOS maps can be conveniently calculated by using a circularly polarized optical beam with a waist reduced below the diffraction limit.

Received 21 September 2012; accepted 28 January 2013;
published online 17 March 2013

References

- Brongersma, M. L., Hartman, J. W. & Atwater, H. A. Electromagnetic energy transfer and switching in nanoparticle chain arrays below the diffraction limit. *Phys. Rev. B* **62**, R16356–R16359 (2000).
- Barnes, W. L., Dereux, A. & Ebbesen, T. W. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* **424**, 824–830 (2003).
- Ozbay, E. Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. *Science* **311**, 189–193 (2006).
- Pleros, N. *et al.* IEEE Photonics Society, 2010 23rd Annual Meeting of the 165–166 (2010).
- Bozhevolnyi, S. I., Volkov, V. S., Devaux, E., Laluet, J. Y. & Ebbesen, T. W. Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators. *Nature* **440**, 508–511 (2006).
- Grandidier, J. *et al.* Gain-assisted propagation in a plasmonic waveguide at telecom wavelength. *Nano Lett.* **9**, 2935–2939 (2009).
- Drezet, A. *et al.* Leakage radiation microscopy of surface plasmon polaritons. *Mater. Sci. Eng. B* **149**, 220–229 (2008).
- Krenn, J. R. *et al.* Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2590–2593 (1999).
- Rang, M. *et al.* Optical near-field mapping of plasmonic nanoprisms. *Nano Lett.* **8**, 3357–3363 (2008).
- Tam, F., Goodrich, G. P., Johnson, B. R. & Halas, N. J. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence. *Nano Lett.* **7**, 496–501 (2007).
- Kinkhabwala, A. *et al.* Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photon.* **3**, 654–657 (2009).
- Camden, J. P., Dieringer, J. A., Zhao, J. & Van Duyne, R. P. Controlled plasmonic nanostructures for surface-enhanced spectroscopy and sensing. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1653–1661 (2008).
- Chicanne, C. *et al.* Imaging the local density of states of optical corrals. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097402 (2002).
- Bouhelier, A. *et al.* Surface plasmon characteristics of tunable photoluminescence in single gold nanorods. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 267405 (2005).
- Schuck, P. J., Fromm, D. P., Sundaramurthy, A., Kino, G. S. & Moerner, W. E. Improving the mismatch between light and nanoscale objects with gold bowtie nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 017402 (2005).
- Beverluis, M. R., Bouhelier, A. & Novotny, L. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Phys. Rev. B* **68**, 115433 (2003).
- Ghenuche, P., Cherukulappurath, S., Taminiau, T. H., van Hulst, N. F. & Quidant, R. Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 116805 (2008).
- McLeod, A. *et al.* Nonperturbative visualization of nanoscale plasmonic field distributions via photon localization microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 037402 (2011).
- Vesseur, E. J. R., García de Abajo, F. J. & Polman, A. Modal decomposition of surface-plasmon whispering gallery resonators. *Nano Lett.* **9**, 3147–3150 (2009).
- Aeschlimann, M. *et al.* Adaptive subwavelength control of nano-optical fields. *Nature* **446**, 301–304 (2007).
- Douillard, L. *et al.* Short range plasmon resonators probed by photoemission electron microscopy. *Nano Lett.* **8**, 935–940 (2008).
- Nelayah, J. *et al.* Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. *Nature Phys.* **3**, 348–353 (2007).
- Duan, H., Fernández-Domínguez, A. I., Bosman, M., Maier, S. A. & Yang, J. K. W. Nanoplasmonics: Classical down to the nanometer scale. *Nano Lett.* **12**, 1683–1689 (2012).
- Gu, L. *et al.* Resonant wedge-plasmon modes in single-crystalline gold nanoplatelets. *Phys. Rev. B* **83**, 195433 (2011).
- García de Abajo, F. J. & Kociak, M. Probing the photonic local density of states with electron energy loss spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 106804 (2008).
- Hoogenboom, J. P. *et al.* The single molecule probe: Nanoscale vectorial mapping of photonic mode density in a metal nanocavity. *Nano Lett.* **9**, 1189–1195 (2009).
- Schuller, J. A. *et al.* Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature Mater.* **9**, 193–204 (2010).
- Wei, H., Wang, Z., Tian, X., Kall, M. & Xu, H. Cascaded logic gates in nanophotonic plasmon networks. *Nature Commun.* **2**, 387 (2011).
- Oulton, R. F. *et al.* Plasmon lasers at deep subwavelength scale. *Nature* **461**, 629–632 (2009).
- Dickson, R. M. & Lyon, L. A. Unidirectional plasmon propagation in metallic nanowires. *J. Phys. Chem. B* **104**, 6095–6098 (2000).
- Ditlbacher, H. *et al.* Silver nanowires as surface plasmon resonators. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257403 (2005).
- Huang, J. S. *et al.* Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry. *Nature Commun.* **1**, 150 (2010).
- Dorfmueller, J. *et al.* Fabry–Perot resonances in one-dimensional plasmonic nanostructures. *Nano Lett.* **9**, 2372–2377 (2009).
- Pyayt, A. L., Wiley, B., Xia, Y. N., Chen, A. & Dalton, L. Integration of photonic and silver nanowire plasmonic waveguides. *Nature Nanotechnol.* **3**, 660–665 (2008).
- Song, M. X. *et al.* Imaging symmetry-selected corner plasmon modes in penta-twinned crystalline Ag nanowires. *ACS Nano* **5**, 5874–5880 (2011).
- Awada, C. *et al.* Selective excitation of plasmon resonances of single Au triangles by polarization-dependent light excitation. *J. Phys. Chem. C* **116**, 14591–14598 (2012).
- Imura, K., Nagahara, T. & Okamoto, H. Near-field two-photon-induced photoluminescence from single gold nanorods and imaging of plasmon modes. *J. Phys. Chem. B* **109**, 13214–13220 (2005).
- Boyd, G. T., Yu, Z. H. & Shen, Y. R. Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces. *Phys. Rev. B* **33**, 7923–7936 (1986).
- Teulle, A. *et al.* Scanning optical microscopy modeling in nanoplasmonics. *J. Opt. Soc. Am. B* **29**, 2431–2437 (2012).
- Girard, C. *et al.* Imaging surface photonic states with a circularly polarized tip. *Europhys. Lett.* **68**, 797–803 (2004).
- Fang, Y. R. *et al.* Branched silver nanowires as controllable plasmon routers. *Nano Lett.* **10**, 1950–1954 (2010).
- Shannon, C. E. A symbolic analysis of relay and switching circuits. *Trans. Am. Inst. Electrical Engineers* **57**, 713–723 (1938).
- Joachim, C., Gimzewski, J. K. & Aviram, A. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature* **408**, 541–548 (2000).
- Bao, Q. L. & Loh, K. P. Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices. *ACS Nano* **6**, 3677–3694 (2012).

Acknowledgements

This work was supported by the European Research Council (ERC; contract number ERC-2007-StG Nr 203872 COMOSYEL), Agence Nationale de la Recherche (ANR; grant ANR-09-BLAN-0049-01 Plastips), the CPER ‘Gaston Dupouy’ 2007–2013 and the massively parallel computing centre CALMIP in Toulouse.

