

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU**

**FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**THESE DE DOCTORAT
SPECIALITE : PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX**

Présentée par :

KESSI FERHAT

**Elaboration et étude des propriétés des agrégats
métalliques**

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. LAMROUS Omar	Professeur	U.M.M.T.O	Président
Mr. SAMAH Madani	Professeur	U. Bejaia	Rapporteur
Mr. BREVET Pierre-François	Professeur	U. Lyon 1, France	Co-Rapporteur
Mr. TAMINE Mokrane	Professeur	U.M.M.T.O	Examineur
Mr. GUERBOUS Lakhdar	Maître de recherche	CRNA, Alger	Examineur
Mr. GUITTOUM Abderrahim	Maître de recherche	CRNA, Alger	Examineur
Mr. CHRISTIAN Jonin	Chargé de recherche	U. Lyon 1, France	Invité

Soutenue le : 18/06/2013

*A mes très chers parents,
A ma très chère femme,
A mes chers frères,
A toute ma famille et ma belle famille,
A la mémoire de tous les chers qui nous ont quitté.*

Remerciements

J'adresse mes sincères remerciements à M. SAMAH pour avoir accepté de diriger cette thèse, je tiens à lui exprimer ma grande gratitude pour sa patience et son intérêt continuel au bon déroulement de ce travail.

J'exprime ma grande gratitude à M. Brevet, mon co-directeur de thèse. Je le remercie de m'avoir accueilli au sein son équipe et transmis une partie de son savoir et de son expérience. Je le remercie aussi pour sa disponibilité et ses nombreux conseils pour l'élaboration du manuscrit.

Je remercie vivement M. LAMROUS d'avoir accepté d'être président de mon jury de thèse. Mes remerciements vont aussi à M. TAMINE, M. GUERBOUS et M. GUITTOUM qui ont accepté de lire et d'examiner mon travail.

Je tiens à remercier M. JONIN. Ses compétences m'ont vraiment aidé à avancer dans les travaux de recherche.

Je présente mes remerciements à tous les membres du laboratoire de Spectroscopie Ionique et Moléculaire (LASIM) de l'université CLAUDE BERNARD Lyon 1 qui ont contribué de loin ou de près à l'élaboration de ce travail, en particuliers les membres de l'équipe d'Optique Non linéaire et interfaces.

Je remercie M. ADAM et M. BACHELOT, du Laboratoire LNIO de l'Université Technologique de Troyes, pour leur contribution à l'élaboration des échantillons.

Pour terminer, je souhaite remercier du plus profond de mon cœur mes parents qui m'ont toujours soutenu : ce sont eux qui ont le plus contribué à ma réussite et je leur en suis extrêmement reconnaissant.

Table des matières

Table des matières	1
Introduction générale	6
1. Propriétés optiques linéaires des nanoparticules métalliques	12
1.1. Introduction	12
1.2. Polarisation de la lumière.....	17
1.3. Réponse optique linéaire	18
1.4. Effet de taille finie dans les nanoparticules métalliques	22
1.5. Oscillation plasmon de surface dans les nanoparticules métalliques.....	23
1.6. Diffusion d'une onde électromagnétique par une nanoparticule métallique	25
1.6.1. Equations de Maxwell	28
1.6.2. Equation d'onde linéaire.....	30
1.6.3. Régime retardé et non retardé.....	31
1.6.4. Extinction, diffusion et absorption	32
1.6.5. Théorie de Mie.....	34
1.6.6. Cas quasi-statique : Nanosphère.....	39
1.6.7. Approximation électrostatique.....	41
1.6.8. Effet de taille extrinsèque	44
1.6.9. Fonction diélectrique : cas des métaux nobles	45
1.6.10. Déviation de la forme sphérique des nanoparticules	47
1.6.10.1. Géométrie cylindrique	48
1.6.10.2. Géométrie ellipsoïdale	50
1.6.11. Approximation de Rayleigh-Gans-Debye	53
1.7. Propriétés optiques linéaires des assemblées de nanoparticules métalliques	55
1.7.1. Influence de la distance inter-particule.....	56
1.7.2. Influence de l'arrangement spatial.....	58
1.7.3. Théorie des milieux effectifs	59
1.7.4. Approximation du dipôle discret	61
1.8. Conclusion du chapitre.....	63

2. Propriétés optiques non linéaires des nanoparticules métalliques	65
2.1. Introduction	65
2.2. Réponse optique non linéaire	67
2.2.1. Développement non linéaire de la polarisation induite	67
2.2.2. Propriétés des susceptibilités non linéaires.....	71
2.2.2.1. Approximation de la réponse locale	71
2.2.2.2. Symétrie intrinsèque de permutation	72
2.2.2.3. La centrosymétrie.....	72
2.2.2.4. Cas d'un milieu sans perte	73
2.2.2.5. Symétrie de Kleinman.....	74
2.2.2.6. Symétrie cristalline	74
2.3. Propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu non linéaire	74
2.3.1. Equation d'onde non linéaire.....	75
2.3.2. Simplification du système d'équations d'ondes couplées	77
2.3.2.1. Exaltation résonante des non linéarités.....	77
2.3.2.2. La condition d'accord de phase	77
2.3.2.3. La limite des interactions non linéaires faibles.....	78
2.3.2.4. L'approximation paraxiale.....	79
2.3.3. Les faisceaux gaussiens	80
2.4. Les interactions optiques non linéaires	82
2.4.1. Les interactions optiques non linéaires paramétriques et non paramétriques... 82	
2.4.2. Les processus optiques non linéaires du second ordre	83
2.4.3. La génération de second harmonique	85
2.4.3.1. généralités	85
2.4.3.2. les sources de la polarisation non linéaire d'ordre deux	86
2.4.3.3. l'hyperpolarisabilité	88
2.5. La diffusion non linéaire de la lumière par les nanoparticules métalliques	89
2.5.1. Introduction.....	89
2.5.2. La diffusion hyper Rayleigh et la diffusion de second harmonique.....	92
2.5.3. Origine physique de la diffusion SHG : modèles et expériences	93
2.5.3.1. Approches théoriques.....	93

2.5.3.2.	Les nanoparticules sphériques	94
2.5.3.3.	Les nanoparticules non sphériques	98
2.5.4.	SHG des réseaux de nanoparticules métalliques	98
2.6.	Conclusion du chapitre.....	101
3.	Techniques expérimentales.....	104
3.1.	introduction	104
3.2.	Fabrication des réseaux	105
3.3.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	107
3.4.	Mesures optiques linéaires	108
3.4.1.	Principe	109
3.4.2.	Dispositif expérimental.....	111
3.5.	Mesures optiques non linéaires	113
3.5.1.	Dispositif expérimental général	114
3.5.1.1.	Introduction.....	114
3.5.1.2.	Laser et optique.....	114
3.5.1.3.	Appareils de détection.....	117
3.5.2.	Expérience de monochromaticité	120
3.5.3.	Expérience SHG-scan	120
3.5.4.	Expérience SHG résolue en polarisation	121
3.6.	Conclusion du chapitre.....	122
4.	Résultats expérimentaux.....	124
4.1.	Introduction	124
4.2.	Propriétés morphologiques des réseaux de nanocylindres d'or	125
4.3.	Les spectres d'extinction des réseaux de nanocylindres d'or	127
4.3.1.	Introduction.....	127
4.3.2.	La réponse optique linéaire d'un réseau de nanocylindres	128
4.3.3.	Les régimes d'interaction entre les nanocylindres.....	130
4.3.3.1.	Régime 1	131
4.3.3.2.	Régime 2	132
4.3.3.3.	Régime 3	133
4.3.4.	Influence de l'arrangement géométrique	135

4.3.5. Influence de la taille.....	137
4.3.6. Influence de la polarisation du faisceau incident.....	142
4.4. La réponse optique non linéaire des réseaux de nanocylindres d'or.....	146
4.4.1. Le signal de second harmonique.....	146
4.4.1.1. Monochromaticité du signal SHG	146
4.4.1.2. Origine du signal SHG.....	149
4.4.2. Les mesures SHG-scan	151
4.4.2.1. Résultats expérimentaux	151
4.4.2.2. Modèle : la SHG avec les faisceaux gaussiens	156
4.4.2.3. Mesure du col (waist) du faisceau fondamental	162
4.4.2.4. Mesure des dimensions transversales du faisceau fondamental	164
4.4.2.5. Le nombre de nanocylindres dans une section transverse du faisceau	166
4.4.3. SHG des réseaux des réseaux de nanocylindres d'or	167
4.4.3.1. Introduction.....	167
4.4.3.2. Description théorique.....	171
4.4.3.3. Les structures à faible contraste d'indice.....	172
4.4.3.4. La géométrie et les paramètres de la diffusion SHG	173
4.4.3.5. Cas des milieux non centrosymétriques.....	175
4.4.3.5.1. Les facteurs de forme non linéaires	175
4.4.3.5.2. Le tenseur de susceptibilité effective non linéaire	177
4.4.3.5.3. La diffusion SHG en transmission	179
4.4.3.6. Calcul du champ et de l'intensité SHG.....	180
4.4.3.7. Intensité SHG résolue en polarisation en transmission.....	180
4.4.3.8. Intensité SHG résolue en polarisation hors axe optique	188
4.4.3.9. Effet de l'organisation sur la réponse SHG résolue en polarisation ...	190
4.5. Conclusion du chapitre.....	193
Conclusion générale et perspectives	197
Bibliographie.....	202
Listes des tableaux et des figures	217

Introduction générale

Les Nanosciences et les nanotechnologies sont des développements révolutionnaires récents de la science et de la technologie qui évoluent à un rythme très rapide. Elles sont apparues comme nécessaire en raison du besoin de fabriquer des matériaux avec des propriétés nouvelles et améliorées susceptibles d'affecter pratiquement tous les secteurs scientifiques : physique, chimie, biologie, santé et autres champs interdisciplinaires de l'ingénierie, à l'interface entre la recherche fondamentale et la recherche appliquée. Dans la terminologie actuelle, les particules ayant des tailles dans la gamme de 5-100 nm sont usuellement considérées comme étant des nanoparticules ou agrégats. Les nanoparticules constituent donc un ensemble d'atomes de l'ordre de quelques dizaines à plusieurs centaines de milliers d'atomes ($10^2 < N < 10^7$) [1]. Ces particules comportent ainsi un grand nombre d'atomes et les effets quantiques dus à la taille ne sont pas encore perceptibles. Au plus petites tailles, on parle souvent de clusters métalliques. Ces nanoparticules sont usuellement dispersées en matrices liquides ou solides ou peuvent être couvertes par une coquille ou être déposées sur des substrats. Généralement, ces matrices, coquilles ou substrats sont constitués d'un métal, un semi-conducteur, un diélectrique ou une combinaison de ces milieux. Les nanoparticules sont donc intermédiaires par leur taille entre les atomes et les particules micrométriques pour lesquelles le comportement est tout à fait classique, similaire au matériau massif [1]. Puisque les nanoparticules sont plus grandes que les atomes mais plus petites que le solide massif, elles exhibent un comportement intermédiaire entre celui d'un solide macroscopique et celui d'un système atomique, voire moléculaire. Trois facteurs importants sont responsables de ces différences : le rapport surface – volume élevé [2], l'effet de taille quantique pour les plus petites tailles [3] et les interactions électrodynamiques [4]. Les nanoparticules métalliques possèdent donc des propriétés optiques, électroniques, chimiques et magnétiques uniques qui sont, de façon saisissante, très différentes de celles des atomes et du solide massif. Elles possèdent, par conséquent, des propriétés d'un grand intérêt fondamental, technologique et esthétique [5]. Ainsi, elles sont très prometteuses pour de nombreuses applications technologiques, notamment dans les domaines de la photonique (nano-optique, photodétecteurs, polariseurs) [6], de la nanoélectronique (nanocomposants, capteurs solaires, nanomémoires) [7], des télécommunications (visualisation, commutation

optique) [8], de la catalyse chimique [9] et du marquage biologique [10]. Ces propriétés peuvent être modifiées et éventuellement contrôlées pour répondre à une fonction donnée.

Les propriétés optiques linéaires des nanoparticules métalliques ont été intensivement étudiées ces dernières années avec le développement des outils d'élaboration, de caractérisation et de simulation. La raison principale de l'intérêt porté à ses nanoparticules provient des propriétés optiques et électroniques particulières qu'elles présentent. Ces propriétés sont une conséquence du confinement diélectrique dans ces nanoparticules dont la taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière excitatrice. Parmi tous les métaux, ce sont essentiellement les nanoparticules constituées de métaux nobles, l'or et l'argent en particulier, qui ont été les plus examinées en raison de leurs propriétés optiques dans la région visible du spectre électromagnétique : la résonance de plasmon de surface. Cette résonance résulte de l'excitation collective des électrons libres de la bande de conduction. Cette résonance dépend de la taille et de la forme des nanoparticules ainsi que de l'environnement dans lequel elles baignent. Les nanostructures élaborés à partir de ces métaux cherchent à faire usage de ces excitations de résonance de plasmon et ont ouvert la voie au domaine de la plasmonique. Cette propriété a été observée et étudiée au début dans les solutions colloïdales. Cependant, elle n'est pas spécifique à ces solutions, mais est valable dès lors que des nanoparticules de métaux noble sont dispersées au sein d'une matrice diélectrique (liquide ou solide), telles que celles sur lesquelles porte ce travail, formant ainsi un milieu qualifié de nanocomposite.

La caractérisation de la réponse optique de nanoparticules métalliques ne se limite pas seulement à celle des particules individuelles ou dispersées aléatoirement dans une matrice diélectrique, mais également aux structures ordonnées de nanoparticules. Bien que principalement réservées pour l'instant à des géométries planes, les structures d'agrégats ordonnées obtenues par des méthodes physiques constituent un potentiel intéressant pour l'optique. En effet, le contrôle de la répartition spatiale des particules dans (ou sur) la matrice permet une analyse bien plus fine de la réponse optique. Les méthodes physiques ont l'avantage de limiter l'interaction particule-environnement à l'interface. La plus connue de ces méthodes est sans doute la nanolithographie [11], mais d'autres techniques ont été développées en parallèle [12]. Dans ce procédé d'élaboration, les paramètres structuraux des nanoparticules comme le volume, la forme, l'espacement, l'orientation ou encore la composition peuvent être contrôlés. L'inconvénient majeur de cette méthode réside en général dans le domaine de tailles minimales accessibles, puisque elle ne permet pas d'obtenir des nanoparticules de dimension inférieure à la dizaine de nanomètres. Cependant, cette limite ne

cesse de reculer d'année en année. Il est aussi très difficile de produire, avec cette technique, des structures géométriques parfaites, particulièrement lorsque les dimensions des particules ne sont plus que de quelques dizaines de nanomètres. Des défauts altèrent la forme des nanoparticules et, par conséquent, influence leur réponse optique.

De nombreuses méthodes ont été développées et utilisées pour étudier propriétés optiques des nanoparticules comme par exemple la spectroscopie d'extinction. La plupart de ces techniques sondent des propriétés de volume. Des techniques sensibles aux surfaces et interfaces sont plus rares. Les techniques optiques non linéaires du second ordre apparaissent alors comme un outil efficace pour étudier les propriétés de surface des nanoparticules métalliques, puisqu'à l'échelle du nanomètre, la surface est une région privilégiée. Ces techniques ont depuis longtemps été utilisées pour sonder les phénomènes de surface de nombreux systèmes macroscopiques dont le volume possède un centre d'inversion. En effet, dans l'approximation dipolaire électrique, la génération de second harmonique (acronyme anglais SHG pour *Second Harmonic Generation*), processus physique par lequel deux photons à la fréquence fondamentale sont convertis en un photon à la fréquence harmonique, est interdit dans le volume de tels milieux. Seule la surface, où cette symétrie d'inversion est brisée, est le siège du processus de doublage. C'est pourquoi cette technique a été utilisée pour sonder l'interface entre deux milieux centrosymétriques, comme les interfaces liquide/liquide, aire/liquide ou liquide/solide.

Pour les petites nanoparticules métalliques de structure électronique (volume) et de forme centrosymétrique, le doublage de fréquence est impossible dans l'approximation dipolaire électrique. Pour les nanoparticules métalliques de taille fini, plus grande mais non négligeable devant la longueur d'onde, ce processus est autorisé et provient des variations spatiales à travers les termes du développement multipolaire des champs électromagnétiques. Cependant, les études expérimentales existantes montrent qu'il est possible de mesurer un signal SHG non nul pour des nanoparticules d'or de l'ordre de la dizaine de nanomètres. L'explication généralement avancée est d'une part à l'exaltation du signal SHG par la résonance de plasmon des nanoparticules, et d'autre part la manifestation des variations spatiales des champs électromagnétiques. Toutefois, la combinaison de ces deux arguments comme seule explication de l'origine d'un signal SHG n'est pas compatible avec certaines observations expérimentales. En effet, le signal SHG peut provenir aussi et essentiellement d'une déviation de la forme géométrique centrosymétrique parfaite (brisure de la centrosymétrie).

Cette thèse s'inscrit dans le domaine de recherche de l'optique des métaux. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'étude des phénomènes d'interaction entre la lumière et des nanoparticules métalliques dont la taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente. Le principe consiste à mettre à profit la capacité des nanoparticules métalliques à diffuser la lumière d'une manière inélastique pour obtenir, par le biais des techniques de mesure, des informations ayant trait aux caractéristiques morphologiques (taille, forme) de ces nanoparticules. L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés optiques linéaires et non linéaires des réseaux de nanocylindres métalliques d'or, élaborés par lithographie électronique, en utilisant les techniques de la spectroscopie UV-visible et de la génération de second harmonique. Le but est d'une part, la détermination de l'origine et la nature incohérente ou pas de la réponse SHG et d'autre part, l'étude de l'influence de la taille, la polarisation du champ incident et l'arrangement géométrique des nanocylindres sur les réponses optiques linéaire et non linéaire.