Author contributions

E.D., A.A. and C.G. designed the research. J.S. and E.D. developed the new synthesis of nanoprisms and J.S. produced the samples. S.V., A.T. and E.D. prepared the TPL samples and performed the SEM and AFM imaging. A.A. and R.M. developed the optical set-up. S.V., A.A., A.T. and R.M. performed the TPL experiments. C.G. conceived the theoretical framework and implemented the simulation codes with R.M. and A.T. Simulations were performed by C.G., R.M. and A.T. All authors contributed to the data analysis, figure preparation and manuscript writing.

Additional information

Supplementary information is available in the online version of the paper. Reprints and permissions information is available online at www.nature.com/reprints. Correspondence and requests for materials should be addressed to A.A. or E.D.

Competing financial interests

The authors declare no competing financial interests.

Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms

Sviatlana Viarbitskaya, Alexandre Teulle, Renaud Marty, Jadab Sharma, Christian Girard, Arnaud Arbouet* and Erik Dujardin*

CEMES CNRS UPR 8011 and Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse cedex 4, France.

e-mail: arbouet@cemes.fr, dujardin@cemes.fr

Contents

1	Synthesis of single-twinned Au nanoprisms	1
2	TPL Image processing	2
3	Existing techniques for electromagnetic LDOS mapping	2
4	Relationship between TPL signal and SP-LDOS	3
4.1	Induced local electric field and TPL signal	4
4.2	Optical probing of Surface Plasmon Local Density of States (SP-LDOS)	5
4.3	Photonic LDOS computed above the plasmonic structure	7

1 Synthesis of single-twinned Au nanoprisms

Single crystalline Au or Ag nanostructures produced by colloidal chemistry sustain high quality factor plasmonic modes thanks to their low dissipation [1]. The extension of single crystalline growth to larger sizes enables the investigation of the spatial distribution of electric fields and SP modes by simple optical microscopy on micrometric objects such as penta-twinned Au or Ag nanowires [2, 3, 4]. Yet atomically flat crystalline platelets are better suited for the observation of the two-dimensional (2D) extension of SP modes. We have produced Au nanoprisms with micrometric lateral sizes by a new one-pot method based on the direct reduction of Au precursors by polyvinylpyrrolidone (PVP) in alkaline conditions at room temperature (See Methods). The oxygen-rich PVP is known to trigger

the anisotropic 2D growth by binding preferentially to $\{111\}$ crystallographic facets but, here, also acts as a reducing agent at elevated pH, in contrast to classical methods that require either hydrothermal conditions or an additional reducing agent [5, 6]. By modulating the reactivity of the gold precursor in the presence of halide ions and the $\{111\}$ growth inhibition by PVP and nitrate, the size of the prisms can be increased. Figure 1a shows that the sample is composed of 0.5-1.0 μm equilateral triangular platelets with various degrees of truncation reaching the symmetrical hexagonal morphology. A detailed analysis, including electron diffraction and spherical aberration-corrected TEM, shows that the prisms are composed of two stacked single crystals sharing a twin boundary along the $\{111\}$ zone axis that extends laterally over the entire prisms (data not shown).

2 TPL Image processing

Two-Photon Luminescence (TPL) images are acquired by raster scanning a XY piezostage with typical scan steps of 25-50 nm. In Figure S1, the raw TPL images of a slightly truncated triangle (Fig. S1a) and of a quasi-hexagon (Fig. S1b) are shown in Figures S1c and S1d respectively. These TPL images exhibit a moderate pixelization effect that arises from the finite scanning step, 25 nm in the example of Fig. S1. In order to get smoother, more continuous image data, we have processed the raw TPL images by applying a Gaussian blur filter. Homogeneous images were obtained by adjusting the filter to a minimal radius of the Gaussian blur function. Figures S1e and S1f are the corresponding processed maps. After extensive processing tests, we found that this post-processing represents the raw data faithfully, without losing necessary details or introducing artifacts.

3 Existing techniques for electromagnetic LDOS mapping

The strength of the interaction of a plasmonic nanostructure with any electromagnetic field depends on the number of optical excitations that it can support in the spectral range spanned by the incident field. The Electromagnetic Local Density of States (LDOS), $\rho(\mathbf{r}, \omega_0)$, which gives the number of electromagnetic modes per unit energy at any location \mathbf{r} therefore governs the relaxation of a quantum emitter or the energy losses of a swift electron beam in the vicinity of the nano-object. It has a central role and is a strong motivation for experimentalists, in the same way as the electronic density of states of solids for Scanning Tunneling Microscopy or Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) specialists.

Both photon and electron-based techniques have been used to map the LDOS. For planar geometries or systems having translational invariance along the direction of the electron beam, EELS provides direct access to the LDOS, the electron energy loss probability being proportional to the LDOS projected along the direction of electron path [7, 8]. In cathodoluminescence experiments, an electron beam impinging on a nano-object creates

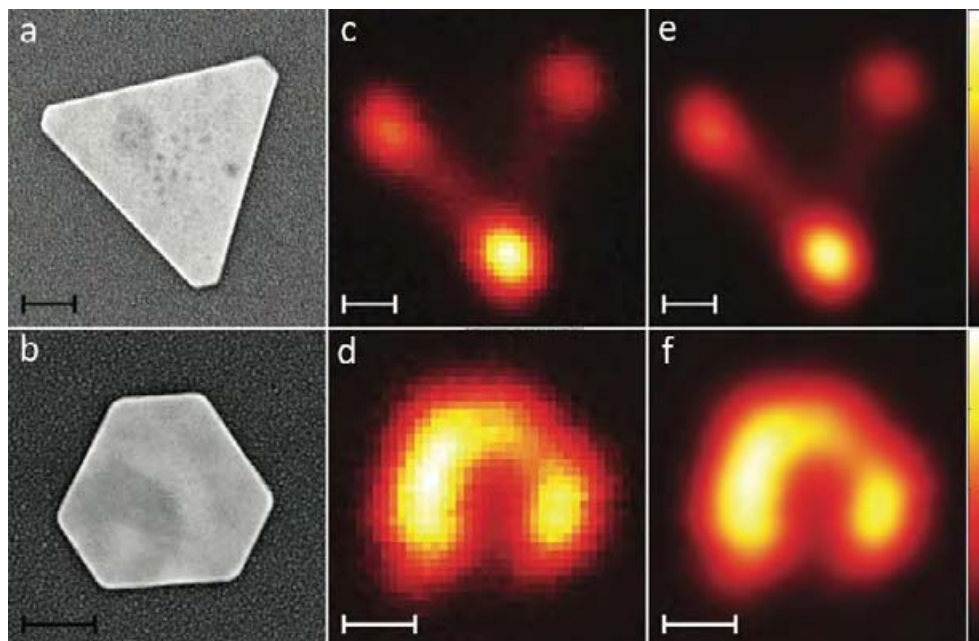


Figure S 1: Examples of the Gaussian blur filter applied to raw TPL maps. The as-acquired TPL maps of a truncated triangular (a) and a quasi-hexagonal (b) nanoprisms are shown in panels (c) and (d) respectively. The raw maps were acquired by raster scanning individual nanoprisms in the focal point of a linearly polarized 700 nm laser beam with a scanning step of 25 nm. (e) and (f) are the processed images corresponding to the Gaussian Blur filtering of the images (c) and (d) respectively. Scales bars are 200 nm.

a transient electric dipole at the impact location upon annihilation of its image charge. The corresponding radiated power is proportional to the partial LDOS along the direction of the transient dipole [9, 10]. Scanning Near-field Optical Microscopy (SNOM) using a point-like illuminating probe enables mapping of the LDOS projected along the direction of the effective dipole [11]. In this latter case, information about the LDOS is retrieved outside the nano-object at the tip apex location. Single molecules provide archetypal point-like probes of the LDOS. Their fluorescence decay rate is proportional to the partial LDOS along the direction of their transition dipole and Fluorescence Lifetime Imaging has been shown to spatially and vectorially map the LDOS by making use of single molecules as probes [13, 14].

4 Relationship between TPL signal and SP-LDOS

In the following, we show that despite its limited spatial resolution, far-field TPL microscopy gives access to the Local Density of States inside gold nanostructures.

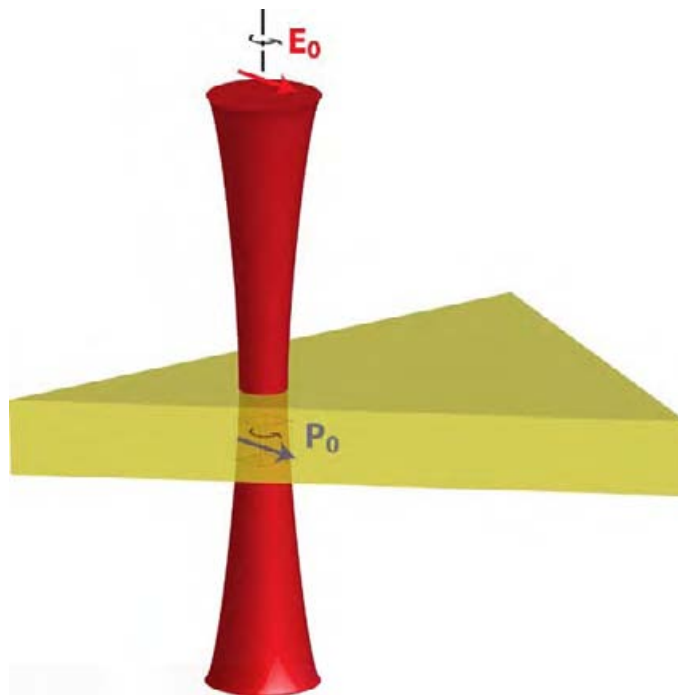


Figure S 2: Schematic geometry of an experimental configuration in which a focused light beam excites an individual metallic prism. \mathbf{E}_0 is the electric field of the incident light beam while the vector \mathbf{P}_0 is the dipole induced in the metal by \mathbf{E}_0 . In the following, the beam center location will be defined by \mathbf{R}_0 .

4.1 Induced local electric field and TPL signal

A numerical tool based on the Green dyadic method enables us to compute accurately the local electromagnetic distribution inside three-dimensional metal architectures with complex geometries lying or not on a substrate [15]. In the following, we apply this technique to the geometry depicted in Figure S2. Our approach is based on the numerical calculation of a unique generalized field propagator $\mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_0)$ that contains the entire response of the sample to any incident field. Once $\mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_0)$ has been computed, the response of the system to a given illumination field $\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)$ is easily obtained by using

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0) = \int_V \mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_0) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}', \omega_0) d\mathbf{r}', \quad (1)$$

where $\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)$ represents the local field inside or outside the plasmonic particle. This field distribution will change by varying the beam waist location \mathbf{R}_0 . The integral in equation (1) runs over the volume V occupied by the metallic particle [16].

TPL signal from gold involves second order nonlinear optical processes that can be described by introducing an effective ω -dependent nonlinear coefficient $\eta(\omega_0)$ associated with the metal. From this coefficient and the local field distribution $\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_i, \omega_0)$ (cf. equation (1)) induced by the light beam inside the metal, we can write the TPL intensity

generated by each elementary volume v_i of the metal:

$$\mathcal{I}_i(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_i, \omega_0) = [\eta(\omega_0)|\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_i, \omega_0)|^2]^2 v_i . \quad (2)$$

In addition, as extensively described in relevant literature (see for example reference [17]), in gold TPL experiments the emission spectra appear as a broad background around twice the excitation frequency ω . Consequently, it can be viewed as an incoherent process that can be described by adding the intensities emitted by the individual elementary cells:

$$\mathcal{I}_{TPL}(\mathbf{R}_0, \omega_0) = \eta^2(\omega_0) \int_V |\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)|^4 d\mathbf{r} . \quad (3)$$

As discussed in reference [16], this equation can be used to simulate TPL images of colloidal particles randomly distributed on a surface. When working with two-dimensional (2D) plasmonic building blocks, we will show, in the following section, that equation (3) can also be rewritten from the *local density of states* associated with the surface plasmons of the metal particle.

4.2 Optical probing of Surface Plasmon Local Density of States (SP-LDOS)

To start the demonstration, we consider the standard relation

$$\mathcal{I} = A\chi^2(\omega_0)|\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)\delta\mathbf{r}|^2 , \quad (4)$$

which gives the amount of energy radiated, during a linear process, by an elementary cell of volume $\delta\mathbf{r}$ located inside the metal (where A is a real constant and $\chi(\omega_0)$ represents the linear susceptibility of the metal). This energy can be written in another equivalent manner by applying the dynamical Gauss' theorem to an induced dipole moment $\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, \omega_0) = \delta\mathbf{r}\chi(\omega_0)\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega_0)$ located inside the metal (the complete demonstration is provided in reference [18]). Furthermore, if we consider that the source dipole of magnitude \mathbf{P}_0 is driven by an external monochromatic excitation of angular frequency ω_0 and circularly polarized in a plane parallel to the mean surface sample (plane XOY), as described in figure S2, we can write [18]:

$$\mathcal{I} = P_0^2 \pi^2 \omega_0^2 \rho_{||}(\mathbf{r}, \omega_0) , \quad (5)$$

where $\rho_{||}(\mathbf{r}, \omega_0)$ represents the SP-LDOS of the planar plasmonic structure:

$$\rho_{||}(\mathbf{r}, \omega_0) = \frac{1}{2\pi^2\omega_0} \Im\{S_{x,x}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0) + S_{y,y}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0)\} , \quad (6)$$

in which the symbol \Im means that the *imaginary part* of the quantity between brackets should be taken. Moreover, $S_{x,x}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0)$ and $S_{y,y}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0)$ are the first two diagonal components of the Green dyadic tensor $S(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0)$ calculated at a point \mathbf{r} located inside the metallic particle.