Dans le chapitre 1, nous rappellerons les résultats théoriques concernant les propriétés optiques des systèmes métalliques confinés. Nous insisterons particulièrement sur l'origine et les propriétés remarquables de la résonance de plasmon de surface et de sa dépendance avec la taille et la forme des nanoparticules. En vue d'interpréter les résultats expérimentaux présentés par la suite, nous rappellerons les bases du formalisme pour le calcul des différentes sections efficaces d'interaction des nanoparticules avec la lumière (extinction, diffusion, absorption) dans le cadre de l'approximation dipolaire et de la théorie exacte de Mie pour les particules sphériques homogènes. Des extensions de la théorie de Mie à d'autres formes de nanoparticules comme l'ellipsoïde et le cylindre seront présentées. Nous terminerons ce chapitre par la présentation des modèles théoriques pour l'étude des propriétés optiques linéaires des assemblées des nanoparticules. Nous avons mis l'accent sur le modèle dipôle discret (ou des dipôles couplés) qui constituera le cadre théorique de l'étude de la réponse optique linéaire des réseaux de nanocylindres.

Dans le deuxième chapitre, nous introduirons les bases théoriques de l'optique non linéaires comme la fonction réponse optique non linéaire ou polarisation non linéaire, le tenseur de susceptibilité non linéaire, la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu non linéaire et les faisceaux gaussiens. Une revue des différents développements expérimentaux et théoriques sur la génération de second harmonique dans les nanoparticules ou, en d'autres termes, la diffusion non linéaire d'ordre deux par les nanoparticules sera présentée. Nous aborderons essentiellement l'origine, la nature cohérente ou incohérente de la réponse de second harmonique ainsi que sa dépendance angulaire.

Le troisième chapitre sera entièrement consacré à la description des techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation de nos échantillons. Après avoir, décrit la technique de la lithographie électronique, utilisée pour élaborer nos échantillons, nous présenterons le principe et le montage expérimental de chaque mesure optique. Dans le cadre de ce travail, on utilisera trois techniques de caractérisation : la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie UV-visible et la SHG. Nous réaliserons particulièrement trois types de mesures SHG : monochromaticité, SHG-scan et SHG résolue en polarisation.

Dans le quatrième chapitre, nous exposerons et analyserons les résultats des différentes mesures optiques linéaires et non linéaires dans le cadre de modèles théoriques. Des ajustements avec les résultats expérimentaux seront réalisés. Nous terminerons ce travail par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre 1

Propriétés optiques linéaires des nanoparticules métalliques

1.1 Introduction

Les solutions aqueuses de nanoparticules de métaux nobles, à savoir, le cuivre, l'argent et l'or, prennent une couleur caractéristique sous irradiation lumineuse. Ce phénomène a suscité l'attention des chercheurs depuis longtemps.

Ces couleurs intéressantes observées dans des solutions d'or ont mené à une étude détaillée de leurs propriétés optiques, dans un effort de corréler leur comportement dans différentes conditions microenvironnementales. La recherche systématique physique sur des nanoparticules d'or a cependant débuté avec Michael Faraday et la première synthèse chimique contrôlée de nanoparticules [13]. Un échantillon d'or colloïdal préparé par Michael Faraday est toujours exposé à l'Institut Royal à Londres. Cet échantillon possède une couleur rouge rubis typique qu'il a étudiée par les propriétés optiques des couches minces obtenues à partir des solutions colloïdales sèches. Il a notamment observé des changements de couleur réversibles (de bleuâtre pourpre au vert) des films en exerçant une compression mécanique. Le terme « colloïde » (du français colle) a été inventé sous peu par la suite par Graham, en 1861. Bien que les contributions les plus connues de Faraday aient été dans l'électromagnétisme, il a, par ces travaux, posé le problème des propriétés optiques de petites particules de taille nanométrique. Cette référence est ainsi un exposé détaillé des expériences réalisées sur des films minces de métal, sous forme d'aérosols, d'hydrosols et de gels principalement constitués d'or ou d'argent, de platine, de cuivre, d'étain, de fer, de zinc, de palladium, d'aluminium, de rhodium, d'iridium, de mercure ou d'arsenic. Le but de Faraday, en explorant les propriétés optiques de ces solutions colloïdales, fut d'explorer l'interaction entre la lumière et la matière. Pour expliquer ses résultats, Faraday suppose que la solution colloïdale est formée de petites particules dont la taille est petite comparée à la longueur d'onde de la lumière incidente. Cette idée lui est apparue car les échantillons préparés

contenaient des particules beaucoup plus petites que la longueur d'onde et parce que les phénomènes connus semblaient tous indiquer que seule une variation de la taille de ces particules provoquait le changement de leur couleur. En dépit de ces travaux de Faraday, la morphologie des particules joue un grand rôle dans la couleur observée. C'est finalement en 1908 que Gustav Mie a réussi à correctement rendre compte de la couleur rouge des nanoparticules d'or en solution [14] en résolvant les équations de Maxwell. Il faut toutefois rappeler que Lord Rayleigh avait résolu auparavant le problème pour une sphère excessivement plus petite que la longueur d'onde de la lumière. Mie a ainsi proposé une solution au problème pour une sphère de taille quelconque [15].

L'or massif a une couleur jaune familière associée au spectre visible de réflexion de la lumière. Lorsqu'on divise l'or massif en petites particules nanométriques, le rapport du rayon à la longueur d'onde augmente considérablement. Quand ces particules deviennent plus petites que la longueur d'onde, l'approximation de Rayleigh est utilisée. C'est l'approximation quasi-statique sans aucun effet retardé. Le modèle mathématique dans ce cas devient simple. Mie a cependant démontré que l'excitation collective des électrons de conduction, appelée plasmon, est présente même lorsque le rayon n'est plus négligeable comparé à la longueur d'onde de la lumière incidente. Dans ce cas, les effets retardés doivent être inclus pour obtenir un résultat correct. Quand les particules d'or sont assez petites, leur couleur est rouge rubis, en raison de leur absorption forte de la lumière verte à environ 520 nm. Cette longueur d'onde correspond à la longueur d'onde de résonance de l'excitation du plasmon dans une telle particule, appelée encore Résonance de Plasmon de Surface RPS (acronyme anglais SPR pour Surface Plasmon Resonance). En fait, beaucoup d'autres métaux exhibent cette résonance spectralement assez bien localisée. En général, la fréquence de résonance ne se situe pas dans la gamme visible du spectre, plutôt dans le domaine ultraviolet proche, dans un domaine où les transitions entre bande de valence et bande de conduction sont aussi présentes.

Cette bande d'extinction trouve son origine physique dans l'oscillation collective des électrons de la bande de conduction induite par un champ électromagnétique incident. Dans un film métallique mince, le champ électromagnétique incident excite une onde de surface pouvant se propager le long de l'interface entre le film métallique conducteur et le milieu adjacent diélectrique [16]. Cette onde de surface s'atténue exponentiellement dans le volume du métal sur une profondeur de l'ordre du nanomètre. Quand les dimensions du matériau métallique conducteur sont réduites à des tailles nanométriques, l'excitation ne peut se propager et on considère le plasmon de surface comme localisé. Les effets des frontières extérieures (surfaces, interfaces et donc milieux adjacents) deviennent très importants. Pour

cette raison, les propriétés optiques de petites nanoparticules métalliques sont fortement affectées par les propriétés de surface des nanoparticules. Pour beaucoup de métaux comme Pb, In, Hg, Sn et Cd, la fréquence de plasmon se situe dans la partie UV du spectre et leurs nanoparticules correspondantes ne manifestent pas les effets de couleurs prononcés comme pour l'or ou l'argent. Ces nanoparticules s'oxydent aussi rapidement rendant les expériences de plasmon de surface en milieu ambiant difficiles. Il faut le plus souvent dans ce cas aller vers des conditions d'environnement sous vide. Par contre, les métaux nobles sont des candidats très particuliers combinant plusieurs propriétés. D'abord, ils sont des métaux précieux depuis les origines historiques en raison de leur très grande stabilité en regard de l'oxydation. Comme à l'état massif, Ils forment également des nanoparticules très stables chimiquement à l'air libre. En second lieu, les transitions interbandes de type nd vers $ns-np$ se situent dans la partie visible du spectre. Troisièmement, à la fréquence de résonance de plasmon de surface, la partie imaginaire de la constante diélectrique métallique, associée à celle des nanoparticules métalliques en l'absence d'effets quantiques, est relativement petite permettant ainsi des exaltations du champ proche importantes. L'excitation des résonances de plasmon de surface est donc très intéressante. Les expériences sont donc généralement effectuées pour des nanoparticules de Cuivre, d'Argent ou d'Or ou une combinaison de ces métaux. La fréquence de la résonance de plasmon de surface dépend alors fortement de la taille, de la forme, des interactions interparticulaires, des propriétés diélectriques et de l'environnement local des nanoparticules [17]. La fréquence de plasma pour un système d'électrons de conduction est déterminée par quatre facteurs : la densité et la masse effective des électrons, la forme et la taille de la distribution de charge. Dans le vide, la fréquence de résonance est directement liée à cette fréquence de plasma tenant compte de la forme sphérique des particules. Toutefois, les études portant sur les propriétés optiques d'un système de nanoparticules métalliques nécessitent aussi de prendre en considération les paramètres suivants : la présence d'un substrat ou d'une couche stabilisante formée de ligands chimiques et les interactions électromagnétiques entre les particules. Aux fractions volumiques suffisamment faibles, inférieures à quelques pourcents, elles sont généralement assez faibles pour influencer les propriétés optiques des particules. Ce n'est plus le cas aux fractions volumiques plus importantes [18].

Au cours des trois dernières décennies, les propriétés optiques des petites nanoparticules métalliques, et particulièrement les nanoparticules d'or, ont fait l'objet d'un grand nombre d'études en fonction de leur taille en combinaison avec des simulations. Les méthodes de préparation ont été aussi très largement étudiées car elles diffèrent souvent par la

couche organique stabilisante finale [14]. Ces propriétés sont en particulier critiques pour le développement technologique de matériaux et dispositifs dans le domaine nanométrique, avec un grand intérêt pour l'électronique et les systèmes optiques intégrés [19]. Le confinement et la quantification des états d'énergie des électrons de conduction dans un petit volume modifient considérablement, en effet, les propriétés optiques et électroniques des matériaux nanostructurés [20]. Quand les dimensions des nanoparticules deviennent plus petites que la longueur d'onde de la lumière excitatrice, l'excitation locale des résonances de plasmons de surface conduit à des champs électromagnétiques exaltés dans ces régions, propriété largement employée dans une large gamme d'applications telle le transport optique d'énergie [21]. Par ailleurs, le champ électromagnétique présent entre deux particules métalliques couplées est très largement exalté lors d'une excitation à la résonance de ce système, pour des conditions expérimentales optimales, ce qui confère à ce système un intérêt particulier pour des dispositifs intégrés du type nano-antennes [22].

Les propriétés intrinsèques des nanoparticules métalliques, principalement régies par leur taille, forme, composition, morphologie ou environnement peuvent être modifiée par action sur n'importe lequel de ces paramètres afin d'obtenir les propriétés désirées. Ainsi, en laissant ces particules coalescer de manière contrôlée, leur couleur peut varier du rose au bleu en passant par le violet (Figure 1.1) [23]. Les nanoparticules en coalesçant voient en effet leurs propriétés changer en raison des interactions électromagnétiques induites par la proximité. Cette évolution de leur spectre d'absorption durant l'agrégation vers la couleur bleue est provoquée par l'augmentation de l'absorption dans le domaine des grandes longueurs d'onde du spectre visible. La taille des agrégats de nanoparticules fait d'eux des candidats idéaux pour la nanotechnologie des surfaces et la fabrication des nanostructures fonctionnelles [24]. De plus, des effets optiques non linéaires ont été observés dans ces nanoparticules d'or et leurs agrégats (assemblées). Ils pourraient trouver des applications en optoélectronique par exemple [25].

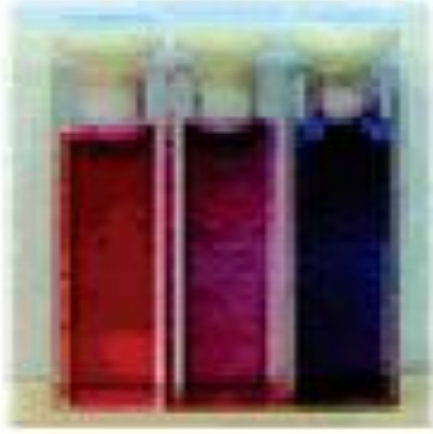


Figure 1.1 : *Changement de couleur lors de l'agrégation de nanoparticules d'or [23].*

Plusieurs techniques ont été développées pour contrôler l'assemblage des nanoparticules en agrégats [26]. En principe, les dimensions des nanoparticules, la distance entre elles et la stœchiométrie des différents constituants des nanostructures peuvent être individuellement contrôlées pour produire les solides macroscopiques désirés. L'attention est concentrée principalement sur l'assemblage des nanoparticules en assemblées macroscopiques organisés et en films minces et denses de nanoparticules. La synthèse de tels assemblages à partir de petites nanoparticules ainsi que le control de leurs caractéristiques physiques constituent cependant un grand défi. Lorsque les distances entre les nanoparticules métalliques sont petites devant leur taille et la longueur d'onde incidente, les interactions entre elles deviennent très importantes et la théorie de Mie développée pour une nanoparticule isolée ou un ensemble de nanoparticules non interagissantes ne permet plus d'expliquer correctement le spectre d'absorption optique mesuré. Des théories dites des milieux effectifs, développées initialement par Maxwell Garnett en 1904, ont été appliquées avec succès à ce problème et ont permis d'expliquer le comportement optique des assemblées de nanoparticules métalliques, toutefois pour des fractions volumiques faibles [27]. Les agrégats enrobés dans des matrices diélectriques ont ainsi des propriétés optiques correctement appréhendées par cette méthode [28]. Ces propriétés, en particulier l'exaltation des champs électriques locaux, permettent aussi des applications telles que la détection simple de molécules en utilisant la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS) [29] ou la synthèse de matériaux composites exhibant une réponse optique non linéaire significative [30]. En plus du transfert d'énergie résonnant entre les nanoparticules métalliques interagissantes, un transport d'énergie électromagnétique au-dessous de la limite de diffraction semble aussi possible [31]. L'assemblage des nanoparticules dans des structures denses, périodiques ou

non, dans des cristaux et dans des films de Langmuir-Blodgett est justement une méthode pour atteindre ces buts [32]. Les interactions particule-particule en fraction volumique élevée constituent par contre un challenge difficile [33]. Actuellement, beaucoup de travaux sont ainsi mis en oeuvre afin d'exploiter les propriétés uniques de tels matériaux, notamment pour des applications dans la circuiterie optoélectronique [34].

Dans ce chapitre, nous discuterons des propriétés optiques linéaires des nanoparticules métalliques, essentiellement de celles de l'or. En premier lieu, nous introduirons la notion de résonance de plasmon de surface localisée, qui est une conséquence des oscillations collectives des électrons de conduction sur la surface d'une nanoparticule. Nous discuterons également de l'influence de la taille sur cette résonance. En second lieu, nous présenterons les différents modèles théoriques développés pour étudier la diffusion linéaire de la lumière par une nanoparticule sphérique, en particulier le modèle dipolaire et la théorie de Mie. Des extensions de ces modèles pour d'autres formes telles que les ellipsoïdes et les cylindres seront également abordées. On terminera ce chapitre par la présentation des propriétés optiques linéaires des assemblées de nanoparticules métalliques et de quelques modèles théoriques nécessaires pour interpréter ces propriétés.

1.2 Polarisation de la matière

En optique, la polarisation joue un rôle fondamental, car elle constitue la réponse d'un milieu à un champ électromagnétique exciteur. Nous savons que les ondes électromagnétiques sont composées d'un champ électrique et d'un champ magnétique de polarisations transverses. En se plaçant à l'échelle atomique, un champ électrique extérieur déforme le nuage électronique. Les barycentres des charges de signe opposé sont déplacés, un moment dipolaire \vec{p} est donc induit par le champ extérieur. Le déplacement des deux barycentres est proportionnel aux puissances multiples du champ électrique exciteur.

La polarisation macroscopique est la moyenne vectorielle de tous les moments dipolaires contenus dans un volume V :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad (1.1)$$

La polarisation macroscopique résulte donc d'un moyennage spatial des moments dipolaires.

Lorsqu'on utilise des ondes optiques pour l'étude des matériaux, on induit donc une polarisation dans ces derniers. En d'autres termes, la lumière va transmettre son énergie sous

forme de photons (ou quanta d'énergie) aux atomes constitutifs et modifier leurs propriétés électroniques.

En présence d'un champ électrique statique, les charges liées ont uniquement un mouvement transitoire et s'éloignent légèrement de leur position d'équilibre. Sous l'action d'un champ électrique provenant d'une onde lumineuse harmonique de fréquence ω , les charges vont alors se comporter comme des dipôles oscillants.

1.3 Réponse optique linéaire

Pour des champs électriques des très faibles intensités, on peut supposer que la polarisation induite $\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)$ dépend de façon linéaire du champ électrique appliqué $\vec{E}(\vec{r}, t)$. Dans le cas général, la polarisation $\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)$, réponse du milieu au champ exciteur $\vec{E}(\vec{r}, t)$, n'est ni instantanée, ni locale. La polarisation $\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)$ dépend non seulement de $\vec{E}(\vec{r}, t)$ mais aussi des valeurs prises par ce champ \vec{E} en des points de différentes coordonnées spatiales \vec{r}' voisines de \vec{r} et à des instants différents t' tels que $t' < t$ pour des raisons de causalité. La réponse étant linéaire, cela signifie que $\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)$ est une combinaison linéaire des $\{\vec{E}(\vec{r}', t')\}$ pour toutes les valeurs de \vec{r}' et t' :

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \vec{R}^{(1)}(\vec{r}', \vec{r}, t, t') : \vec{E}(\vec{r}', t') \quad (1.2)$$

ou en termes de composantes cartésiennes, en utilisant la convention d'Einstein :

$$P_i^{(1)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' R_{ij}^{(1)}(\vec{r}', \vec{r}, t, t') E_j(\vec{r}', t') \quad (1.3)$$

où $\vec{R}^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ est, par définition, la fonction réponse du milieu. C'est un tenseur symétrique de rang 2. On l'appelle aussi tenseur diélectrique de la réponse linéaire.

L'équation (1.2) est l'expression la plus générale possible avec la seule hypothèse de linéarité et d'homogénéité. Nous pouvons aussi effectuer l'hypothèse d'invariance par translation dans le temps et dans l'espace. Le principe d'invariance temporelle signifie que la réponse d'un matériau à un champ électrique est la même à instant donné t ou après un intervalle de temps T (à un instant $t+T$). Le principe d'invariance spatiale signifie que la réponse d'un matériau à un champ électrique est la même en un point donné \vec{r} ou à une distance \vec{L} de ce point. En d'autres termes ces deux principes signifient que, quelques soient T et \vec{L} , si le champ $\vec{E}(\vec{r}, t)$ induit une polarisation $\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)$, alors le champ $\vec{E}(\vec{r} - \vec{L}, t - T)$

induit une polarisation $\vec{P}^{(1)}(\vec{r} - \vec{L}, t - T)$, c'est-à-dire, la même polarisation mais décalée dans le temps et l'espace :

$$\begin{aligned}\vec{P}^{(1)}(\vec{r} - \vec{R}, t - T) &= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \vec{R}^{(1)}(\vec{r}', \vec{r}, t', t) : \vec{E}(\vec{r}' - \vec{L}, t' - T) \\ &= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \vec{R}^{(1)}(\vec{r} + \vec{L}, \vec{r}, t' + T, t) : \vec{E}(\vec{r}', t')\end{aligned}\quad (1.4)$$

Mais on peut aussi calculer la valeur de $\vec{P}^{(1)}(\vec{r} - \vec{L}, t - T)$ en remplaçant t par $t - T$ et \vec{r} par $\vec{r} - \vec{L}$ dans l'équation (1.2):

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r} - \vec{R}, t - T) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \vec{R}(\vec{r}', \vec{r} - \vec{R}, t - T, t') : \vec{E}(\vec{r}', t') \quad (1.5)$$

Les équations (1.4) et (1.5) étant vérifiées quelque soient les fonctions $\vec{E}(\vec{r}', t')$, on déduit immédiatement la relation $\vec{R}^{(1)}(\vec{r}' + \vec{L}, \vec{r}, t, t' + T) = \vec{R}^{(1)}(\vec{r}', \vec{r} - \vec{L}, t - T, t')$ ou encore par simple changement de variable $\vec{R}^{(1)}(\vec{r}', \vec{r}, t, t') = \vec{R}^{(1)}(\vec{r}' + \vec{L}, \vec{r} + \vec{L}, t + T, t' + T)$. Enfin, en choisissant $T = -t'$ et $\vec{L} = -\vec{r}'$, on a :

$$\vec{R}^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \vec{R}^{(1)}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \quad (1.6)$$

La fonction réponse ne dépend donc que de l'intervalle de temps et d'espace entre l'excitation (\vec{r}', t') et la mesure (\vec{r}, t) . La polarisation s'exprime alors comme un produit de convolution entre la fonction réponse et le champ électrique :

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \vec{R}^{(1)}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') : \vec{E}(\vec{r}', t') \quad (1.7)$$

On termine en invoquant le principe de causalité : celui-ci implique que la polarisation en un instant t ne dépend que du champ électrique en des instants précédents. La fonction réponse est donc strictement nulle quand son argument $(t - t')$ est négatif. En posant $\tau = t - t'$, l'équation (1.7) devient donc :

$$\begin{aligned}\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) &= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_0^{\tau} d\tau \vec{R}^{(1)}(\vec{r} - \vec{r}', \tau) : \vec{E}(\vec{r}', t - \tau) \\ &= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_0^{\tau} d\tau \vec{R}^{(1)}(\vec{r}', \tau) : \vec{E}(\vec{r} - \vec{r}', t - \tau)\end{aligned}\quad (1.8)$$

La convolution dans le temps tient compte du fait que la réponse d'un milieu à un champ électrique exciteur n'est, généralement, pas instantanée et subsistera un certain intervalle de temps après cette excitation. Du fait que le temps est unidirectionnel, la causalité

existe dans les processus physiques. Une excitation peut avoir des effets sur les propriétés d'un milieu après son application mais jamais avant. Par conséquent, la borne supérieure dans l'intégrale (1.8) par rapport au temps est τ et non pas l'infini. Par contre, la convolution dans l'espace prend en compte la non localité spatiale de la réponse du milieu. L'application de l'excitation en un certain point \vec{r} du milieu peut entraîner des changements de ces propriétés en un autre point \vec{r}' . Par exemple, les propriétés des semi-conducteurs en un point donné peuvent être affectées par l'application d'une excitation optique ou électrique en un autre point via la diffusion des porteurs de charges. Du fait que l'espace n'est pas unidirectionnel, il n'existe pas de causalité spatiale. L'intégrale par rapport à la position, dans le produit de convolution (1.8), s'effectue donc sur tout l'espace. La non instantanéité temporelle de la réponse optique d'un milieu entraîne la dispersion en fréquence de ces propriétés optiques. Par contre, la non localité spatiale entraîne une dispersion en vecteur d'onde de ces propriétés.

En plus de la dépendance spatio-temporelle à travers la relation de convolution avec le champ électrique, $\vec{R}^{(i)}(\vec{r} - \vec{r}', t - t')$ peut être aussi une fonction du temps et de l'espace indépendamment du champ optique exciteur à travers les inhomogénéités spatiales et temporelles dans le milieu. Les inhomogénéités spatiales existent dans toutes les structures optiques comme les guides d'onde optique, où l'indice de réfraction est une fonction de l'espace. Les inhomogénéités temporelles se manifestent lorsque les propriétés optiques d'un milieu varient avec le temps. Par exemple, lors de la modulation du champ électrique par un champ électrique de basses fréquences ou par une onde acoustique. Néanmoins, ces inhomogénéités sont négligeables dans notre cas. En effet, Les matériaux nanocomposites que nous avons étudié dans le cadre de ce travail sont hétérogènes à une échelle très petite par rapport à la longueur d'onde.

L'expression de la polarisation (équation (1.8)) faisant intervenir un produit de convolution, il est naturel de passer dans l'espace de Fourier (ω, \vec{k}) . Cette démarche constitue une alternative à la description spatio-temporelle (\vec{r}, t) et qui est, généralement, la plus utilisée et la mieux adaptée.

Le champ électrique s'écrit alors sous la forme :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \vec{E}(\vec{k}, \omega) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (1.9)$$

avec :

$$\vec{E}(\vec{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \vec{E}(\vec{r}, t) \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (1.10)$$

Signalons que le vecteur $\vec{E}(\vec{r}, t)$ est une quantité réelle, mais le vecteur $\vec{E}(\vec{k}, \omega)$, fonction du vecteur d'onde complexe \vec{k} et de la fréquence angulaire ω , est une quantité complexe.

Dans l'équation (1.8), donnant l'expression de la polarisation $\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)$, en remplaçant le champ $\vec{E}(\vec{r} - \vec{r}', t - \tau)$ par une expression en utilisant l'intégrale de Fourier correspondante (équation (1.9)), nous obtenons la relation suivante :

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_0^t d\tau \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \vec{R}^{(1)}(\vec{r}', \tau) : \vec{E}(\vec{k}, \omega) \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r}' - \omega\tau)] \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (1.11)$$

qui peut se mettre aussi sous la forme :

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{\chi}^{(1)}(\vec{k}, \omega) : \vec{E}(\vec{k}, \omega) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (1.12)$$

avec :

$$\tilde{\chi}^{(1)}(\vec{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_0^t d\tau \vec{R}^{(1)}(\vec{r}', \tau) \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r}' - \omega\tau)] \quad (1.13)$$

La quantité $\tilde{\chi}^{(1)}(\vec{k}, \omega)$ est la susceptibilité linéaire du matériau. C'est un tenseur symétrique d'ordre 2 dont les éléments sont en général des nombres complexes. Il est clair que $\tilde{\chi}^{(1)}(\vec{k}, \omega)$ est la transformée de Fourier de $\vec{R}^{(1)}(\vec{r}', \tau)$. La fonction réponse $\vec{R}^{(1)}(\vec{r}', \tau)$ étant une quantité réelle, le tenseur complexe $\tilde{\chi}^{(1)}(\vec{k}, \omega)$ doit vérifier la condition suivante :

$$[\tilde{\chi}^{(1)}(\vec{k}, \omega)]^* = \tilde{\chi}^{(1)}(-\vec{k}, -\omega) \quad (1.14)$$

De la même manière que le champ $\vec{E}(\vec{r}, t)$ s'exprime en fonction de $\vec{E}(\vec{k}, \omega)$, la polarisation peut s'écrire aussi en fonction de sa transformée de Fourier de la manière suivante :

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \vec{P}(\vec{k}, \omega) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (1.15)$$

La comparaison des relations (1.12) et (1.15) nous donne l'expression de $\vec{P}^{(1)}(\vec{k}, \omega)$ en fonction de la transformée de Fourier du champ et de la susceptibilité linéaire :

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon_0 \tilde{\chi}^{(1)}(\vec{k}, \omega) : \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (1.16)$$

En terme de composantes cartésiennes et en utilisant la notation d'Einstein, la polarisation s'écrit sous la forme suivante :

$$P_i^{(1)}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)}(\vec{k}, \omega) E_j(\vec{k}, \omega) \quad (1.17)$$

A partir de la susceptibilité linéaire $\tilde{\chi}^{(1)}$, on définit aussi la constante diélectrique $\tilde{\varepsilon} = I_3 + \tilde{\chi}^{(1)}$ et l'indice de réfraction linéaire $[\tilde{n}]^2 = \tilde{\varepsilon} = I + \tilde{\chi}^{(1)}$ du milieu. Ces trois quantités sont équivalentes pour décrire les propriétés optiques linéaires d'un milieu.

Généralement, la non localité spatiale est négligée et on admet que la polarisation en un point ne dépend que du champ en ce point. Ainsi, la réponse non linéaire n'a de valeur appréciable que dans l'entourage immédiat de \vec{r} ($\vec{r}' = \vec{r}$). Si l'on tien compte de cette approximation, la polarisation linéaire, donnée par l'équation (1.16), s'écrit :

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, \omega) = \varepsilon_0 \tilde{\chi}^{(1)}(\vec{r}, \omega) : \vec{E}(\vec{r}, \omega) \quad (1.18)$$

1.4 Effet de taille finie dans les nanoparticules métalliques

Comme on l'a déjà mentionné, l'intérêt pour les nanoparticules métalliques a considérablement augmenté récemment en raison de la possibilité de synthèse de matériaux originaux avec des propriétés nouvelles. Ces propriétés font appel le plus souvent au nombre important d'atomes de surface par rapport aux atomes de volume. Ce rapport dépend de la taille. Il y a toutefois deux effets de taille différents : les effets de taille intrinsèques et les effets de taille extrinsèques.

Les effets intrinsèques de taille concernent les changements spécifiques dans les propriétés de volume et de surface des matériaux. Expérimentalement, ils dépendent des propriétés électroniques et structurales, à savoir le potentiel d'ionisation, l'énergie de liaison, la réactivité chimique, la structure cristallographique ou la température de fusion. Plus la taille de la particule devient grande et plus l'espacement entre les niveaux d'énergie diminue de sorte qu'ils finissent par fusionner et construire une bande quasi-continue caractéristique du solide massif. Cette situation est représentée sur la Figure 1.2. Les spectres dus à la discrétisation (quantification) des niveaux d'énergie des électrons correspondent au régime connus sous le nom d'effet quantique de taille. Les fonctions optiques sont dépendantes de cette taille. Toutefois, pour les tailles suffisamment grandes, la théorie de l'électrodynamique classique peut être appliquée en utilisant les constantes optiques du solide massif.

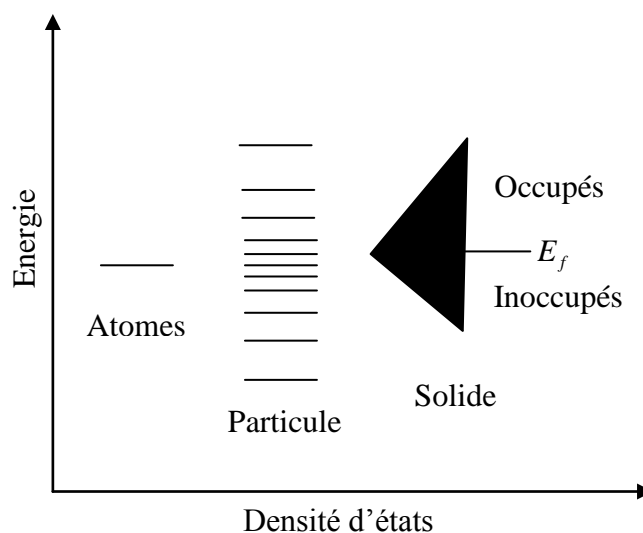


Figure 1.2 : Schéma simplifié du Changement des niveaux d'énergie avec la taille : passage des niveaux d'énergie discrets d'un atome au continuum d'état formant une bande d'un solide en passant par l'état intermédiaire des nanoparticules métalliques.

1.5 Oscillation de plasmon de surface dans les nanoparticules métalliques

Sur la Figure 1.3 est donnée une présentation schématique d'une oscillation plasmon de surface (a) propagative et (b) localisée. Pour une nanoparticule métallique et sphérique encapsulée dans une matrice diélectrique transparente (électrons liés), le champ électrique d'une onde incidente induit une force qui va s'exercer sur les électrons, en particulier les électrons libres de la bande de conduction, les noyaux ioniques étant beaucoup plus lourds. Les charges positives dans les nanoparticules sont donc supposées immobiles et les électrons de conduction se meuvent librement sous l'influence du champ incident dans un milieu contenant notamment les électrons liés. Puisque la carcasse ionique est supposée fixe, le débordement du nuage électronique dans le diélectrique neutre conduit à une densité de charge négative alors que le côté opposé, en l'absence du nuage électronique, induit une densité de charge positive. L'interaction entre le réseau ionique chargé positivement et cette densité de charge surfacique se traduit par une force de rappel (confinement spatial, c'est-à-dire, limitation de l'étendue spatiale).

Par conséquent, le déplacement des charges négatives par rapport aux charges positives induit une différence de charge nette à la surface de la nanoparticule dont le centre de masse oscille à la fréquence du champ électromagnétique incident autour de sa position d'équilibre. Une oscillation dipolaire (dans l'approximation des particules suffisamment

petites) des électrons est ainsi créée. Ce système d'électrons libres, oscillant de manière collective sous l'excitation du champ incident et plongés dans un milieu formé par la carcasse ionique et les électrons liés, constitue un plasmon de surface. En oscillant, la densité surfacique de charge rayonne un champ dipolaire électrique qui est maximale à une fréquence dite de résonance Ω_R , qui correspond à une énergie photonique $E_R = \hbar\Omega_R$. Au voisinage de cette énergie, le confinement diélectrique conduit à une exaltation dans les spectres d'absorption et de diffusion d'une nanoparticule métallique.

L'oscillation collective des électrons de conduction est également appelée « plasmon de surface localisé » pour la différencier des plasmons de surface propagatifs. En effet, les plasmons peuvent être excités également dans le volume et en surface d'un métal massif ou d'un film mince. On distingue quatre familles de plasmons, en fonction de la dimension du confinement spatial des électrons de conduction dans le métal :

- Les plasmons de volume dans les matériaux massifs (pas de confinement spatial).
- Les plasmons de surface à l'interface entre un métal et un matériau diélectrique (confinement 2 D).
- Les plasmons guidés le long d'un film métallique de section nanométrique (confinement 1 D).
- Les plasmons de surface localisés dans les nanoparticules métalliques (confinement 0 D).

Ces plasmons jouent un rôle majeur dans les propriétés optiques des métaux. Une onde électromagnétique de fréquence inférieure à la fréquence plasma est réfléchiée, car le champ incident est écrané par les électrons du métal. Une onde de fréquence supérieure à la fréquence plasma est transmise, car les électrons ne répondent pas rapidement pour pouvoir écraner l'onde.

Les règles de conservation et les propriétés transverses des ondes planes contraignent cependant fortement l'excitation des plasmons propagatifs. Cependant, dans les nanoparticules, ces règles de conservation sont relaxées et les plasmons de surface peuvent être excités par la lumière ordinaire.

Dans les nanoparticules, la densité de charge varie partout dans le volume [22]. En fonction de la taille et donc des effets retardés, les résonances multipolaires peuvent aussi être excitées. La principale différence entre les plasmons multipolaires et les plasmons dipolaires réside dans la distribution de charge. Leur fréquence de résonance est aussi différente. Dans tous les cas, la surface joue un rôle très important pour les caractéristiques de la résonance de plasmon de surface.