After identification of equations (4) and (5), we get a general relation between light field intensity $|\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega)|^2$, local field intensity $|\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega)|^2$, and SP-LDOS at any arbitrary point \mathbf{r} inside the metal:

$$|\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega)|^2 = |\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega)|^2 \pi^2 \omega_0^2 A^{-1} \rho_{||}(\mathbf{r}, \omega_0) . \quad (7)$$

This equation shows in a concise way how the field intensity expected at a given point \mathbf{r} inside the sample is governed by the density of plasmon states existing at the same point \mathbf{r} . In other words, this relationship shows that it is not possible to induce a significant local field in a place where the density of states of plasmons is too low. Finally, using this general relation in the case of the localized TPL signal described by equation (3), leads to:

$$\mathcal{I}_{TPL}(\mathbf{R}_0, \omega_0) = \eta^2(\omega_0) \pi^4 \omega_0^4 A^{-2} \int_V |\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega)|^4 \rho_{||}^2(\mathbf{r}, \omega_0) d\mathbf{r} . \quad (8)$$

This equation provides the relationship between the TPL signal, recorded by scanning a tightly focused circularly polarized light beam, and the SP-LDOS map generated by the particle. Equation (8) clearly shows that the TPL intensity results from the convolution of the squared SP-LDOS, $\rho_{||}^2(\mathbf{r}, \omega_0)$, with the gaussian profile of the light beam. Consequently, the TPL map features depend on the lateral size of the beam waist but do converge towards the SP-LDOS map when the beam waist is theoretically contracted to zero. The effect of

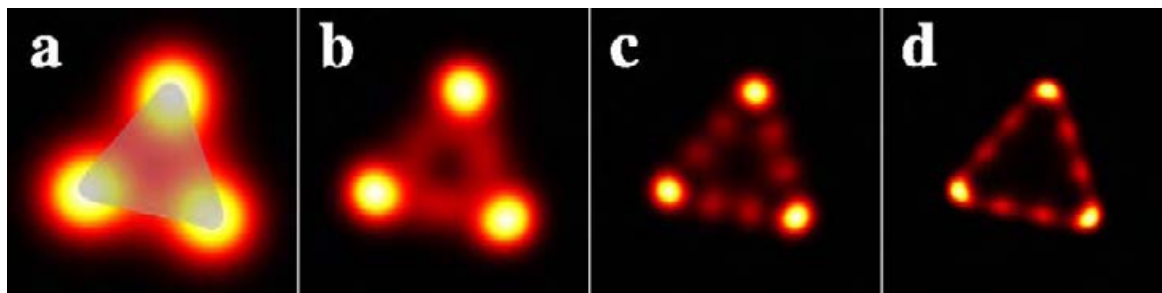


Figure S 3: Sequence of TPL maps computed with a gold triangular nanoprism illuminated with a circularly polarized light of decreasing beam waist diameter (300 nm, 200 nm, 100 nm, and 50 nm for (a), (b), (c), (d) respectively). A SEM image of the object is superimposed to the computed map in (a). Image size: $1.2 \mu\text{m} \times 1.2 \mu\text{m}$.

convolution is illustrated in Figure S3 that shows four different TPL intensity maps of the same triangular structure computed with beam waists of decreasing sizes.

Finally, when the light beam is linearly polarized along, for instance, the OX axis, a relation similar to (8) can be derived:

$$\mathcal{I}_{TPL}(\mathbf{R}_0, \omega_0) = \eta^2(\omega_0) \pi^4 \omega_0^4 A^{-2} \int_V |\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega)|^4 \rho_x^2(\mathbf{r}, \omega_0) d\mathbf{r} , \quad (9)$$

in which the TPL signal is not directly proportional to $\rho_{||}(\mathbf{r}, \omega)$, but provides information on the partial SP-LDOS (also called projected SP-LDOS) $\rho_x(\mathbf{r}, \omega)$ in the plane of the sample.

4.3 Photonic LDOS computed above the plasmonic structure

For the sake of completeness, we present in figure S4 (a-c) a sequence of three Photonic LDOS (Ph-LDOS) maps computed above the single gold prism of Figure S3. The first image (Fig. S4a) corresponds to the mesoscopic range with a computation performed in the plane $Z=100$ nm parallel to the surface structure. At such distance, the Ph-LDOS is surrounded by a complex ripple pattern that reveals the first non-evanescent photonic states lying around the particle. By decreasing the observation distance Z in the two following maps Fig. S4b and Fig. S4c, we observe a significant contraction of the Ph-LDOS pattern indicating that we enter the subwavelength range in which a significant increase of the evanescent states appears on the prism edges.

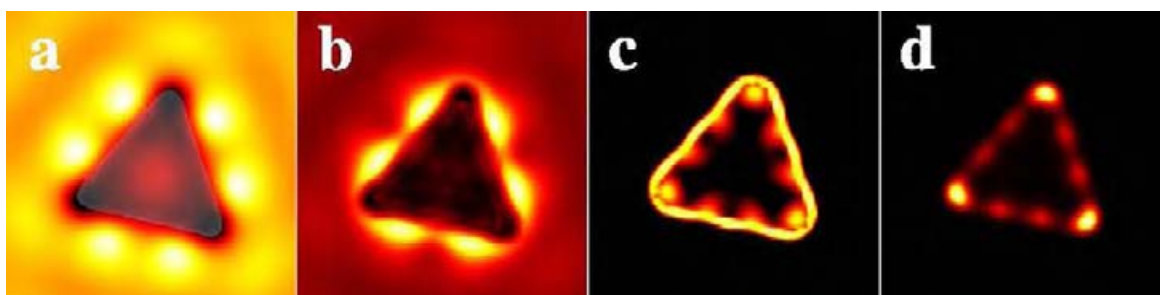


Figure S 4: (a), (b) and (c) photonic LDOS maps calculated in three planes ($Z=\text{constant}$) located at $Z=100$ nm, $Z=50$ nm, and $Z=25$ nm above the plasmonic prism of Figure S3, respectively. (d) SP-LDOS of the same structure given for comparison. All physical parameters are the same as in Figure S3.

As expected, the last Ph-LDOS map Fig. S4c computed in the immediate vicinity of the metal resembles the SP-LDOS computed inside the metal given in Fig. S4d. Nevertheless, images from Fig. S4c and Fig. S4d describe two different quantities related to the *photonic* and *surface plasmon* density of states, respectively. This comparison clearly indicates the interest of the TPL technique to provide a direct access to the SP-LDOS supported by metallic structures.

References

- [1] Ditlbacher, H. et al, Phys. Rev. Let. **95**, 257403, (2005)
- [2] Dickson, R. M. and Lyon, L. A., J. Phys. Chem. B **104**, 6095-6098, (2000)
- [3] Pyayt, A. L., Wiley, B., Xia, Y. N., Chen, A. and Dalton, L., Nature Nanotechnology **3**, 660-665, (2008)
- [4] Song, M. X. et al., Acs Nano **5**, 5874-5880, (2011)
- [5] Sun, Y. G. and Xia, Y. N., Science **298**, 2176-2179, (2002)

- [6] Pastoriza-Santos, I. and Liz-Marzan, L. M., *Langmuir* **18**, 2888-2894, (2002)
- [7] Garcia de Abajo, F. J., *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 209, (2010)
- [8] Garcia de Abajo, F. J. and Kociak, M., *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 106804, (2008)
- [9] Sapienza, R.; Coenen, T.; Renger, J.; Kuttge, M.; van Hulst, N. F. and Polman, A., *Nature Materials*, **11**, 781-787, (2012)
- [10] Kuttge, M.; Vesseur, E. J. R.; Koenderink, A. F.; Lezec, H. J.; Atwater, H. A.; Garcia de Abajo, F. J. and Polman, A., *Phys. Rev. B*, **79**, 113405, (2009)
- [11] Colas des Francs, G.; Girard, C.; Weeber, J.-C. and Dereux, A. , *Chemical Physics Letters*, **345**, 512-516, (2001)
- [12] Douillard, L. and Charra, F., *Comptes Rendus Physique*, **13**, 815-829, (2012)
- [13] Michaelis, J.; Hettich, C.; Mlynek, J. and Sandoghdar, V., *Nature* **405**, 325-328, 2000
- [14] Hoogenboom, J. P.; Sanchez-Mosteiro, G.; des Francs, G. C.; Heinis, D.; Legay, G.; Dereux, A. and van Hulst, N. F., *Nano Letters*, **9**, 1189-1195, (2009)
- [15] C. Girard, E. Dujardin, G. Baffou, R. Quidant, *New Journal of Physics*, **10**, 105016 (2008).
- [16] A. Teulle, R. Marty, S. Viarbitskaya, A. Arbouet, E. Dujardin, C. Girard, and G. Colas des Francs, *J. Opt. Soc. Am.*, **29**, 2431 (2012).
- [17] H. Okamoto and K. Imura, *Progress in Surface Science*, **84**, 199–229 (2009).
- [18] C. Girard, T. David, C. Chicanne, A. Mary, G. Colas des Francs, E. Bourillot, J -C. Weeber, and A. Dereux, *Europhysics Letters*, **68**, 797 (2004).