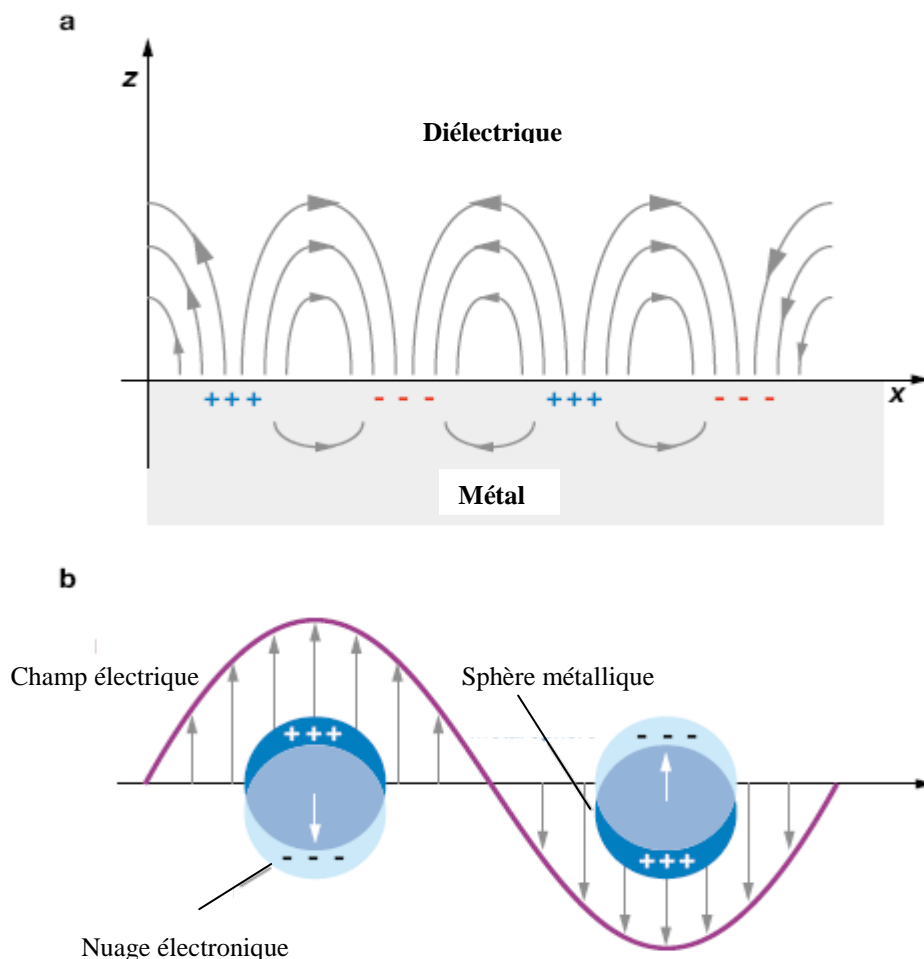


Figure 1.3 : Schéma de principe de l'excitation (a) d'un plasmon de surface propagatif dans un film mince et (b) d'un plasmon de surface localisé dans une nanoparticule métallique, dans l'approximation quasi-statique.

1.6 Diffusion d'une onde électromagnétique par une nanoparticule métallique

Lorsqu'une particule est illuminée par une onde électromagnétique, deux principaux phénomènes physiques se produisent (Figure 1.4). Le premier est la diffusion. Lorsqu'une particule est illuminée par un champ électromagnétique, les charges électriques présentes dans l'obstacle, oscillent sous l'action du champ électrique incident. Chaque charge déplacée réémet à son tour un champ électromagnétique dans toutes les directions. Le champ diffusé par la particule correspond à la superposition du champ incident et des champs réémis par toutes les charges de l'obstacle. Le deuxième phénomène, appelé absorption, provient du fait qu'une partie de l'énergie électromagnétique incidente sera convertie sous une autre forme (sous forme d'énergie thermique principalement) par les différentes charges en mouvement.

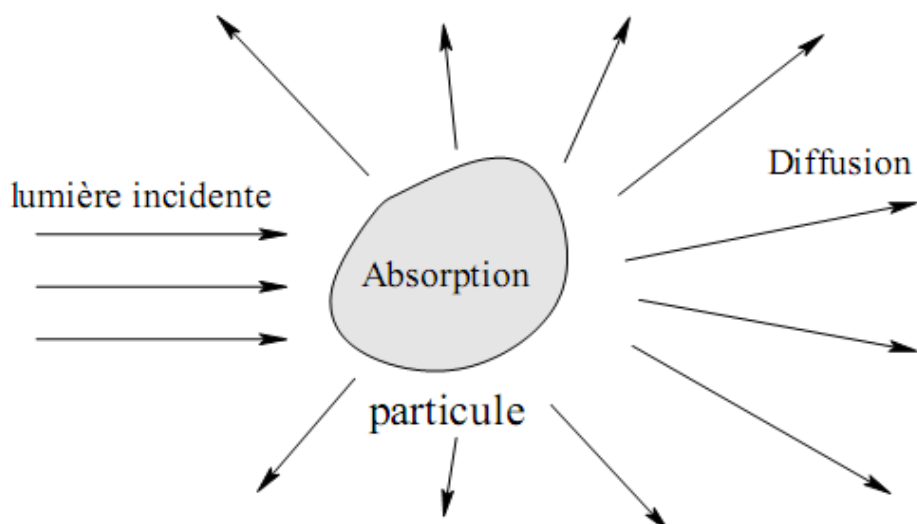


Figure 1.4 : *Processus d'absorption et de diffusion par une nanoparticule de forme arbitraire d'une onde incidente.*

La forme, la composition chimique et la taille de la particule vont donc jouer un rôle très important. Quand une particule est illuminée par une lumière incidente, la distribution angulaire de la lumière diffusée, ainsi que l'absorption, dépendent de la nature même de la particule. Le nombre de possibilités à étudier est donc pratiquement infini et la résolution des équations de Maxwell n'est possible que pour certains cas particuliers. L'étude de l'interaction lumière-particule est classiquement séparée en trois régimes en fonction de la taille de la particule par rapport à la longueur d'onde incidente : macroscopique, mésoscopique et microscopique ou nanoscopique.

L'optique des systèmes macroscopiques est un régime où la longueur d'onde de la lumière incidente λ est beaucoup plus courte que la dimension d des objets diffuseurs. Citons comme exemple, l'interaction de la lumière avec une lentille d'un microscope. Les principaux phénomènes sont la réflexion et la réfraction qui sont particulièrement bien décrits par l'optique géométrique. Le phénomène de diffraction est décrit par la théorie de Kirchhoff dans laquelle la notion d'onde lumineuse apparaît explicitement.

L'optique des systèmes microscopiques (nanoscopiques également) s'intéresse aux interactions de la lumière avec des objets dont la taille est beaucoup plus petite que la longueur d'onde du champ incident ($\lambda \gg d$). L'approximation non retardée est valable à ces échelles. Elle consiste à considérer la vitesse de la lumière c comme infinie ($c \rightarrow \infty$), ce qui revient à considérer le champ électrique incident comme constant dans tout le volume de la particule. Appliquer cette approximation revient également à négliger les effets magnétiques.

L'interaction peut être alors décrite par l'électrostatique plutôt que par les lois de l'électromagnétisme. On parle alors de "régime non retardé" ou "d'approximation électrostatique ou quasi-statique". Dans ce cas, les équations de Maxwell sont grandement simplifiées et autorisent une résolution analytique dans de nombreux problèmes d'intérêt pratique. Les constantes diélectriques de la particule ε et du milieu environnant ε_m sont utilisées d'une manière semblable à celles des théories électrostatiques. Comme on l'a déjà signalé, Rayleigh fut le premier à énoncer ce type de résultat. Il permet notamment d'expliquer la couleur bleue du ciel qui provient de la diffusion de la lumière visible par les petites particules et molécules qui composent l'atmosphère.

Lorsque les objets diffuseurs sont de tailles comparables à la longueur d'onde, on parle du régime mésoscopique. Pour le domaine des longueurs d'onde visibles, cela signifie que les particules interagissant avec la lumière ont une taille comprise entre 100 nm et 1 μm . Quand la taille des nanoparticules augmente, les effets retardés du champ électromagnétique incident mènent à une polarisation non homogène à travers la particule. On peut observer alors des distributions de charge multipolaires (quadrupolaire, octupolaire, etc...). Ces oscillations d'ordre supérieur ont en particulier des comportements différents par rapport à l'excitation dipolaire, notamment pour le diagramme angulaire de l'onde diffusée [2]. Hormis la description par une fonction diélectrique, aucune approximation des équations de Maxwell n'est satisfaisante pour décrire de tels systèmes. Seules quelques géométries permettent la séparation de variables dans le système d'équations aux dérivées partielles issu des équations de Maxwell. Depuis une dizaine d'années, la nanophotonique, l'optique miniaturisée et les microscopes à champ proche connaissent un développement important. Une bonne connaissance des phénomènes physiques associés aux systèmes mésoscopiques et nanoscopiques y est primordiale. Une image simplifiée de l'interaction de la lumière avec les nanoparticules métalliques sphériques est présentée sur la Figure 1.5. Dans ce cas $d = 2a$, où a est le rayon de la sphère.

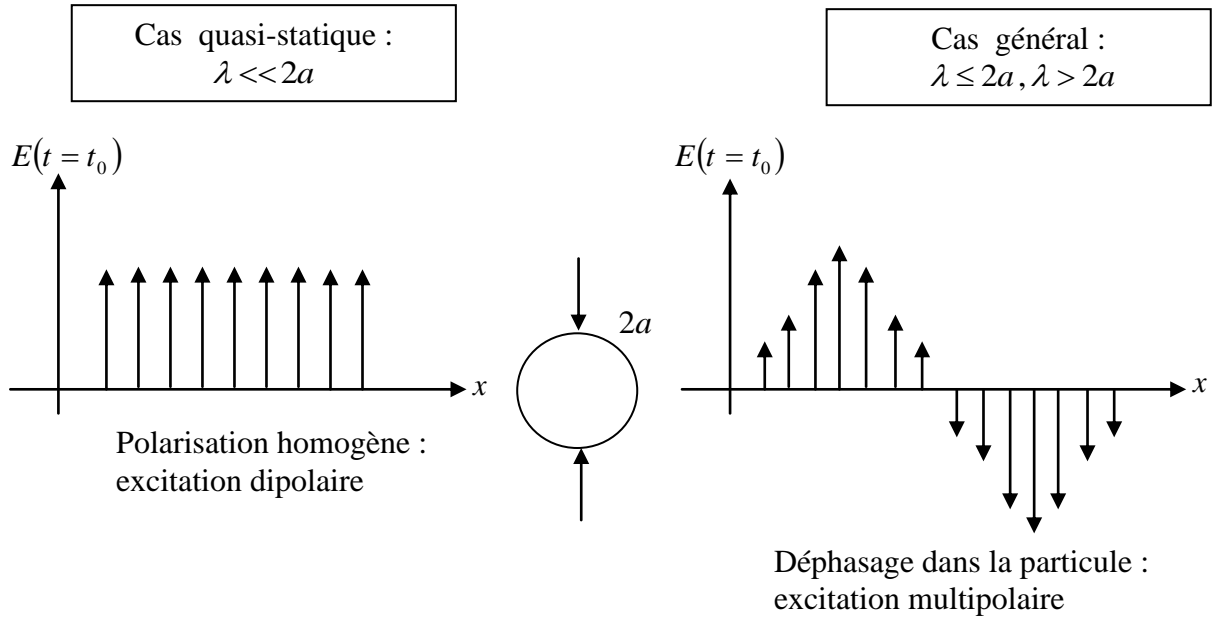


Figure 1.5 : Interaction de la lumière avec des nanoparticules décrite dans le régime quasi-statique si $\lambda \gg 2R$ et dans le cas général lorsque les déphasages de l'onde électromagnétique dans les nanoparticules sont pris en compte.

1.6.1 Equations de Maxwell

Le champ électromagnétique dans l'espace est décrit par les vecteurs champ électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et champ magnétique $\vec{H}(\vec{r}, t)$. Pour tenir compte de l'interaction avec la matière, il convient d'introduire un second couple de vecteurs $\vec{D}(\vec{r}, t)$ et $\vec{B}(\vec{r}, t)$ (déplacement électrique et induction magnétique respectivement). Ces quatre vecteurs sont reliés par les équations de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.19-a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (1.19-b)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) \quad (1.19-c)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.19-d)$$

où la densité de courant électrique $\vec{j}(\vec{r}, t)$ et la densité de charges électriques libres $\rho(\vec{r}, t)$ jouent le rôle de source du champ électromagnétique. Les densités de charges et de courant sont reliées par l'équation de continuité :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (1.20)$$

qui traduit la conservation de la charge électrique totale. Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse à des milieux matériels où il ne subsiste pas de source de charges et de courant libres ($\rho = 0, \vec{J} = \vec{0}$)

Aux équations de Maxwell s'ajoutent les relations constitutives qui caractérisent les propriétés électromagnétiques de la matière par l'intermédiaire de la permittivité diélectrique $\varepsilon(\vec{r}, t)$ et la perméabilité magnétique $\mu(\vec{r}, t)$:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) \quad (1.21)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu(\vec{r}, t) \vec{H}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) + \vec{M}(\vec{r}, t) \quad (1.22)$$

où $\vec{P}(\vec{r}, t)$ est le vecteur polarisation et $\vec{M}(\vec{r}, t)$ le vecteur aimantation, ε_0 et μ_0 sont la permittivité électrique et la perméabilité magnétique du vide respectivement.

Les équations (1.21) et (1.22) sont écrites dans la cadre de l'approximation dipolaire électrique. Ce qui signifie que le développement mathématique de la polarisation en termes multipolaires (dipolaire électrique, magnétique, quadripolaire électrique, etc...) se limitera uniquement aux moments dipolaires induits par le champ électrique excitateur dans le système étudié.

Le plus souvent, et c'est notre cas, on s'intéresse aux matériaux non magnétiques ($\vec{M}(\vec{r}, t) = \vec{0}$ et $\mu = \mu_0$). De plus, dans le domaine des fréquences optiques, la magnétisation est bien souvent faible devant la polarisation et sera donc négligée. Par conséquent, on a dans notre cas :

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (1.23)$$

Les propriétés optiques du milieu seront donc complètement déterminées par la relation entre $\vec{P}(\vec{r}, t)$ et $\vec{E}(\vec{r}, t)$. Par conséquent, les équations de Maxwell se réduisent à :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.24-a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.24-b)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.24-c)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.24-d)$$

1.6.2 Equation d'onde linéaire

En prenant le rotaionnel de l'équation (1.24-a) et remplaçant $(\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t))$ par sa valeur donnée par l'équation (1.24-b), on obtient :

$$-\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)) = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (1.25)$$

et en remplaçant $\vec{D}(\vec{r}, t)$ par sa valeur donnée l'équation (1.21), l'équation (1.25) devient :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (1.26)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide. L'équation (1.26) décrit l'évolution spatio-temporelle du champ électrique d'une onde optique. C'est une équation inhomogène (avec second membre), où son membre de droite peut être interprété comme un terme source pour l'onde optique. La variation temporelle de la polarisation dans un milieu entraîne l'évolution du champ optique. Cette équation d'onde peut prendre différentes formes selon les caractéristiques du milieu et du champ optique incident.

En optique linéaire des milieux homogènes, le terme $\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t))$ est nul, car dans ce cas l'équation de Maxwell $\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = 0$ implique que $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = 0$. C'est le cas aussi si le champ électrique est une onde plane infinie et transverse. Sous ces conditions, l'équation (1.26) s'écrit alors :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (1.27)$$

Cette expression est l'équation des ondes linéaire la plus générale, écrite dans le domaine spatio-temporelle. Pour une réponse locale dans l'espace, en utilisant les transformées des Fourier temporelles du champ électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et de la polarisation linéaire $\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)$, facilement déductibles des équations (1.9) et (1.15) respectivement, on obtient son équivalent dans le domaine de Fourier :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \left[\vec{E}(\vec{r}, \omega) + \frac{\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, \omega)}{\epsilon_0} \right] = \vec{0} \quad (1.28)$$

En utilisant l'équation (1.18) et sachant que $\vec{\varepsilon}_r(\vec{r}, \omega) = I + \vec{\chi}^{(1)}(\vec{r}, \omega)$, alors l'équation (1.28) devient :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{\omega^2}{c^2} [\vec{\varepsilon}_r] \vec{E}(\vec{r}, \omega) = \vec{0} \quad (1.29)$$

Cette équation peut s'écrire aussi sous la forme :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}) + k^2 \vec{E}(\vec{r}) = \vec{0} \quad (1.30)$$

où k le module du vecteur d'onde donné par la relation de dispersion :

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\vec{r}, \omega) \quad (1.31)$$

L'équation (1.30) est appelée « équation vectorielle de Helmholtz » [4]. On obtient évidemment une équation similaire pour le champ magnétique $\vec{H}(\vec{r}, t)$:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{H}(\vec{r}) + k^2 \vec{H}(\vec{r}) = \vec{0} \quad (1.32)$$

1.6.3 Régimes retardé et non retardé

Considérons une nanoparticule unique homogène et isotrope, de constante diélectrique $\varepsilon(\vec{r}, \omega)$, placée dans une matrice transparente de constante diélectrique ε_m . Cette nanoparticule est illuminée par une onde électromagnétique $\{\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r})e^{-i(\omega t)}, \vec{H}(\vec{r})e^{-i(\omega t)}\}$ de fréquence ω et de vecteur d'onde \vec{k} .

Les équations de Helmholtz vectorielles (1.30) et (1.32), obtenues des équations de Maxwell, forment le point de départ du traitement théorique de la diffusion des ondes électromagnétiques. Elles possèdent trois familles de solutions [35]:

$$\vec{L}_l = \vec{\nabla} \psi_l(\vec{r}) \quad , \quad \vec{M}_l(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times (\vec{c} \psi_l(\vec{r})) \quad , \quad \vec{N}_l(\vec{r}) = \frac{1}{k} \vec{\nabla} \times \vec{M}_l(\vec{r}) \quad (1.33)$$

construites à partir d'une fonction scalaire $\psi_l(\vec{r})$ qui satisfait l'équation de Helmholtz scalaire :

$$\nabla^2 \psi_l(\vec{r}) + k^2 \psi_l(\vec{r}) = 0 \quad (1.34)$$

et d'un vecteur constant de longueur unité \vec{c} . En l'absence de charge extérieures, les fonctions longitudinales \vec{L}_l n'existent que si $\varepsilon(\omega) = 0$ à la fréquence ω considérée. Dans le cas où $\varepsilon(\omega) \neq 0$, les champs électromagnétiques se construisent uniquement à partir des vecteurs propres $\vec{M}_l(\vec{r})$ et $\vec{N}_l(\vec{r})$:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \sum_l \{a_l \vec{N}_l(\vec{r}) + b_l \vec{M}_l(\vec{r})\} \quad (1.35)$$

$$\vec{H}(\vec{r}) = -\frac{ik}{\omega\mu_0\mu} \sum_l \{a_l \vec{M}_l(\vec{r}) + b_l \vec{N}_l(\vec{r})\} \quad (1.36)$$

La résolution d'un problème de diffusion par une particule en régime retardé consiste donc à résoudre l'équation de Helmholtz scalaire afin de trouver l'expression de $\psi_l(\vec{r})$ et par suite celles des champs qui doivent respecter les conditions de raccord (aux limites) de l'électromagnétisme. Le système de coordonnées dans lequel s'effectue cette résolution est choisie en fonction de la géométrie de la particule.

Dans le régime non retardé [4], on a :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) = \vec{0} \quad (1.37)$$

Le caractère irrotationnel du champ électrique est une condition nécessaire et suffisante à l'existence d'un potentiel scalaire $\Phi(\vec{r})$ dont le gradient est \vec{E} :

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} \Phi(\vec{r}) \quad (1.38)$$

Cette équation définit un potentiel à une constante près. Dans le reste de cette étude, nous prendrons $\Phi_0 = 0$. En introduisant cette définition du potentiel dans l'équation (1.37), on aboutit à l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 \Phi(\vec{r}) = 0 \quad (1.39)$$

Le problème est donc réduit à la détermination d'un potentiel scalaire $\Phi(\vec{r})$ qui vérifie en tout point de l'espace l'équation de Laplace et qui respecte des conditions de continuité du champ électrostatique sur la surface du diffuseur.

1.6.4 Extinction, diffusion et absorption

Plusieurs quantités sont nécessaires pour décrire l'interaction d'une particule de taille et de forme quelconques avec une onde incidente. Pour des champs incidents ayant une dépendance temporelle harmonique, les champs $\{\vec{E}(\vec{r}), \vec{H}(\vec{r})\}$ solutions des équations de Maxwell correspondent à la superposition des champs incidents $\{\vec{E}_i(\vec{r}), \vec{H}_i(\vec{r})\}$ et diffusés par la particule $\{\vec{E}_d(\vec{r}), \vec{H}_d(\vec{r})\}$:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_i(\vec{r}) + \vec{E}_d(\vec{r}) \quad (1.40)$$

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}_i(\vec{r}) + \vec{H}_d(\vec{r}) \quad (1.41)$$

Si nous construisons une sphère de rayon R très grand et centrée sur la particule, l'énergie qui traverse la sphère par unité de temps s'exprime par :

$$W_a = -\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{S}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.42)$$

où $\vec{S}(\vec{r})$ est la valeur moyenne temporelle du vecteur de Poynting :

$$\vec{S}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \Re[\vec{E}(\vec{r}) \times \vec{H}^*(\vec{r})] \quad (1.43)$$

Le théorème de la divergence nous permet d'exprimer W_a comme une intégrale sur la surface S délimitant le volume V de la sphère :

$$W_a = -R^2 \int_S \vec{S}(\vec{r}) \cdot \vec{n} d\Omega_n = -\frac{R^2}{2} \Re \int_S [\vec{E}(\vec{r}) \times \vec{H}^*(\vec{r})] \cdot \vec{n} d\Omega_n \quad (1.44)$$

où \vec{n} est un vecteur unité normal à l'élément d'aire $r^2 d\Omega_n$ ($d\Omega_n$: élément d'angle solide dans la direction \vec{n}). Le vecteur de Poynting $\vec{S}(\vec{r})$ s'écrit sous la forme d'une somme de trois termes :

$$\vec{S}(\vec{r}) = \vec{S}_i(\vec{r}) + \vec{S}_d(\vec{r}) + \vec{S}_{ext}(\vec{r}) \quad (1.45)$$

où

$$\vec{S}_i(\vec{r}) = \frac{1}{2} \Re[\vec{E}_i(\vec{r}) \times \vec{H}_i^*(\vec{r})] \quad (1.46)$$

$$\vec{S}_d(\vec{r}) = \frac{1}{2} \Re[\vec{E}_d(\vec{r}) \times \vec{H}_d^*(\vec{r})] \quad (1.47)$$

$$\vec{S}_{ext}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \Re[\vec{E}_i(\vec{r}) \times \vec{H}_d^*(\vec{r}) + \vec{E}_d(\vec{r}) \times \vec{H}_i^*(\vec{r})] \quad (1.48)$$

Dans ces relations, $\vec{S}_i(\vec{r})$ est le vecteur de Poynting associé à l'onde incidente, $\vec{S}_d(\vec{r})$ est le vecteur de Poynting des champs diffusés par la particule et le vecteur de Poynting $\vec{S}_{ext}(\vec{r})$ est dû à l'interaction entre les champs incidents et diffusés [35]. La conservation de l'énergie (1.45) permet d'écrire W_a sous la forme d'une somme :

$$W_a = W_i - W_d + W_{ext} \quad (1.49)$$

avec

$$W_i = -\frac{R^2}{2} \Re \int_S \vec{S}_i(\vec{r}) \cdot \vec{n} d\Omega_n \quad (1.50)$$

$$W_d = \frac{R^2}{2} \Re \int_S \vec{S}_d(\vec{r}) \cdot \vec{n} d\Omega_n \quad (1.51)$$

$$W_{ext} = -\frac{R^2}{2} \Re \int_S \vec{S}_{ext}(\vec{r}) \cdot \vec{n} d\Omega_n \quad (1.52)$$

Si le milieu entourant la particule n'est pas absorbant, $\vec{S}_i(\vec{r})$ est indépendant de la position ($\vec{S}_i(\vec{r}) = \vec{S}$) et l'intégrale (1.46) s'annule ($W_i = 0$). W_{ext} correspond alors à la somme de l'énergie absorbée W_a et de l'énergie diffusée W_d par unité de temps. L'extinction correspond donc à l'effet combiné de la diffusion et de l'absorption :

$$W_{ext} = W_i + W_d \quad (1.53)$$

Remarquons que si la particule n'est pas absorbante ($W_a = 0$), l'extinction correspond alors à la diffusion :

$$W_{ext} = W_d \quad (1.54)$$

Les sections efficaces de diffusion C_d , d'absorption C_a et d'extinction C_{ext} sont définies comme étant les énergies absorbées W_a , diffusée W_d et d'extinction W_{ext} par unité de temps rapportées à l'intensité de l'onde incidente I_0 , respectivement. Les sections efficaces ont donc pour dimension celle d'une aire et ont pour expressions :

$$C_d = \frac{W_d}{I_0} \quad (1.55)$$

$$C_a = \frac{W_a}{I_0} \quad (1.56)$$

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_0} \quad (1.57)$$

Il est clair que :

$$C_{ext} = C_a + C_d \quad (1.58)$$

1.6.5 Théorie de Mie

La solution générale du problème de la diffusion d'une sphère unique de matériau arbitraire dans le cadre de l'électrodynamique a été résolue pour la première fois par Mie en 1908 [14]. Il a résolu l'équation de Helmholtz (1.34) en coordonnées sphériques et utiliser des conditions de frontière appropriées et des développements multipolaires pour les champs électriques et magnétiques. Il a ainsi réussi à obtenir une solution analytique exacte au problème de l'interaction de la lumière avec les nanoparticules métalliques sphériques. La théorie décrit l'extinction (absorption et diffusion) d'une particule sphérique de taille

arbitraire. En réalité, il n'y a que 11 géométries pour lesquelles les équations de Maxwell et les conditions aux limites sont séparables et peuvent être résolus analytiquement. Les solutions exactes sont possibles pour un cylindre infini, un ellipsoïde, deux sphères, une sphère et un plan, un parallélépipède, une coquille sphérique, etc... [36, 37, 38, 39, 40, 41]. Cependant, la plupart des préparations colloïdales standard contiennent des particules qui sont approximativement sphériques et la plupart des méthodes optiques de caractérisation sondent un grand nombre de ces particules qui n'interagissent pas entre elles. Ceci justifie le fait qu'elles peuvent être raisonnablement bien modélisées par la théorie de Mie. Un traitement détaillé de cette théorie est donnée par Bohren et Huffmann [35]. Cependant, ce traitement est très long et nous ne reproduirons que les étapes essentielles de ce calcul.

Nous considérons la diffusion d'une onde plane incidente $(\vec{E}(\vec{H})(\vec{r}) = \vec{E}_0(\vec{H}_0)e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)})$ par une particule sphérique, homogène, isotrope et non magnétique ($\mu_r = 1$), de rayon a et de constante diélectrique ε complexe et dépendante de la fréquence, insérée dans un milieu isotrope et non absorbant de constante diélectrique ε_m réelle et indépendante de la fréquence.

Etudions dans un premier temps, les modes propres d'une sphère diélectrique. La sphère est placée à l'origine d'un système de coordonnées sphériques, voir Figure 1.6. $\varepsilon(\vec{r}, \omega)$ représente la constante diélectrique du système considéré :

$$\varepsilon(\vec{r}, \omega) = \begin{cases} \varepsilon(\omega) & \text{si } r \leq a \\ \varepsilon_m & \text{sin on} \end{cases} \quad (1.59)$$

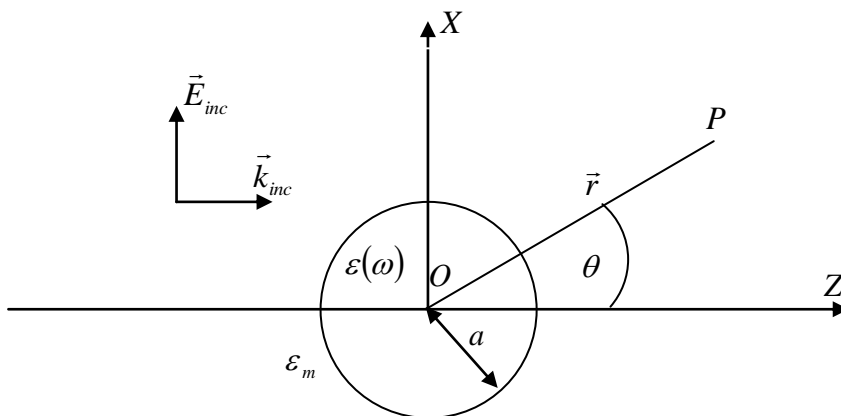


Figure 1.6 : Diffusion d'une onde incidente \vec{E}_i par une sphère de rayon a .

La solution de l'équation d'onde scalaire (1.34) exprimée en coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (1.60)$$

est bien connue :

$$\psi_l(\vec{r}) = \psi_{\sigma m}(\vec{r}) = P_n^m(\cos \theta) z_n(kr) [\cos(m\phi) \delta_{\sigma,e} + \sin(m\phi) \delta_{\sigma,o}] \quad (1.61)$$

où l'indices σ renseigne respectivement sur la parité paire e et impaire o de la solution en fonction de ϕ . Les conditions aux limites obligent les champs à être non divergents à l'origine et à l'infini ce qui impose que les $z_n(kr)$ soient des fonctions de Bessel sphérique $j_n(kr)$ si $r < a$ et des fonctions de Hankel $h_n(kr)$ si $r > a$. Les fonctions $P_n^m(x)$ sont les polynômes de Legendre associés. Les nombres principal (n) et azimutal (m) prennent les valeurs suivantes :

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (1.62.a)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \infty \quad (1.62.b)$$

Les vecteurs propres $\vec{M}_{\sigma m}$ et $\vec{N}_{\sigma m}$ sont habituellement générés à partir d'un vecteur constant \vec{c} . Dans le cas des coordonnées sphériques, ce vecteur arbitraire engendre des vecteurs $\vec{M}_{\sigma m}$ et $\vec{N}_{\sigma m}$ qui ne sont plus orthogonaux ni tangents sur toute la surface sphérique. Toutefois, si \vec{c} est remplacé par le vecteur position \vec{r} , alors les vecteurs

$$\vec{M}_{\sigma m}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times (\vec{r} \psi_{\sigma m}(\vec{r})) \quad (1.63)$$

$$\vec{N}_{\sigma m}(\vec{r}) = \frac{1}{k} \vec{\nabla} \times \vec{M}_{\sigma m}(\vec{r}) \quad (1.64)$$

générés retrouvent les propriétés souhaitées.

En coordonnées sphériques, les champs électrique et magnétique s'expriment alors sous la forme :

$$\vec{E}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \sum_{\sigma=e}^o [a_{\sigma m} \vec{N}_{\sigma m}(\vec{r}) + b_{\sigma m} \vec{M}_{\sigma m}(\vec{r})] \quad (1.65)$$

$$\vec{H}(r) = -\frac{ik}{\omega \mu_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \sum_{\sigma=e}^o [a_{\sigma m} \vec{M}_{\sigma m}(\vec{r}) + b_{\sigma m} \vec{N}_{\sigma m}(\vec{r})] \quad (1.66)$$

où $a_{\sigma m}$ et $b_{\sigma m}$ sont des coefficients à déterminer.

Afin de trouver les modes de la sphère (les coefficients $a_{\sigma m}$ et $b_{\sigma m}$), il faut appliquer les conditions de raccord des champs à l'interface de la sphère avec le milieu extérieur ($r = a$).

Le problème de la diffusion de Mie diffère de celui des modes propres par la présence d'une onde incidente de fréquence ω/c et d'amplitude E_0 . Afin d'exprimer l'onde incidente et les conditions aux limites dans le même système de coordonnées, il est nécessaire de connaître le développement d'une onde plane en fonction des vecteurs propres que nous venons de trouver. Si l'onde incidente est polarisée dans la direction X et se déplaçant dans la direction Z , la symétrie simplifie les dernières équations. Il ne reste que la contribution $m=1$, ce qui donne un développement contenant des fonctions de Bessel sphériques de 1^{ère} espèce pour la partie radiale et des fonctions de Legendre de 1^{ère} espèce pour la partie angulaire (θ):

$$\vec{E}_i(\vec{r}) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(\vec{M}_{on1}^{(1)}(\vec{r}) - i\vec{N}_{en1}^{(1)}(\vec{r}) \right) \quad (1.67)$$

et de même pour le champ magnétique incident :

$$\vec{H}_i = -\frac{k}{\omega\mu_0} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(\vec{M}_{en1}^{(1)}(\vec{r}) - i\vec{N}_{on1}^{(1)}(\vec{r}) \right) \quad (1.68)$$

Le champ total est formé de la somme des champs incidents et des champs diffusés par la sphère. La solution peut être exprimée comme une combinaison linéaire des fonctions propres puisqu'elles forment un système complet de fonctions orthogonales. Les propriétés, notamment le comportement singulier ou non à l'origine, des fonctions utilisées nécessitent d'exprimer la solution sous deux formes. Une qui représentera les champs à l'intérieur de la sphère, et l'autre qui décrira les champs à l'extérieur. Ces solutions devront donc respecter les conditions de raccord à l'interface de la sphère. Ces calculs ne présentent pas de difficulté particulière et amènent aux expressions des champs à l'intérieur de la sphère :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(-i c_n \vec{N}_{en1}^{(1)}(\vec{r}) + d_n \vec{M}_{on1}^{(1)}(\vec{r}) \right) \quad (1.69)$$

$$\vec{H}(\vec{r}) = -\frac{k}{\omega\mu_0} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i d_n \vec{N}_{on1}^{(1)}(\vec{r}) + c_n \vec{M}_{en1}^{(1)}(\vec{r}) \right) \quad (1.70)$$

Pour les champs diffusés par la sphère, nous trouvons :

$$\vec{E}_d(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i a_n \vec{N}_{p1n}^{(3)}(\vec{r}) - b_n \vec{M}_{imp1n}^{(3)}(\vec{r}) \right) \quad (1.71)$$

$$\vec{H}_d(\vec{r}) = \frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i b_n \vec{N}_{imp1n}^{(3)}(\vec{r}) + a_n M_{p1n}^{(3)}(\vec{r}) \right) \quad (1.72)$$

où nous avons posé $E_n = i^n E_0 \left(\frac{2n+1}{n(n+1)} \right)$.

Les indices supérieurs sur les harmoniques sphériques vectorielles (1) et (2) sont utilisés pour indiquer la nature des fonctions en question. Ainsi, l'indice (1) correspond aux fonctions de Bessel et l'indice (3) correspond aux fonctions de Hankel. Les termes a_n et b_n dans les équations (1.71) et (1.72) déterminent les coefficients de diffusion. Ils s'expriment comme suit :

$$a_n = \frac{m_r \psi_n(m_r x) \psi_n'(x) - \psi_n(x) \psi_n'(m_r x)}{m_r \psi_n(m_r x) \xi_n'(x) - \xi_n(x) \psi_n'(m_r x)} \quad (1.73.a)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(m_r x) \psi_n'(x) - m_r \psi_n(x) \psi_n'(m_r x)}{\psi_n(m_r x) \xi_n'(x) - m_r \xi_n(x) \psi_n'(m_r x)} \quad (1.73.b)$$

où λ est la longueur d'onde incidente, le paramètre de taille x est donné par :

$$x = \frac{2\pi a n_m}{\lambda} \quad (1.74)$$

et les fonctions $\psi_n(x) = x j_n(x)$ et $\xi_n(x) = x h_n^{(1)}(x)$ sont dites fonctions cylindriques de Ricatti-Bessel et $m_r = n_p / n_m$ est l'indice de réfraction relatif complexe, où n_p est l'indice de réfraction complexe de la particule et n_m celui de la matrice. L'indice prime indique une différentiation par rapport aux arguments dans les parenthèses. Dans ces expressions, n est l'indice de sommation des ondes partielles : $n=1$ correspond à l'oscillation dipolaire, tandis que $n=2$ est associé à l'oscillation quadrupolaire, et ainsi de suite.