Morphology-induced redistribution of surface plasmon modes in two-dimensional crystalline gold platelets

S. Viarbitskaya, A. Teulle, A. Cuche, J. Sharma, C. Girard, E. Dujardin,^{a)} and A. Arbouet^{b)}
CEMES, CNRS UPR 8011, University of Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse, France

(Received 22 July 2013; accepted 12 September 2013; published online 27 September 2013)

The 2D optical field intensity distribution in sub-micron, ultrathin, and crystalline gold platelets is investigated by two-photon luminescence (TPL) microscopy. In particular, the evolution of the TPL maps as the particle morphology undergoes a transition from triangular to hexagonal reveals that the signatures of the high-order surface plasmon states sustained by the platelets follows the same C_{3v} to C_{6v} symmetry redistribution. Experimental observations are precisely accounted for by theoretical simulations based on the Green dyadic method. © 2013 AIP Publishing LLC.

[<http://dx.doi.org/10.1063/1.4823533>]

Metallic nanostructures possess unique optical properties originating from the existence of Surface Plasmon Polaritons (SPP).^{1–3} These hybrid optical excitations, which couple electron density waves with the electromagnetic field at a metal-dielectric interface, allow the enhancement, the confinement and, ultimately, the manipulation of light at the nanoscale.^{4,5} These possibilities have boosted the emergence of plasmonics and its application in integrated opto-electronics,⁶ information processing,⁷ sensing,^{8,9} labeling,¹⁰ and nanomanipulation.¹¹ The design of devices based on plasmonic nanostructures as elementary building blocks requires efficient strategies to control the spatial distribution and spectral features of SPP modes. From a general point of view, confining a wave in some finite region yields modes that depend both upon the constituting material and the boundary conditions. For instance, engineering nanostructures from individual atoms or molecules confines two-dimensional surface electronic states into closed resonators or “quantum corrals,” which are directly imaged using a scanning tunneling microscope.¹² An optical analogue was demonstrated with surface photonic states confined inside optical corrals made of gold pads on a transparent substrate.^{13,14} The electron density waves associated with surface plasmons (SP) can be tailored in a similar fashion through a careful design of the supporting metallic nanostructure. Depending upon the particle morphology, a variety of SPP modes have been obtained such as Fabry-Perot¹⁵ or whispering gallery modes,¹⁶ for instance. These investigations have demonstrated that colloidal chemistry is better performing than standard lithography techniques for the fabrication of single crystalline metallic nanostructures: the reduced dissipation due to intrinsic losses in the material and the sharp geometries defined by the crystallographic facets favours the build-up of well-defined SP modes.¹⁵

In this context, it has recently been shown that colloidal gold platelets sustain high-order delocalized surface plasmon modes, arising from the two-dimensional (2D) confinement of the electron oscillation.^{17–19} Indeed, multiple interferences between delocalized SPPs yield optical near-fields that are

strongly localized at specific hot spots along the edges of the platelets.¹⁷ These investigations suggest that the control of the spatial and spectral properties of the SP modes and the related SP density of states (SP-DOS) of two-dimensional metallic nanostructures could provide a tool for designing plasmonic devices for optical information processing at the nanoscale.¹⁹ In this letter, we use two-photon luminescence (TPL) microscopy to study the influence of the particle morphology on the SP modes of planar plasmonic nanostructures prepared by an original bottom-up nanofabrication technique.¹⁹ The spatial distribution of the plasmon modes is monitored and compared to numerical simulations based on the Green dyadic method as the particle in-plane shape undergoes a symmetry transition, from triangular (C_{3v}) to hexagonal shape (C_{6v}). In addition, for a given geometry, TPL maps are recorded for different combinations of wavelength, incident light polarization, and nanostructure size.

Suspensions of 20-nm thick gold triangular, truncated triangular, and hexagonal nanoprisms of typical lateral size ranging from 0.5 to 1.0 μm were prepared using a one-pot protocol based on the direct reduction of Au precursors by polyvinylpyrrolidone (PVP) in alkaline conditions at room temperature. A small volume of the particle suspension was drop-casted onto 150 μm -thick, thoroughly cleaned glass substrates coated with 10–20 nm of conductive indium tin oxide. SEM imaging (Zeiss 1540XB) was performed in order to identify individual prisms and measure their lateral dimensions. SEM was systematically performed after all optical spectroscopy experiments to ascertain that the particles retained their morphology. Figure 1 shows the absorption spectrum of the colloidal suspension of gold nanoplatelets. A broad feature with a peak at 1450 nm is ascribed to the dipolar resonance of the platelets. A detailed examination of the 500–1200 nm range reveals a number of smaller features that were further investigated by dark field (DF) microscopy on individual particles (inset of Fig. 1). DF spectra evidence several optical resonances lying at higher energies, which are assigned to higher order plasmon modes analogous to the Fabry-Perot cavity modes of metallic nanowires.^{15,17} The dramatic influence of the particle morphology on these SP modes can be noticed if one compares the far-field optical spectra measured either on particles with different shape

^{a)}erik.dujardin@cemes.fr

^{b)}arnaud.arbouet@cemes.fr

(ii) vs (iii)) or particles with similar in-plane shape but different sizes ((iii) vs (iv)).

Furthermore, we have performed TPL microscopy experiments and numerical simulations to investigate the influence of the particle morphology on the optical near-field intensity distribution of the SP modes detected by dark-field spectroscopy in the near-infrared range (Fig. 1). Two-photon excited photoluminescence is an inefficient light emission process in the case of smooth metallic films, but it can be strongly enhanced whenever SP resonances are excited in metallic nanostructures.²⁰ Its intensity is proportional to the fourth power of the local electric field which makes TPL microscopy a very attractive technique for high resolution optical field intensity mapping in plasmonic nanostructures.^{21–24} Recently, we have shown that the TPL signal can be equivalently described as the convolution of the SP-DOS in the metallic nano-object with the intensity spatial profile of the optical excitation.¹⁹ The sample is mounted on a XY piezo-stage and raster scanned with a femtosecond laser beam (80 MHz, 120 fs, 700–800 nm), tightly focused through a high numerical aperture oil immersion microscope objective (Olympus 100×, NA 1.35). The polarization of the incident light is controlled with a $\lambda/2$ plate. The laser power is kept in the 100–300 μW range at the back aperture of the microscope objective. TPL intensity is recorded in epi-collection geometry using a dichroic mirror, filtered, and focused on a photomultiplier tube (PMT) operated in analog mode. More details about our experimental setup are given in Ref. 19. The excitation wavelength has been chosen in the 700–800 nm spectral range in which high-order SP resonances of the gold nanoplatelets can be excited (Fig. 1). We have first investigated the TPL signal on three particles with different in-plane shapes, the SEM images of which are shown in Figures 2(a)–2(c). The first two particles, triangular and truncated triangular, possess a C_{3v} in-plane symmetry whereas the third hexagonal one has a C_{6v} symmetry. All three particles have the same thickness of 20 nm. Figures 2(d)–2(i) show the TPL maps detected on these particles. Triangular nanoprisms yield one or two intense TPL spots depending on the polarization direction of the optical