Le coefficient $c_n(d_n)$ possède le même dénominateur que $b_n(a_n)$ dont les zéros correspondent aux fréquences des modes propres de la sphère. La fréquence d'un mode propre est complexe, toutefois, si la partie imaginaire est petite et si la fréquence de l'onde incidente s'approche de celle de la partie réelle d'un mode propre, il apparaît un phénomène de résonance, appelée résonance de Mie.

Dans le cas de la sphère, les expressions des différents champs conduisent aux expressions suivantes des sections efficaces :

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [\text{Re}(a_n + b_n)] \quad (1.75)$$

$$C_d = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (1.76)$$

$$C_a = \sigma_{ext} - \sigma_{dif} \quad (1.77)$$

Il est aussi souvent commode de donner les facteurs (coefficient) d'extinction, d'absorption et de diffusion (grandeurs sans dimensions) selon les relations suivantes :

$$Q_d = \frac{C_d}{\pi R_{eff}^2} \quad ; \quad Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi R_{eff}^2} \quad ; \quad Q_a = \frac{C_a}{\pi R_{eff}^2} \quad (1.78)$$

où R_{eff} est le rayon effectif de la nanoparticule. Dans le cas de la sphère, R_{eff} est le rayon de la sphère. Pour un cylindre ou un sphéroïde, il est souvent calculé en utilisant le principe d'égal volume ou bien d'égale surface.

1.6.6 Cas quasi-statique : Nanosphère

Dans le cas quasi-statique, nous pouvons considérer que le rayon de la sphère est très petit devant la longueur d'onde $x \ll 1$, mais également très petit devant cette même longueur d'onde à l'intérieur de la particule sphérique $|k_m a| \ll 1$. C'est l'approximation dite de Rayleigh. Sous ces conditions, les coefficients a_n et b_n peuvent être développés en puissance de $(k_m a)$ où $k_m = 2\pi n_m / \lambda$. Si $(k_m a)$ est assez petit pour que les termes de puissance supérieure à 5 soient négligeables, seuls les coefficients suivants sont retenus :

$$a_1 = \frac{i}{45} (\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m) (k_m a)^5 \quad (1.79)$$

$$b_1 = -\frac{2i}{3} \left(\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} (k_m a)^3 - \frac{1}{10} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} (k_m a)^5 \right) \quad (1.80)$$

$$b_2 = -\frac{i}{15} \left(\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{2\varepsilon(\omega) + 3\varepsilon_m} (k_m a)^5 \right) \quad (1.81)$$

Dans le cas de sphère dont le rayon est très inférieur à la longueur d'onde, les termes en $(k_m a)^5$ sont négligeables. Il ne reste alors que le terme lié au dipôle électrique. Dans ce cas, le champ du mode fondamental pour une particule sphérique très petite correspond à la somme du champ incident et du champ d'un dipôle électrique orienté selon l'axe Z , avec un moment dipolaire égal à:

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_m a^3 \alpha \vec{E}_0 \quad (1.82)$$

Avec cette approximation, les expressions des sections efficaces de diffusion et d'extinction se réduisent à:

$$C_d = \pi a^2 \frac{8}{3} (ka)^4 \left| \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad (1.83)$$

$$C_{ext} = \pi a^2 4k a \operatorname{Im} \left(\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right) \quad (1.84)$$

Pour un même environnement, le rapport des sections efficaces varie avec le volume des nanosphères :

$$C_d / C_{ext} \propto (a / \lambda)^3 \quad (1.85)$$

Dans l'approximation $a \ll \lambda$, le terme de diffusion est donc faible ($(a / \lambda)^3 \ll 1$). L'extinction optique pour de petites particules est donc due essentiellement à leur absorption. Lorsque le rayon de la particule augmente, la diffusion devient plus importante et, finalement, domine l'extinction pour les grands rayons. L'approximation quasi-statique, valable pour typiquement $a / \lambda \ll 5$, n'est alors plus applicable.

La polarisabilité α d'une sphère est proportionnelle à son volume et elle est liée à la constante diélectrique grâce à une relation de type Clausius-Mossotti [4] :

$$\alpha = 3V_p \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (1.86)$$

où $V_p = (4\pi/3)a^3$ est le volume de la particule. En remplaçant l'expression (1.57) de la polarisabilité dans les relations (1.54) et (1.55), nous arrivons aux théorèmes optiques pour les particules de dimensions petites devant la longueur d'onde :

$$C_d = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (1.87)$$

$$C_{ext} = k \operatorname{Im}[\alpha] \quad (1.88)$$

$$C_a = C_{ext} - C_d \quad (1.89)$$

Bien que ces théorèmes découlent de la théorie de Mie relative à une sphère, ils sont considérés comme des théorèmes valables pour n'importe quelle forme de nanoparticule, à condition que leurs dimensions soient petites par rapport à la longueur d'onde incidente [35].

1.6.7 Approximation Electrostatique

Le résultat obtenu dans la section précédente peut être obtenu autrement. En effet, appliquer l'approximation quasi-statique conduit à une analogie mathématique avec les équations de l'électrostatique, d'où l'expression "approximation électrostatique" souvent utilisée comme synonyme de "régime non retardé". Le champ électrique se déduit alors d'un potentiel scalaire $\Phi(\vec{r})$ qui satisfait l'équation de Laplace (équation 1.39). Par commodité, sa résolution est traitée en coordonnées sphériques. Puisque l'axe Z est un axe de symétrie, on suppose que les variations de l'angle azimuthal (ϕ) peuvent être négligées. La forme de l'équation de Laplace à résoudre est donc :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r^2 \Phi) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) = 0 \quad (1.90)$$

Si dans un premier temps la sphère métallique n'est soumise à aucun champ appliqué, la séparation de variables entraîne les expressions suivantes pour le potentiel intérieur $\Phi_{\text{int}}(\vec{r})$ et extérieur $\Phi_{\text{ext}}(\vec{r})$ de la particule :

$$\Phi_{\text{int}}(r, \theta, \phi) = \sum_{l,m} A_l^m r^l P_l(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (1.91)$$

$$\Phi_{\text{ext}}(r, \theta, \phi) = \sum_{l,m} B_l^m r^{-(l+1)} P_l(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (1.92)$$

où $P_l(\cos \theta)$ sont les fonctions de Legendre. Les conditions de continuité entre le milieu $\varepsilon(\omega)$ de la sphère et le milieu extérieur ε_m , donnent la relation de dispersion des modes propres :

$$\varepsilon(\omega) = -\varepsilon_m \frac{l+1}{l} \quad \text{avec } l=1,2,3,\dots \quad (1.93)$$

Cette relation indique que les modes propres d'une petite sphère métallique ne montrent pas de dispersion. Le mode de plus petit ordre ($l=1$) possède un champ électrique uniforme dans toute la sphère. Notons également que plus l est grand, plus le champ est localisé à proximité de la surface. Cette localisation justifie le nom de mode de surface localisé pour un mode plasmon.

La sphère métallique est maintenant placée dans un milieu où il existe un champ électrique uniforme et statique $\vec{E} = E_0 \vec{k}$ (Figure 1.7). Ce champ va donc être modifié si la sphère et le milieu extérieur présentent des fonctions diélectriques différentes. Le problème est de trouver les nouveaux potentiels électrostatiques perturbés à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère. La présence du champ \vec{E}_0 rajoute une condition sur les potentiels : pour $r \rightarrow \infty$,

$\Phi_{ext} \rightarrow \Phi_0$, où $\Phi_0 = -E_0 z$ est le potentiel lié au champ \vec{E}_0 . Dans l'expression du potentiel extérieur à la sphère, une solution divergente pour $r \rightarrow \infty$ doit donc être ajoutée.

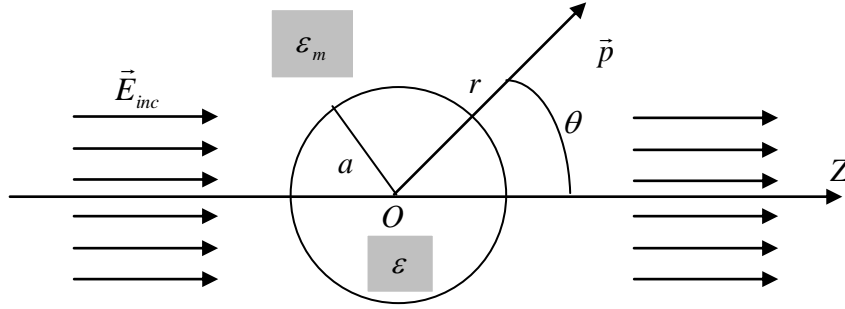


Figure 1.7 : *Sphère excitée par une onde plane monochromatique dans l'approximation électrostatique.*

Les potentiels s'écrivent alors :

$$\Phi_{int}(r, \theta) = \sum_{l,m} A_l r^l P_l(\cos \theta) \quad (1.94)$$

$$\Phi_{ext}(r, \theta) = \sum_{l,m} [B_l r^{-(l+1)} + C_l r^l] P_l(\cos \theta) \quad (1.95)$$

Pour appliquer la condition de raccord à l'infini, le développement de la coordonnée z sur les fonctions de Legendre est nécessaire :

$$\Phi_0 = -E_0 z = -E_0 r \cos \theta = -E_0 r P_1(\cos \theta) \quad (1.96)$$

Le raccord des champs à l'infini impose que seul le coefficient C_1 soit non nul et on trouve $C_1 = -E_0$. Les autres coefficients sont déterminés par la condition de continuité du potentiel à la surface de la sphère $\Phi_{int}(r, \theta)|_{r=a} = \Phi_{ext}(r, \theta)|_{r=a}$ et la condition de continuité

des composantes normales du déplacement électrique $\epsilon \left(\frac{\partial \Phi_{int}}{\partial r} \right)_{r=a} = \epsilon_m \left(\frac{\partial \Phi_{ext}}{\partial r} \right)_{r=a}$:

$$B_1 = E_0 a^3 \left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right) \quad (1.97)$$

$$A_1 = -E_0 \left(\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right) \quad (1.98)$$

Avec la connaissance de ces coefficients, les potentiels à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère s'expriment comme :

$$\Phi_{\text{int}}(r, \theta) = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad (1.99)$$

$$\Phi_{\text{ext}} = -E_0 r \cos \theta + E_0 a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \frac{\cos \theta}{r^3} \quad (1.100)$$

Le champ électrique à l'extérieur de la sphère est donc la superposition du champ \vec{E}_0 et celui d'un dipôle électrique positionné à l'origine et dont le moment dipolaire est :

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_m a^3 \alpha \vec{E}_0 \quad (1.101)$$

où la polarisabilité α est donnée par la relation (1.86) et on retrouve les mêmes expressions pour les sections optiques que dans les équations (1.83) et (1.84). Le champ électrique statique appliqué sur la sphère induit un moment dipolaire électrique proportionnel au champ. Remarquons que l'expression du moment dipolaire (1.101) est identique à l'expression (1.82) qui exprimait le moment dipolaire électrique soutenue par une sphère très petite par rapport à la longueur d'onde d'une onde plane incidente. Toutefois, contrairement la relation (1.101) obtenue avec un champ constant et uniforme, l'expression (1.82) possède une dépendance temporelle car le champ appliqué est harmonique. La forme identique de ces deux expressions suggère alors de rétablir une dépendance temporelle harmonique dans (1.101) :

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_m a^3 \alpha \vec{E}_0 e^{-i\alpha t} \quad (1.102)$$

et dans ce cas, \vec{p} est le moment dipolaire du dipôle localisé en $z=0$, illuminé par une onde plane polarisée selon l'axe Z ($E_0 e^{ik_x - i\alpha t} \vec{k}$) et qui oscille à la même fréquence que le champ appliqué.

Ainsi, si la source d'excitation est la lumière visible, le champ appliqué n'est plus statique. Dans ce cas, c'est une onde électromagnétique incidente qui a des variations temporelle et spatiale qu'il faut considérer. Cependant si la sphère est petite comparée à la longueur d'onde de l'oscillation (c.-à-d. si le paramètre de taille $ka \ll 1$), l'approximation électrostatique peut être utilisée. C'est dû au fait qu'à n'importe quel instant de l'oscillation, le champ incident est approximativement uniforme à travers la sphère. Un aspect important à noter est que le champ à l'intérieur de la sphère ne sera pas uniforme à moins que la partie imaginaire de la constante diélectrique soit nulle (absence d'absorption), une condition non satisfaite par les métaux aux fréquences optiques. Par conséquent, l'approximation électrostatique ne constitue pas une description exacte des champs diffusé et interne d'une nanoparticule métallique. Cependant, elle fournit une bonne description du mode dipolaire de la résonance de plasmon de surface.

1.6.8 Effet de taille extrinsèque

L'effet de la taille des particules sur la fréquence de résonance de plasmon résulte de deux mécanismes différents selon le rapport entre la taille a et la longueur d'onde de la lumière incidente λ . Dans la limite où $2a \ll \lambda$, seul le dipôle électrique contribue de manière significative à la section efficace d'extinction. En explicitant l'expression de la constante diélectrique du métal en sa partie réelle et partie imaginaire $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, les relations (1.83) et (1.84) s'écrivent :

$$C_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{\frac{3}{2}} V_p \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + [\varepsilon_2(\omega)]^2} \quad (1.103)$$

$$C_d = (3V_p)^2 \varepsilon_m^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{(\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + [\varepsilon_2(\omega)]^2} \quad (1.104)$$

Les équations (1.103) et (1.104) peuvent être aussi obtenues en utilisant les théorèmes optiques (équations (1.87) à (1.89)) et l'expression de la polarisabilité (équation (1.86)). La condition de résonance est donc remplie quand $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$ et si $\varepsilon_2(\omega)$ est suffisamment petite ou faiblement dépendante de ω . En d'autres termes, l'exaltation du champ à l'intérieur de la nanosphère métalliques est susceptible d'être résonante à condition qu'il existe une pulsation Ω_R qui minimise le module du dénominateur $|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m|$. Cette condition peut être satisfaite pour les métaux où $\varepsilon_1 < 0$ dans le domaine optique. La condition de résonance peut s'écrire :

$$\varepsilon_1(\Omega_R) + 2\varepsilon_m = 0 \quad (1.105)$$

Notons que ce résultat peut être aussi obtenu à partir de l'expression (1.86) de la polarisabilité. En effet, la fréquence de cette résonance pour une particule métallique correspond au maximum de sa polarisabilité car l'intensité du rayonnement diffusé est proportionnelle au moment dipolaire. Puisque la polarisabilité est définie comme le rapport du moment dipolaire induit au champ électrique appliqué, il est raisonnable de s'attendre à ce que le maximum de la diffusion et de l'absorption de la lumière incidente se produit sous la condition d'une polarisabilité maximale.

Les équations (1.103) et (1.104) ont été utilisées intensivement pour expliquer les spectres d'absorption des petites nanoparticules métalliques, aussi bien d'une façon qualitative que quantitative [1]. Cependant, pour de plus grands nanoparticules (de diamètre plus grand que 20 nm dans le cas de l'or), où l'approximation dipolaire n'est plus valide, la fréquence de résonance dépend explicitement de la taille de la particule car x est une fonction du rayon a .

Plus les particules deviennent grandes, plus les modes d'ordre élevés deviennent importants parce que la lumière ne peut plus polariser les nanoparticules d'une manière homogène. Par conséquent, les effets retardés du champ électromagnétique à travers la particule peuvent causer un décalage et un élargissement important des bandes de résonance de plasmon de surface. Ces modes d'ordre élevé ont des maxima aux énergies plus basses, et par conséquent, la bande de plasmon se décale vers le rouge avec l'augmentation de la taille de la particule. Ceci est illustré sur la Figure 1.8 [16], et les résultats sont conformes à la théorie de Mie. Puisque les spectres d'absorption optiques dépendent directement de la taille des nanoparticules, ceci est considéré comme un effet de taille extrinsèque.

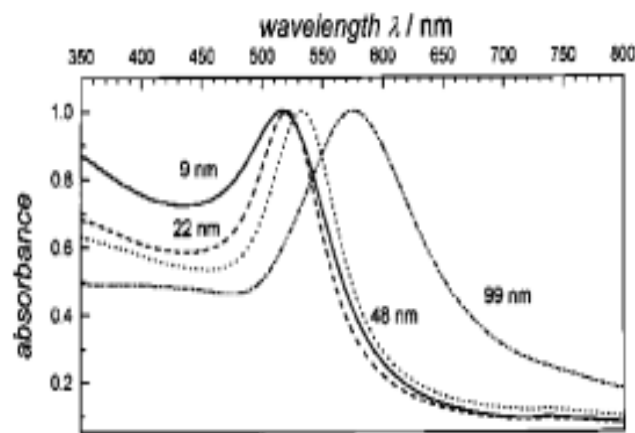


Figure 1.8 : Résonances de plasmon de surface de nanoparticules sphériques d'or de diamètre 9, 22, 48 et 99 nm [16].

1.6.9 Fonction diélectrique : cas des métaux nobles

Certains métaux sont appelés métaux à électrons libres car la plupart de leurs propriétés électroniques et optiques sont dues uniquement aux électrons de conduction. Les exemples de métaux alcalins sont le magnésium et l'aluminium et dans une certaine mesure les métaux nobles. La réponse optique linéaire de ces métaux à l'excitation par une onde électromagnétique est décrite d'une manière satisfaisante par le modèle de Drude [1] et finalement déterminée par la fonction diélectrique. Ainsi, pour des métaux à électrons libres, elle est gouvernée principalement par les transitions dans la bande de conduction (des niveaux occupés aux niveaux vides) dites transitions intrabandes. Tandis que pour les autres métaux, en plus de la contribution intrabande, une contribution substantielle des transitions interbandes (de la bande de valence à la bande de conduction) est à prendre en compte aussi.