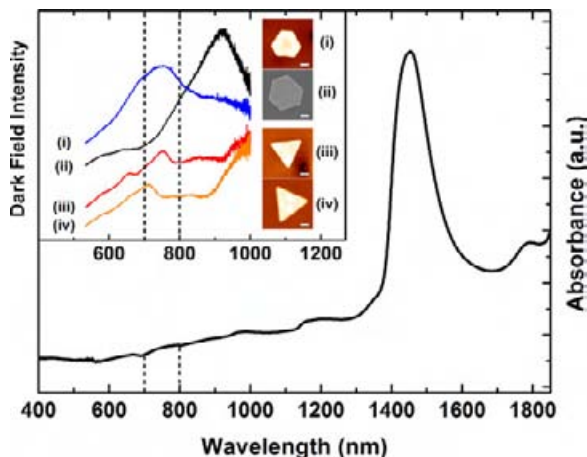


FIG. 1. Absorption spectrum measured on a suspension of gold nanoplatelets. Inset: dark-field spectra measured on individual nanoparticles deposited on a glass substrate together with the corresponding AFM ((i), (iii), and (iv)) or SEM (ii) image. The dashed lines delimit the spectral range of the TPL excitation wavelength. Scale bars are 200 nm.

excitation (Figs. 2(d) and 2(g)). The sequential switching between one (Fig. 2(d)) and two-spot patterns (Fig. 2(g)) in triangular platelets obtained with a rotating polarization has been thoroughly described in Ref. 19. Truncated triangular nanoprisms produce TPL maps featuring three intense spots situated at the truncations with a relative intensity depending on the incident light polarization (Figs. 2(e) and 2(h)). However, the truncation of the corners leads to a more homogeneous TPL intensity distribution with respect to the perfectly triangular case. The overall pattern still follows the C_{3v} symmetry. The comparison of Figures 2(g) and 2(h) makes it clear that the elongated TPL pattern obtained at the bottom of the truncated platelet for a vertical polarization arises from the merging of the two TPL spots located at the apices in Figure 2(g). This evolution of the TPL intensity patterns is even more obvious when considering a hexagonal particle. In Figure 2(i), the intense signal in the bottom region is further shrunk into a single bright oblong lobe while the small spot on the upper edge is reinforced. Such a morphology-induced redistribution of the TPL intensity also occurs for the horizontal polarization. The bright lobe visible on the sharp triangle (Fig. 2(d)) gradually disappears with increasing truncation (Figs. 2(e) and 2(f)) as other features appear on the left and right sides of the truncated triangle and hexagon. Noteworthy, in all our experiments, the measured TPL vanishes in the center of the particles. These observations are in good agreement with the Electron Energy Loss Spectroscopy experiments reported by Gu *et al.*¹⁷

To analyse our results, we have performed numerical simulations using the three-dimensional Green dyadic method, which is particularly well-suited for particles of complex geometries deposited on a substrate.²⁵ To closely account for our experimental configuration, we have combined a realistic description of the focused optical excitation and a generalized field propagator to simulate the experimental TPL maps. Further details on our method are given in Ref. 26. The TPL signal is computed from the local electric field distribution $\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega)$ generated inside the platelets, where \mathbf{R}_0 is the position of the light beam center and ω is the angular frequency of the laser

$$\mathcal{I}_{TPL}(\mathbf{R}_0, \omega) \propto \int_V [|\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}, \omega)|^2]^2 d\mathbf{r}. \quad (1)$$

In the latter expression, the integration is performed on the volume V of the metallic nanostructure. The simulated TPL maps shown in panels (j)–(o) of Figure 2 are in excellent agreement with our experiments: both the overall distribution of the TPL signal and the relative intensities of the spots are very well reproduced. Residual discrepancies could be explained by uncertainties in particle orientation with respect to laser polarization. Both experimental and theoretical data show that the strong localization of the TPL signal at the apices is a characteristic feature of the sharp prisms and suggest that acute corners play a specific role in the generation of strong local electric fields (Figs. 2(d) and 2(g)). The redistribution of the optical field intensity evidenced in Figure 2 as the platelet in-plane shape gradually changes from perfectly triangular to hexagonal illustrates the strong sensitivity of the optical field intensity distribution to boundary conditions

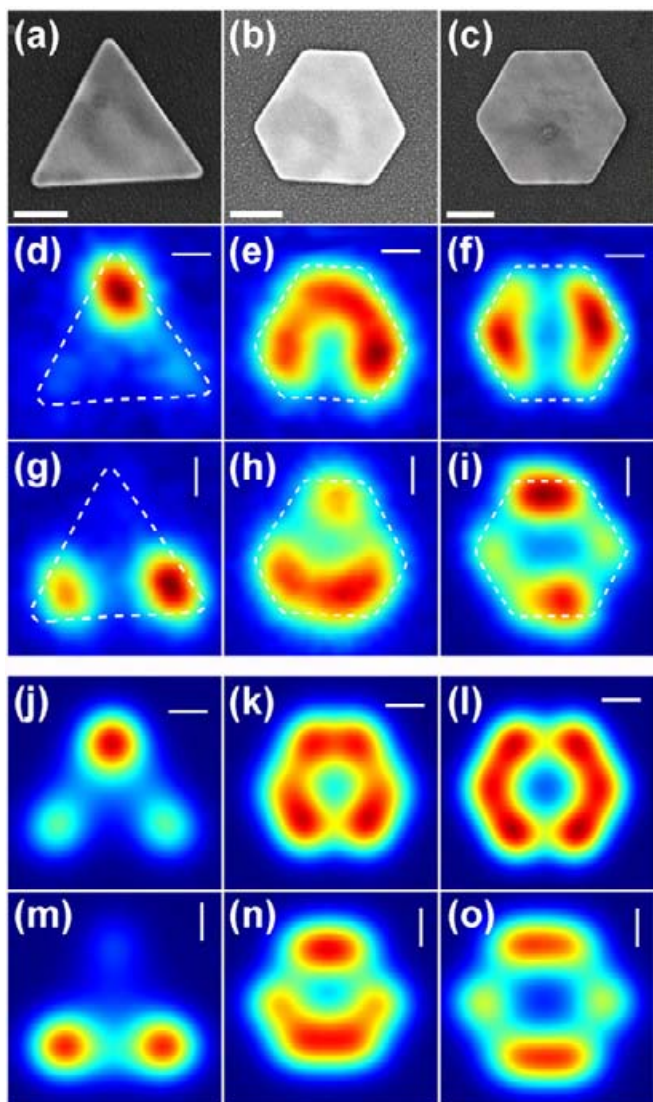


FIG. 2. (a)–(c) SEM images of triangular, truncated triangular, and hexagonal gold nanoplatelets. (d)–(i) Corresponding TPL maps acquired with $\lambda = 700$ nm and linear polarization of 0° (d)–(f) and 90° (g)–(i), as indicated by the white bars in the upper right corners. (j)–(o) Corresponding simulated maps. Scale bars are 200 nm.