Les métaux nobles constituent des métaux monovalents spéciaux, qui montrent les deux types de transitions. L'origine probable de ces effets peut être établie en considérant les faits élémentaires de la structure électronique des nanoparticules de métaux nobles. Les atomes des métaux nobles, à savoir, le cuivre, l'argent ou l'or, ont les couches $3d, 4d$ et $5d$ complètement remplies et un seul électron dans les couches $4s, 5s$ et $6s$ respectivement. Les transitions intrabandes se produisent dans la large bande de conduction (dérivée principalement des orbitales atomiques hybrides $6s^1p$ pour l'or par exemple) qui débute à fréquence nulle. La polarisabilité élevée des bandes du cœur $5d^{10}$ (équivalente une constante diélectrique égale approximativement à 10) provoque un deuxième effet : l'amplitude de la RPS est dominée par les transitions interbandes et sa position est modifiée fortement par les ions polarisables Au^+ . En fait, l'influence des électrons, qui subissent des transitions interbandes, donne une contribution complexe additive, $\chi^{IB} = \chi_1^{IB} + i\chi_2^{IB}$, à la susceptibilité totale. La fonction diélectrique complexe incorporant toutes les propriétés optiques est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^{IB}(\omega) + \chi^D(\omega) \quad (1.106)$$

où χ^D est la contribution des électrons de conduction (Drude, D).

Pour déterminer la dépendance en taille de la fonction diélectrique des particules métalliques, il faut dans un premier temps décomposer la fonction diélectrique en deux contributions : une contribution interbande (IB), expliquant la réponse des électrons $5d$, et une contribution pour les électrons libres (Drude, D):

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_{1IB}(\omega) + \varepsilon_{1D}(\omega) \quad , \quad \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_{2IB}(\omega) + \varepsilon_{2D}(\omega) \quad (1.107)$$

et

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_0^2} \quad , \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \omega_0}{\omega(\omega^2 + \omega_0^2)} \quad (1.108)$$

où ω_p est appelée pulsation du plasmon de volume. C'est la fréquence de l'oscillation plasma des électrons libres exprimée en termes de densité d'électrons libres (N), de la charge d'électron (e) et de sa masse effective (m_{eff}) :

$$\omega_p^2 = \frac{\pi N e^2}{m_{eff}} \quad (1.109)$$

ce qui correspond à une énergie de 8.89 eV pour l'or. Le terme $\hbar \omega_0$, habituellement de l'ordre que quelques centaines d'électron volt, représente la fréquence des collisions non

élastiques ou taux de collision (défauts, impuretés, couplage électron-phonon) des électrons libres dans le métal. Son inverse est dit temps de relaxation. Ce temps reflète la durée de vie de l'excitation collective et il est inversement proportionnel à la largeur de la bande de résonance.

Pour introduire les effets de taille finie, on suppose qu'à mesure que la taille de la particule diminue, le taux de diffusion à la surface (ω_s) dépasse considérablement celui du volume (ω_0). Le taux de diffusion de surface est exprimé en termes de vitesse de Fermi (v_F) et du rayon de la particule a [42] :

$$\omega_s = \frac{\beta v_F}{a} \quad (1.110)$$

Cette expression peut être interprétée comme la limitation du libre parcours moyen des électrons libres par les dimensions des particules. Le facteur de proportionnalité β est de l'ordre de l'unité, en supposant la diffusion isotrope.

Ainsi, tous ces processus de collision (électron-électron, électron-phono, électron-surface,...) vont limiter la durée de vie du plasmon en contribuant à la dissipation de son énergie, ce qui se traduit par un élargissement et un amortissement de la bande de résonance de plasmon avec la diminution de la taille des nanoparticules.

1.6.10 Déviation de la forme sphérique des nanoparticules

L'oscillation de plasmon de surface dans les nanoparticules métalliques est affectée si les formes des nanoparticules dévient de la sphéricité [43]. En plus des 11 géométries pour lesquelles l'équation de Helmholtz peut être résolue analytiquement, Les propriétés radiatives, dépendantes de la forme, des particules métalliques peuvent être traitées par les modifications de Gans apportées à la théorie de Mie [16]. Cette théorie est basée sur les théorèmes optiques où les sections efficaces sont déterminées à partir de la polarisabilité de la nanoparticule sphéroïdale. Cette polarisabilité est obtenue dans l'approximation quasi-statique si l'objet présente une symétrie suffisante.

Cette théorie prévoit un décalage de la résonance de plasmon de surface quand la forme des particules dévie de la géométrie sphérique. Dans ce cas, les polarisabilités dipolaires longitudinale et transversale ne produisent plus des résonances équivalentes. Par conséquent, deux résonances de plasmon apparaissent : une résonance de plasmon longitudinale élargie et décalée vers le rouge et une résonance de plasmon transversale. Pour des nanotiges d'or [16], la résonance de plasmon se divise en deux bandes correspondant à l'oscillation des électrons

libres le long et perpendiculairement au grand axe des tiges. Le mode transversal a une résonance à environ 520 nm qui coïncide avec celle des particules sphériques alors que la résonance du mode longitudinal est décalée vers le rouge et fortement dépendante du rapport de forme (défini comme rapport de la longueur à la largeur) des nanotiges. Un spectre d'absorption des nanotiges colloïdaux d'or (avec un rapport de 4.1) montre clairement la présence de deux maxima d'absorption comme indiqué sur la Figure 1.9.

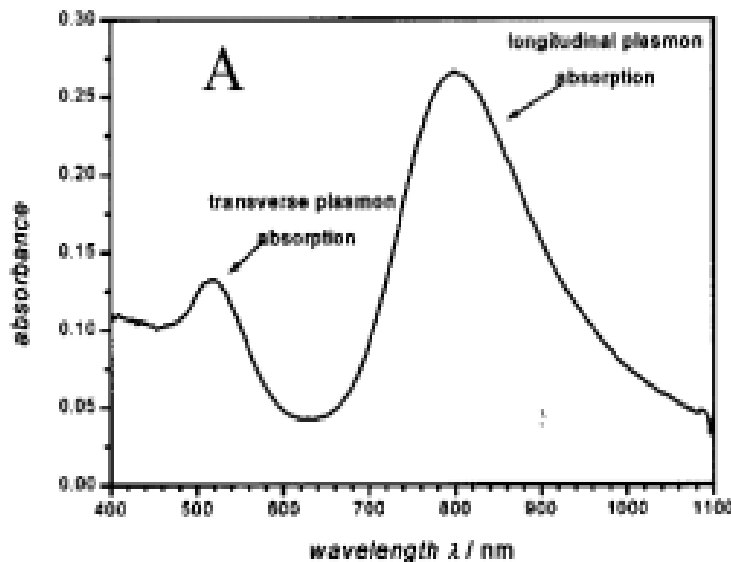


Figure 1.9 : Effet de la forme de particules sur le spectre d'absorption des nanotiges d'or [16].

1.6.10.1. Géométrie cylindrique

La symétrie d'un cylindre est moindre que celle d'une sphère. Par conséquent, la direction de l'onde incidente ne peut pas être toujours choisie le long de l'axe des Z . En général, un angle γ entre l'axe du cylindre, qui est dans ce cas l'axe Z , et le vecteur d'onde incident \vec{k}_{inc} est introduit.

Dans ce paragraphe, les nanoparticules métalliques sont de forme cylindrique de rayon a et de hauteur L (Figure 1.10). Le nanocylindre est immergé dans un milieu non absorbant avec un indice de réfraction n_m et illuminé par une onde plane incidente dont le vecteur d'onde est $\vec{k} = \vec{k}_{inc} = 2\pi n_m / \lambda$.

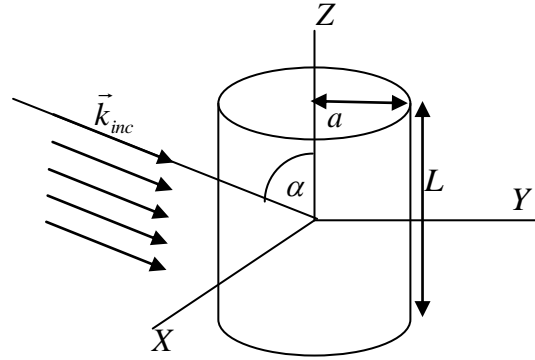


Figure 1.10 : Nanoparticule cylindrique éclairée par une onde électromagnétique incidente.

Pour déterminer la diffusion et l'absorption des nanoparticules cylindriques, il faut résoudre l'équation de Helmholtz (1.34) en utilisant les coordonnées cylindriques (ρ, ϕ, z) vues la géométrie de la nanoparticule. Nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + k^2 \psi = 0 \quad (1.111)$$

Cette équation ne peut être résolue par la méthode de séparation des variable qu'en adoptant l'approximation du cylindre de longueur infinie, c'est-à-dire, pour $2a \ll L$. Sous cette condition, l'équation d'onde scalaire à un nombre infini de solutions indépendantes ψ_n avec :

$$\psi_n(\rho, \phi, z) = Z_n(\rho) \exp(in\phi) \exp(ihz) \quad (1.112)$$

où $\rho = \sqrt{k^2 - h^2}$ et $h = -k \cos \gamma$. Les quantités Z_n sont soit des fonctions de Bessel J_n , soit des fonctions de Weber Y_n ou des fonctions de Hankel du premier type $H_n^{(1)}$ ou du deuxième type $H_n^{(2)}$. La procédure de détermination des efficacités de diffusion, d'absorption et d'extinction d'une nanoparticule cylindrique est similaire à celle de la sphère.

En utilisant les solutions précédentes et un vecteur constant arbitraire $\vec{a} = \hat{e}_z$, un ensemble d'harmoniques cylindriques linéairement indépendantes est créé. Les champs électromagnétiques \vec{E} et \vec{H} de l'onde incidente, de l'onde diffusée et de l'onde intérieure au cylindre sont ainsi développés en fonction de ces harmoniques. En appliquant les conditions aux limites de Maxwell à l'interface entre le cylindre et milieu environnant, les coefficients du développement des ondes intérieure et diffusée peuvent être calculés. En général, ils dépendent de l'angle d'incidence γ .

Dans ce cas et d'une manière analogue à la particule sphérique, les taux auxquels l'énergie est absorbée et diffusée sont calculés à partir du théorème de Poynting. En divisant ces taux par l'intensité de la lumière incidente I_0 , les sections efficaces d'absorption et de diffusion sont déterminées. Cependant, ces quantités ne sont pas appropriées pour un cylindre de longueur infinie puisqu'elles divergent, car elles sont proportionnelles au volume du cylindre $\pi R^2 H$. D'un autre côté, la section efficace géométrique $G = 2aL$ tend aussi vers l'infini mais le rapport C/G qui définit le coefficient d'efficacité Q (sans dimension) reste fini. Par conséquent, il est seulement possible de calculer des coefficients d'extinction. Les calculs explicites donnent :

$$Q_{ext} = \frac{2}{k_m a} \left[\operatorname{Re} \left(a_0 + b_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (a_n + b_n) \right) \right] \quad (1.113)$$

$$Q_{diff} = \frac{2}{k_m a} \left[|a_0|^2 + |b_0|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (|a_n|^2 + |b_n|^2) \right] \quad (1.114)$$

où a_n et b_n sont les coefficients de l'onde diffusée. Notons que contrairement à la particule sphérique, l'indice n peut prendre la valeur 0 correspondant aux termes a_0 et b_0 . Tandis que pour une sphère, n énumère les multipôles qui contribuent aux champs et aux sections efficaces, il n'a pas la même interprétation pour un cylindre. L'ordre $n = 0$ ne correspond pas forcément à la contribution d'un monopôle électrique ou magnétique. Par exemple, dans l'approximation de Rayleigh, les sections efficaces et les intensités de diffusion sont dominées par le mode dipolaire a_1 pour une particule sphérique. Pour un cylindre, les termes a_0, a_1, b_0 et b_1 contribuent tous au même degré.

Enfin, nous évoquons le cas spécial d'un cylindre de longueur finie. Ce cas est particulièrement difficile et il n'est pas toujours possible de construire une solution analytique exacte. A la place, plusieurs méthodes approchées et numériques ont été développées [44].

1.6.10.2. Géométrie ellipsoïdale

Dans les sections (1.6.6) et (1.6.7), on a considéré la condition de résonance pour des sphères de rayon $a \ll \lambda$. Ce traitement peut également être étendu à des géométries non sphériques. Le principe de la résolution pour la détermination des potentiels scalaires à l'intérieur et à l'extérieur de la nanoparticule demeure le même, excepté qu'il y a maintenant plus de place pour l'adaptation géométrique. Pour un ellipsoïde, par exemple, qui a trois demi-

axes de longueur a, b et c respectivement (Figure 1.11), les coordonnées ellipsoïdales sont les plus adaptées pour résoudre l'équation de Laplace.

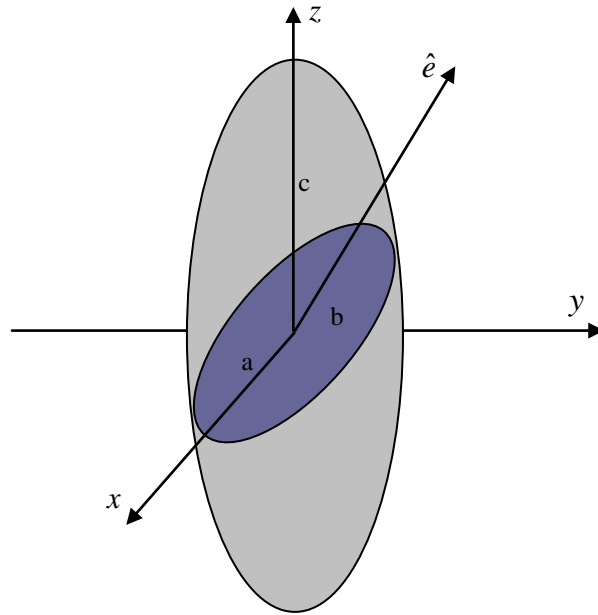


Figure 1.11 : Schéma général d'une particule ellipsoïdale d'axes $a \neq b \neq c$, (\hat{e} donne la direction de polarisation du champ électrique de l'onde incidente).

Dans l'approximation dipolaire et par analogie au cas de la sphère, on montre [35] que la polarisabilité α_i d'un ellipsoïde lorsqu'un champ électrique lui est appliqué selon l'une des directions $i = x, y$ ou z vaut :

$$\alpha_i = 4\pi abc \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_i(\varepsilon - \varepsilon_m)} \quad (1.115)$$

où L_i est une quantité sans dimension donnée par :

$$L_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(i^2 + q) [(q + a^2)(q + b^2)(q + c^2)]^{0.5}} \quad (1.116)$$

Les éléments L_i sont connus sous le nom de « facteurs de forme géométriques » ou « facteurs de dépolarisation ». Ce sont des quantités numériques qui sont purement réelles et dépendent de la courbure de la surface (longueurs relatives des demi-axes) de l'ellipsoïde. D'une manière générale, les facteurs L_i respectent la règle de la somme : $L_1 + L_2 + L_3 = 1$.

Il est donc évident que pour une structure sous forme d'ellipsoïde, il y aura trois fréquences de résonance. Celles-ci sont associées aux polarisabilités maximales résultant des résonances géométriques des trois axes de l'ellipsoïde.

Dans la théorie qu'on vient d'exposer dite de Gans, l'extinction dominée par l'absorption est indépendante des dimensions réelles et absolues de la particule. La dépendance est introduite à travers les facteurs de forme relatifs aux trois dimensions de la particule.

Un des cas les plus important est celui d'une excitation par un champ électrique polarisé colinéairement avec un des axes principaux de l'ellipsoïde $i = x, y$ ou z . On montre, en utilisant l'équation (1.115) et le théorème optique (1.57), que l'on peut écrire :

$$C_{ext}^i = \frac{2\pi V_p \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda L_i^2} \frac{\varepsilon_2}{\left(\varepsilon_1 + \frac{1-L_i}{L_i} \varepsilon_m \right)^2 + (\varepsilon_2)^2} \quad (1.117)$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident, $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ la fonction diélectrique du métal, ε_m celle du milieu environnant et $V_p = (4/3)\pi abc$ le volume de l'ellipsoïde.

Pour une sphère $L_i = 1/3$ pour tous les axes. Pour des ellipsoïdes de révolution (sphéroïdes), deux axes peuvent avoir la même longueur. Dans ce cas, le nombre de facteurs de forme et, par conséquent, de fréquences de résonance se réduit à deux, puisque la particule présente une symétrie de rotation autour d'un axe. Supposons que $a = c$ dans la Figure 1.11, Dans ce cas, $L_x = L_z$ et L_y ne dépendent que du rapport $\eta = a/b = c/b$. L_z s'écrit en fonction de l'ellipticité e des sphéroïdes, définie par $e^2 = 1 - \eta^2$. On distingue alors deux cas :

- Si le troisième axe b est plus grand que l'axe a (ou c), alors on parle d'ellipsoïde prolata (forme de cigare) :

$$L_y = \frac{1-e^2}{e^2} \left[-1 + \frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) \right] \quad \text{et} \quad L_{x,z} = \frac{1-L_y}{2} \quad (1.118)$$

- Dans le cas où c'est l'axe b qui plus court que l'axe a (ou c), on parle d'ellipsoïde oblate (forme de soucoupe aplatie) :

$$L_y = \frac{1}{2e^2} \sqrt{\frac{1-e^2}{e^2}} \left[\frac{\pi}{2} - \arctan \left(\sqrt{\frac{1-e^2}{e^2}} \right) \right] - \frac{1-e^2}{2e^2} \quad \text{et} \quad L_{x,z} = \frac{1-L_y}{2} \quad (1.119)$$

La théorie de Gans donnant la polarisabilité des sphéroïdes, surtout de forme prolate, est couramment appliquée dans le cadre de l'approximation quasi-statique pour caractériser les propriétés optiques des nanocylindres métalliques de longueur finie [45].