(number, length, and relative orientation of edges). Consistently, one can anticipate that a homothetic size variation should also induce a spatial redistribution of the TPL pattern. Figures 3(c)–3(f) show TPL maps obtained with 800 nm excitation on two hexagonal platelets of different sizes and for two orthogonal polarizations. The perimeters of these particles displayed in Figures 3(a) and 3(b) are 1920 nm (320 nm edge length) and 2820 nm (approximately 470 nm edge length) respectively. The smaller hexagon exhibits two broad areas yielding intense TPL aligned perpendicularly to the polarization direction (Figs. 3(c) and 3(e)). On the contrary, Figures 3(d) and 3(f) show that the main TPL patterns on the larger hexagonal prism at the same excitation wavelength are aligned along the polarization direction. It thus appears that the two-lobe pattern can be flipped by either rotating the incident polarization (for example Figs. 3(c) and 3(e)) or by increasing the particle size (for example Figs. 3(c) and 3(d)). These observations, together with the dark-field spectroscopy experiments presented in Figure 1, suggest that the observed

intensity patterns are the signatures of different SP modes. Interestingly, the larger hexagon allows to resolve smaller features that distinguish the two symmetry cases where the polarization links two parallel edges (Fig. 3(d)) or two opposite apices (Fig. 3(f)). In the former case, the full pattern is composed of two straight oblong and two small circular spots while in the latter only two V-shaped features are observed. Although it is difficult to resolve all features in the smaller hexagon, a similar trend can be inferred from the images. A closer examination of the simulated images (Figs. 2(k) and 2(l), 2(n) and 2(o)) clarifies the truncation-induced evolution of the TPL patterns. Indeed, patterns in the truncated triangle and hexagon can be constructed from six luminescent areas located at the six apex. The incident polarization modulates the relative intensities of each area, which merge together when intense and according to their mutual proximity imposed by the truncation. Thus in Figure 2(k), one observes

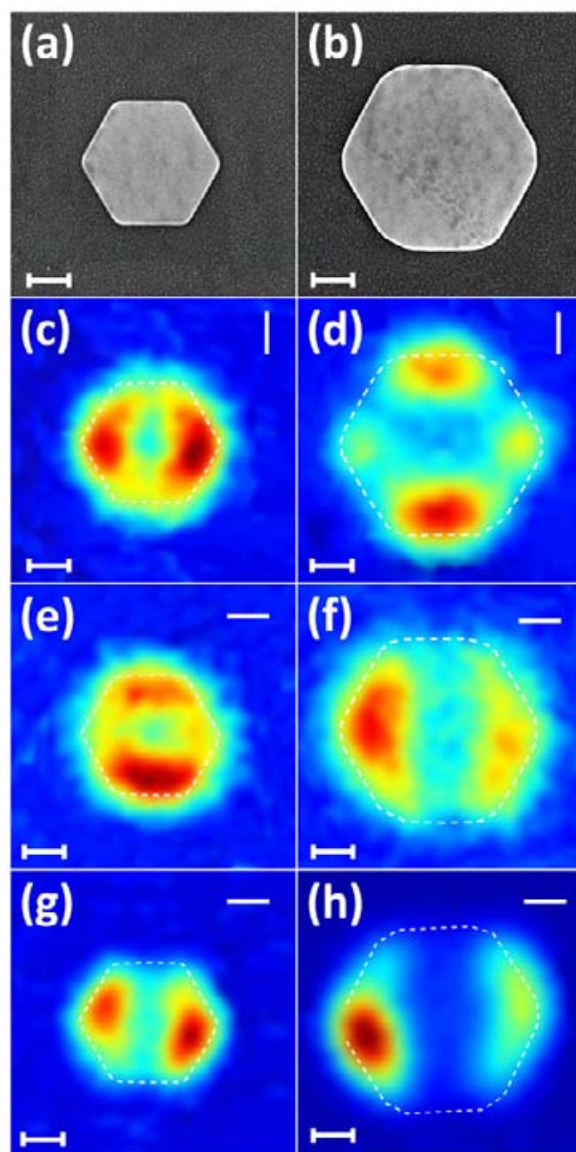


FIG. 3. (a), (b) SEM images of the hexagonal prisms with perimeters of 1910 nm (320 nm edge length) and 2820 nm (approximately 470 nm edge length, slightly truncated), respectively. (c)–(f) Corresponding TPL maps acquired with 800 nm linearly polarized light, as indicated by the white bars in the upper right corners. (g), (h) TPL map was acquired with 700 nm excitation. Scale bars are 200 nm.

essentially three pairs of merged spots along each truncation, while in Figures 2(i) and 3(f) the spots on the hexagon apex are grouped by three, following the symmetry imposed by the horizontal polarization. This also accounts for the large area of four and opposite pair of merged spots in Figure 2(n) as well as the two pairs of merged spots and two lone features in Figures 2(o) and 3(d).

In a recent study, we have shown that the TPL intensity distribution measured on triangular prisms changes dramatically when excitation wavelength was increased from 700 to 850 nm.¹⁹ This observation was attributed to the excitation of different SP modes in the triangular platelets. To support this interpretation, we have performed the same experiment as in Figures 3(e) and 3(f) but for a shorter excitation wavelength (700 nm). Figure 3(g) shows that this change in wavelength also results in a 90° rotation of the TPL pattern relative to that obtained with 800 nm excitation (Fig. 3(e)). This observation suggests that in the case of the small prism, the modification of the excitation wavelength allows addressing a different SP mode. It should be emphasized that Figure 3(g) is similar to Figure 3(f) but with both smaller excitation wavelength and structure size. This scaling effect, similar to what has been extensively investigated on optical antennas, is a consequence of the excitation of SP modes delocalized on the platelets. However, it is important to note that the change in TPL pattern is not observed in all cases. Figure 3(h) shows that in the case of the larger prism, the decrease in excitation wavelength from 800 nm to 700 nm is not sufficient to excite a different SP mode and modify notably the TPL map.

In summary, two-photon photoluminescence imaging and numerical simulations were used to investigate the distribution of the optical field intensity in submicronic thin gold platelets. The planar morphology and single crystallinity of these nanosystems allows the build-up of delocalized SP modes that produce subwavelength intensity patterns defined solely by the particle morphology and excitation wavelength. Our results paves the way to the engineering of the spectral and spatial characteristics of surface plasmon modes through the control of the morphology of single crystalline gold platelets and their subsequent use in future planar optical devices.¹⁹

The authors acknowledge financial support from the European Research Council (ERC, Contract No. ERC

2007-StG Nr 203872 COMOSYEL), Agence Nationale de la Recherche (ANR, grant ANR-09-BLAN-0049-01 Plastips), the CPER Gaston Dupouy 2007-2013 and the massively parallel computing centre CALMIP in Toulouse.

- ¹W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, *Nature* **424**, 824 (2003).
- ²L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics* (Cambridge University Press, New York, 2006).
- ³N. J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link, and P. Nordlander, *Chem. Rev.* **111**, 3913 (2011).
- ⁴E. Ozbay, *Science* **311**, 189 (2006).
- ⁵J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, *Nat. Mater.* **9**, 193 (2010).
- ⁶S. A. Maier and H. A. Atwater, *J. Appl. Phys.* **98**, 011101 (2005).
- ⁷Z. Jacob and V. M. Shalaev, *Science* **334**, 463 (2011).
- ⁸A. Kinkhabwala, Z. F. Yu, S. H. Fan, Y. Avlasevich, K. Mullen, and W. E. Moerner, *Nat. Photonics* **3**, 654 (2009).
- ⁹T. Schumacher, K. Kratzer, D. Molnar, M. Hentschel, H. Giessen, and M. Lippitz, *Nat. Commun.* **2**, 333 (2011).
- ¹⁰J. L. Li and M. Gu, *Biomaterials* **31**, 9492 (2010).
- ¹¹M. Righini, G. Volpe, C. Girard, D. Petrov, and R. Quidant, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 186804 (2008).
- ¹²E. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature* **369**, 464 (1994).
- ¹³G. Colas des Francs, C. Girard, J.-C. Weeber, C. Chicane, T. David, A. Dereux, and D. Peyrade, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4950 (2001).
- ¹⁴C. Chicanne, T. David, R. Quidant, J. C. Weeber, Y. Lacroute, E. Bourillot, A. Dereux, G. Colas des Francs, and C. Girard, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097402 (2002).
- ¹⁵H. Ditlbacher, A. Hohenau, D. Wagner, U. Kreibitz, M. Rogers, F. Hofer, F. R. Aussenegg, and J. R. Krenn, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257403 (2005).
- ¹⁶B. Min, E. Ostby, V. Sorger, E. Ulin-Avila, L. Yang, X. Zhang, and K. Vahala, *Nature* **457**, 455 (2009).
- ¹⁷L. Gu, W. Sigle, C. T. Koch, B. gt, P. A. van Aken, N. Talebi, R. Vogelgesang, J. Mu, X. Wen, and J. Mao, *Phys. Rev. B* **83**, 195433 (2011).
- ¹⁸T. A. Major, M. S. Devadas, S. S. Lo, and G. V. Hartland, *J. Phys. Chem. C* **117**, 1447 (2013).
- ¹⁹S. Viarbitskaya, A. Teulle, R. Marty, J. Sharma, C. Girard, A. Arbouet, and E. Dujardin, *Nat. Mater.* **12**, 426 (2013).
- ²⁰A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer, and G. P. Wiederrecht, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 267405 (2005).
- ²¹M. R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny, *Phys. Rev. B* **68**, 115433 (2003).
- ²²P. J. Schuck, D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, G. S. Kino, and W. E. Moerner, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 017402 (2005).
- ²³P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, T. H. Taminiau, N. F. van Hulst, and R. Quidant, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 116805 (2008).
- ²⁴H. Okamoto and K. Imura, *Prog. Surf. Sci.* **84**, 199 (2009).
- ²⁵C. Girard, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1883 (2005).
- ²⁶A. Teulle, R. Marty, S. Viarbitskaya, A. Arbouet, E. Dujardin, C. Girard, and G. Colas des Francs, *J. Opt. Soc. Am. B* **29**, 2431 (2012).

FAÇONNAGE DE MODES PLASMONS DANS DES COLLOÏDES D'OR

Cette thèse a pour objectif principal d'interpréter des mesures expérimentales des propriétés plasmoniques de nanoparticules d'or cristallines de différentes morphologies.

Nous étudions tout d'abord, grâce à un film photosensible, la distribution du champ local autour de nano-prismes d'or. Cette cartographie indirecte révèle un effet de taille en irradiant à 457 nm et 514 nm des objets de formes identiques mais de dimensions différentes, suggérant une réponse quasi-modale des plasmons supportés par ces structures. Cette réponse quasi-modale est mise en évidence dans le cas de prismes triangulaires de 500 nm de côté.

Dans une seconde étape, nous montrons que la luminescence à deux photons (TPL) offre un autre moyen original de sonder la distribution du champ électromagnétique à l'intérieur de ces particules. En particulier, nous considérons le cas des nano-bâtonnets et des prismes d'or. Les cartes TPL montrent un fort confinement du champ à l'intérieur de ces objets. La localisation du signal peut être contrôlée en ajustant la polarisation incidente. Parallèlement, nous avons développé un nouvel outil de simulation pour reproduire et interpréter les cartes TPL. Elles confirment la spatialisation spécifique du champ proche et nous renseignent sur l'influence de la longueur d'onde et de la forme des prismes. Notre modèle suggère que la TPL donne aussi accès à la densité locale d'états plasmoniques dans la particule, et que le couplage entre deux nano-prismes peut constituer une nouvelle façon de concevoir des portes logiques modales plasmoniques.

Enfin, nous avons étudié les propriétés optiques de chaînes de sphères d'or d'une dizaine de nanomètres de diamètre. Les particules constituant ces chaînes fusionnent sous l'effet du faisceau du microscope électronique en transmission ce qui conduit à un décalage dans l'infrarouge des modes de résonance plasmon. Nous avons caractérisé spatialement et spectralement ces modes plasmons par spectroscopie de pertes d'énergie (EELS). Grâce à la polyvalence du formalisme des fonctions de Green, et en nous appuyant sur une modélisation théorique montrant le lien entre signal de perte et densité locale d'états, nous avons simulé des cartes EELS de ces objets.

Mots clés : plasmonique, or, colloïdes, densité locale d'états, photomigration, luminescence à deux photons, méthode de Green dyadique, simulations, spectroscopie de pertes d'énergie

TAILORING PLASMON MODES IN GOLD COLLOIDS

The main objective of this thesis is to interpret experimental measurements of the plasmonic properties of gold colloidal particles.

First, we study the optical near-field distribution around nano-platelets thanks to the photomigration technique. This indirect photo-chemical mapping uncovers a size effect by shining at 457 nm and 514 nm particles of different sizes, suggesting a quasi-modal response from the surface plasmons supported by these structures. This peculiar response is evidenced in the case of colloidal triangles of 500 nm side length.

Then, we show that Two Photon Luminescence (TPL) offers another original way to probe the electromagnetic field distribution inside Au particles. We focus the TPL study on gold nano-rods and platelets. TPL maps show a strong confinement of the electromagnetic field inside these objects. Signal localization can be controlled by adjusting incident polarization. Simultaneously, we have developed a new tool based on the Green Dyadic Method (GDM) to reproduce and analyze TPL maps. They confirm specific near-field localization in the metal and provide a new insight into wavelength and particle shape influence. Our model suggests that TPL gives also access to the local density of plasmonic states in the particle and consequently that the coupling between two gold platelets could lead to a new design of a plasmonic modal logic gate.

Finally, we have investigated the optical properties of gold nanoparticle chains. These nanoparticles fuse under the electron beam of the TEM. The fusion shifts plasmons resonances of the chains towards the infrared region. These plasmonic modes have been studied spatially and spectrally using Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS). We have developed a theoretical model showing the link between the energy loss of a swift electron and the local density of states. Using the GDM, we have computed EELS maps of these nanoparticle chains.

Key words : plasmonics, gold, colloids, local density of states, photomigration, two photon luminescence, Green dyadic method, simulations, electron energy loss spectroscopy