1.6.11 L'approximation de Rayleigh-Gans-Debye

En plus de l'approximation de Rayleigh pour les petites particules, une simplification supplémentaire peut être aussi adoptée dans le cas des structures à faible contraste d'indice ($\varepsilon - \varepsilon_m$). C'est l'approximation de Rayleigh-Gans-Debye (RGD). C'est une méthode approchée et elle est souvent utilisée pour l'étude de la diffusion dans le cas de particules non sphérique comme les cylindres fins [46,47]. Cette approximation est valable dans les conditions suivantes :

$$|m_r - 1| \ll 1 \quad (1.120)$$

$$k d |m_r - 1| \ll 1 \quad (1.121)$$

où d est une dimension linéaire caractéristique de la particule.

La condition (1.120) signifie que l'onde incidente n'est pas appréciablement réfléchi sur l'interface entre la particule et milieu environnant. La condition (1.121) reflète le fait que l'onde incidente ne subit pas de changement de phase ou de module appréciable lors de sa traversée de la particule, en d'autres termes, le champ à l'intérieur de la particule est approximativement égal au champ incident.

L'approximation RGD reste valable même pour les grosses particules dont la taille est inférieure à $(\lambda / (m_r - 1))$. En effet, lorsque la taille des particules est supérieure à $\lambda / 10$, la théorie de Rayleigh ne s'applique plus. Les particules ne diffusent plus de façon isotrope, mais préférentiellement dans la direction vers l'avant. On utilise alors l'approximation de Rayleigh-Gans-Debye valable pour des particules de taille comprise entre $\lambda / 10$ et λ . Dans cette théorie, la particule est considérée comme un ensemble compact de diffuseurs de Rayleigh. Chaque élément de volume dV se comporte indépendamment des autres éléments de volume et agit comme un dipôle oscillant dont la polarisabilité est donnée par :

$$\alpha = 3\varepsilon_0 \frac{m_r^2 - 1}{m_r^2 + 2} dV = 2\varepsilon_0 (m_r - 1) dV \quad (1.122)$$

La simplification dans la deuxième égalité vient du fait que $m_r \approx 1$.

Pour obtenir l'intensité diffusée par toute particule, les contributions de tous les éléments de volume doivent être sommées. Lors de cette somme, on introduit un facteur de

déphasage $\exp[ig(\theta, \phi)]$ entre les champs diffusés, où θ est l'angle polaire et ϕ l'angle azimuthal. L'intensité totale diffusée est alors :

$$I_d = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \frac{k^4 V^2}{r^2} (2\varepsilon_0 |m_r - 1|)^2 |R(\theta, \phi)|^2 \quad (1.123)$$

où le terme $|R(\theta, \phi)|$ est donné par :

$$R(\theta, \phi) = \frac{1}{V} \int \exp[ig(\theta, \phi)] dV \quad (1.124)$$

On montre [35] que le facteur de phase dans la relation (1.124) s'écrit comme une fonction du désaccord \vec{Q} entre le vecteur d'onde incident \vec{k}_i et le vecteur d'onde diffusé \vec{k}_d :

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d, \quad Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.125)$$

La quantité $f(Q) = |R(\theta, \phi)|$ est appelée facteur de forme linéaire, car elle contient des informations sur la forme de la particule.

Ainsi, le facteur de forme représente une correction à la théorie de Rayleigh et rend compte des interférences entre les ondes diffusées au sein de la particule.

Le calcul de $f(Q)$ n'est pas toujours aisé. Le cas le plus simple est évidemment celui de la sphère, car sa symétrie permet l'élimination de la dépendance en ϕ . On montre [35] que ce facteur est donné par :

$$f(Q) = \left[3 \frac{\sin(Qa) - Qa \cos(Qa)}{(Qa)^3} \right]^2 \quad (1.126)$$

pour une sphère de rayon a et par :

$$f(\theta, \phi, \xi) = 2 \frac{\sin(x\Lambda A)}{x\Lambda A} \frac{J_1(xM)}{xM} \quad (1.127)$$

pour un cylindre fini de rayon a et de longueur L , où j_1 est la fonction de Bessel d'ordre 1,

$x = ka$, $\Lambda = L/a$, $A = \cos \xi + \sin \theta \cos \phi$ et $M = \sqrt{(\sin \theta \sin \phi)^2 + (\cos \theta - \sin \xi)^2}$ (Figure 1.12).

Si la lumière incidente est normale à l'axe du cylindre ($\xi = \pi/2$) et si le plan de diffusion est perpendiculaire à cet axe, la relation (1.127) se réduit à :

$$f(Q) = 2 \frac{j_1(Q)}{Q} \quad (1.128)$$

et si la lumière incidente se propage suivant l'axe du cylindre ($\xi = 0$), en d'autres termes, pour une diffusion vers l'avant, la relation (1.127) se réduit dans ce cas à $f = 1$.

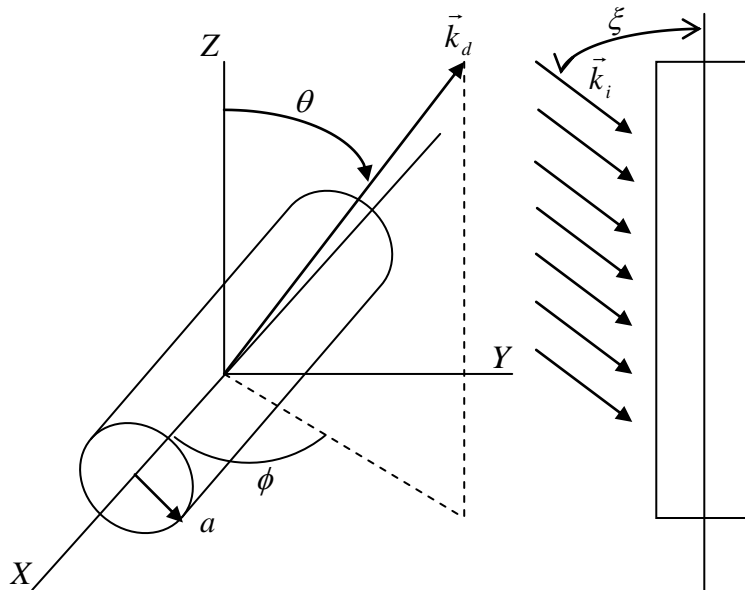


Figure 1.12 : *Cylindre fini illuminé obliquement.*

1.7 Propriétés optiques linéaires des assemblées de nanoparticules métalliques

Dans ce qui a précédé, nous nous sommes intéressés à la réponse optique d'une nanoparticule métallique au sein d'une matrice diélectrique et à l'effet qui résulte de ce confinement, à savoir la résonance de plasmon de surface. Cependant, les échantillons que nous étudions sont constitués d'une assemblée de nanoparticules, avec des fractions volumiques (dans notre cas, on parlera beaucoup plus de densités) variables. C'est à la réponse optique d'une telle assemblée que nous allons nous intéresser dans cette section.

Les nanoparticules métalliques organisées sur des supports présentent des propriétés optiques tout à fait différentes des nanoparticules isolées :

- i) La réponse optique est fortement dépendante de la polarisation de la lumière incidente.
- ii) Dans une assemblée de nanoparticules de forte compacité, le champ électrique ressenti par chaque particule est la somme du champ électrique incident et de tous les champs induits par les nanoparticules voisines.

- iii) Une nanoparticule présentant un dipôle à proximité d'un substrat, va induire dans celui-ci un dipôle image. Le champ local a alors deux contributions : la première est due au dipôle et la seconde à son image. Ces forces images sont également responsables des modifications de la résonance de plasmon de surface.
- iv) La périodicité de l'arrangement des nanoparticules impose, par sa symétrie, des conditions sur la réponse optique du système.

De nombreux travaux théoriques ont également été développés pour étudier les propriétés optiques linéaires des assemblées de nanoparticules [48]. Certes, la théorie de Mie offre une description quantitative de la variation des propriétés optiques des nanoparticules métalliques sphériques ou cylindriques de longueur infinie avec la taille ou l'environnement. Cependant, ce modèle reste à compléter. Il ne permet de traiter qu'une seule particule isolée ou un ensemble de particules indépendantes du point de vue électromagnétique. Par conséquent, l'exaltation du champ électrique crée autour de la nanoparticule à la résonance de plasmon de surface n'est pas ressentie par les particules voisines.

Nous allons, dans la suite, présenter les deux approches théoriques utilisées pour modéliser la réponse optique linéaire d'une assemblée de nanoparticules métalliques. Une approche couramment employée pour ce type de nanomatériau est basée sur le concept de milieu effectif. Cette théorie est particulièrement bien adaptée à la morphologie des échantillons les moins concentrés, et elle présente l'avantage d'être aisée à mettre en oeuvre. En revanche, cette théorie suppose les nanoparticules électromagnétiquement indépendantes les unes des autres. Pour tenir compte des interactions décrites ci-dessus, une seconde approche est proposée. Elle est basée sur le modèle du dipôle discret ou des dipôles couplés.

1.7.1 Influence de la distance inter-particule

Pour de grandes distance inter-particule, les nanoparticules peuvent être considérées d'un point de vue électromagnétique comme indépendantes les unes des autres. En revanche, pour de faibles distances inter-particules les nanoparticules deviennent suffisamment proches pour que les interactions électromagnétiques entre elles prennent de l'importance ; ces interactions sont d'autant plus fortes que ces distances sont plus petites. D'un point de vue classique, la conséquence de ces interactions peut être comprise de la façon suivante. Considérons deux nanoparticules sphériques séparées d'une distance d et appliquons un champ électrique \vec{E}_0 dans la direction de l'axe formé par les deux nanoparticules, voir Figure 1.13.

Lorsque la distance d est suffisamment grande, les deux nanoparticules sont indépendantes et le champ électrique appliqué \vec{E}_0 induit une polarisation de surface (symbolisée par les signes + et -) identique à celle qui serait apparue dans le cas d'une nanoparticule isolée. Le plasmon de surface correspond à l'oscillation collective du nuage électronique de part et d'autre du cœur ionique et peut être modélisé de façon imagée par un ressort de constante de raideur k_1 dont les extrémités sont fixées aux barycentres des charges positives (points noirs sur la Figure 1.13) et négatives (points oranges sur la Figure 1.13).

En revanche, lorsque d diminue, le nuage électronique de la nanoparticule du bas commence à être attiré par le cœur ionique positif de la nanoparticule du haut et se déforme donc légèrement, d'où sa forme ellipsoïdale. Cette nouvelle interaction peut être modélisée par un second ressort de constante de raideur k'_2 reliant le cœur ionique de la nanoparticule du haut au nuage électronique de celle du bas. La conséquence de ce nouveau couplage est un déplacement du barycentre des charges négatives et un plus faible couplage moyen entre le nuage électronique et le cœur ionique de la nanoparticule du bas ($k'_1 < k_1$), cette diminution du couplage étant d'autant plus importante que d est petite ($k''_1 < k'_1$). Or la pulsation d'oscillation d'une masse attachée à un ressort est une fonction croissante de la raideur de ce ressort. Par conséquent, lorsque d diminue (*i.e.* pour une interaction électromagnétique croissante entre les deux nanoparticules), la pulsation du plasmon de surface diminue, ou de façon équivalente la RPS se déplace vers le rouge. En d'autres termes, le champ électromagnétique d'une particule réduit la force de rappel associée au moment dipolaire induit par l'illumination de l'autre particule, ce qui provoque un décalage de la fréquence RPS vers le rouge, une diminution de son intensité et une augmentation de la largeur de sa bande. Il apparaît donc que, selon la distance inter-particule, les interactions électromagnétiques entre les nanoparticules influent plus ou moins la réponse optique linéaire du matériau.

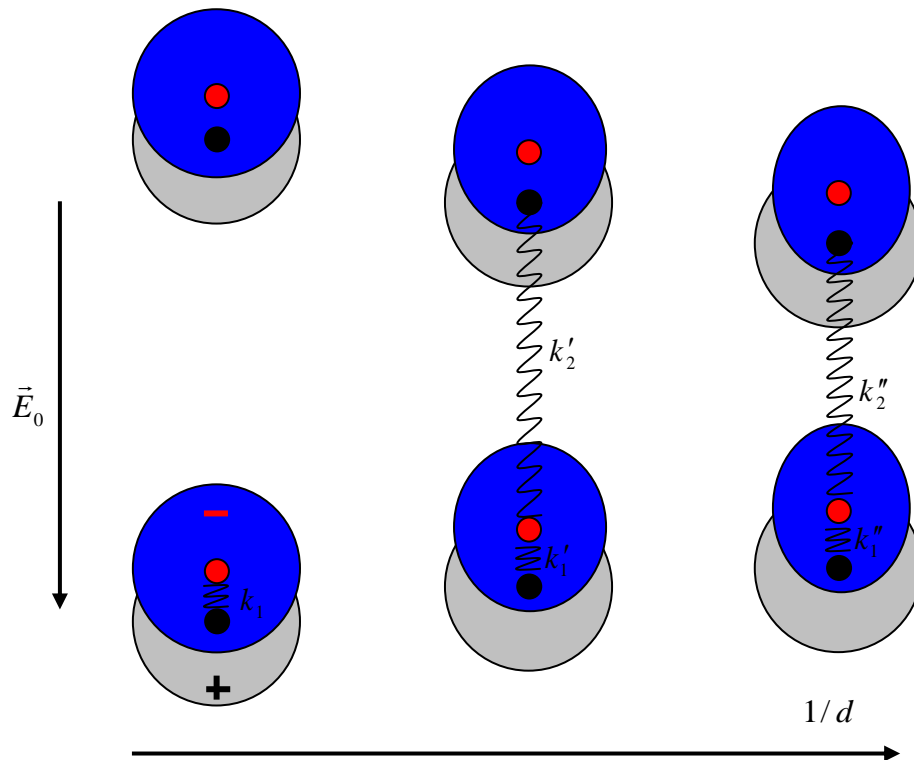


Figure 1.13 : Modélisation simplifiée de l'influence de l'interaction électromagnétique entre deux particules soumises à un champ \vec{E}_0 sur leur résonance de plasmon de surface. L'interaction est d'autant plus forte que la distance d est petite. Les éléments gris (resp. bleus) correspondent à la carcasse ionique (resp. au nuage électronique) des nanoparticules. Les barycentres des charges positives et négatives sont indiqués respectivement par des points noirs et oranges.

1.7.2 Influence de l'arrangement spatial

Nous avons jusqu'à maintenant uniquement considéré des films minces nanocomposites dans lesquels la répartition spatiale des nanoparticules est aléatoire. Cependant, de plus en plus d'études [21,31,32,480] portent sur la réponse optique linéaire d'assemblées de nanoparticules (de formes diverses) dont la répartition spatiale est ordonnée. Cet ordre peut être à une dimension (*i.e.* des chaînes de particules), à deux dimensions ou à trois dimensions (telles les opales). Le contrôle de l'organisation spatiale présente en effet plusieurs avantages :

- Les techniques chimiques (comme par exemple l'auto-assemblage) ou physiques (telle la lithographie électronique) utilisées pour réaliser de tels échantillons permettent de

maîtriser très précisément la distance entre les particules, la forme de ces particules ainsi que leur distribution en taille, qui est quasiment monodisperse. L'avantage de ces techniques est donc d'offrir une connaissance précise des différents paramètres influençant la réponse optique du milieu.

- L'arrangement périodique des nanoparticules, contrairement à une répartition aléatoire de celles-ci, peut donner lieu à des effets inhérents au contrôle de la phase du champ électrique local.
- La compréhension de la réponse optique, aussi bien linéaire que non-linéaire, de tels matériaux peut suggérer de nouvelles applications. En effet, le contrôle de l'organisation spatiale et de la forme des particules laisse entrevoir la possibilité de réaliser des matériaux avec une réponse optique « sur mesure ».

Il semble donc intéressant d'étudier la réponse optique de telles assemblées de nanoparticules organisées. Cette thèse porte justement sur les propriétés optiques de telles nanostructures.

1.7.3 Théorie des milieux effectifs

La caractérisation d'un milieu non homogène par ces fonctions diélectriques n'est pas si évidente, puisqu'on doit connaître l'arrangement spatial des constituants du matériau. Cependant, si la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique est beaucoup plus grande qu'une longueur dite de corrélation l_c caractérisant l'inhomogénéité du milieu, les théories classiques des milieux non homogènes présument que le matériau peut être traité comme un milieu homogène avec une permittivité complexe effective ε_{eff} . Dans ces conditions, tout se passe comme si l'onde se propageant dans le milieu ne percevait pas les détails du désordre spatial. Ainsi, la permittivité diélectrique effective dépend seulement des propriétés des constituants, de leur fraction volumique f_v et de leur taille.

Les lois les plus célèbres sont celles du milieu effectif (acronyme anglais EMT pour effective medium theory), connue sous le nom de la théorie de Maxwell-Garnett (MGT) [27,49], et celle du modèle de l'approximation des milieux effectifs (acronyme anglais EMA pour effective medium approximation) [50], connue sous le nom de la théorie de Bruggeman.

Dans la théorie de Maxwell-Garnett, toutes les nanoparticules sont modélisées par des sphères et sont ramenées à une inclusion unique, voir Figure 1.14. Cette théorie dérive des résultats de Clausius-Mossotti (équation 1.86), et elle est basée sur la polarisation induite par

un champ électrique externe dans des inclusions sphériques isolées, dispersées dans le milieu hôte. La formule célèbre établie par Maxwell-Garnett a pour expression :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = f_V \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_m}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_m} \quad (1.129)$$

où ε_m est la permittivité de la matrice continue dans laquelle sont immergées les inclusions de permittivité ε_c et ε_{eff} est la permittivité effective du milieu.

Le domaine d'application de cette théorie est clairement défini à la fois par les hypothèses de base et par sa formulation, à savoir que les inclusions sont sans interactions, il s'agit simultanément de faible volume d'inclusions et de grandes distances inter-particules. L'ensemble des inclusions est considéré comme équivalent à un dipôle unique, isolé dans la matrice, dont la polarisation est la somme des polarisabilités individuelles.

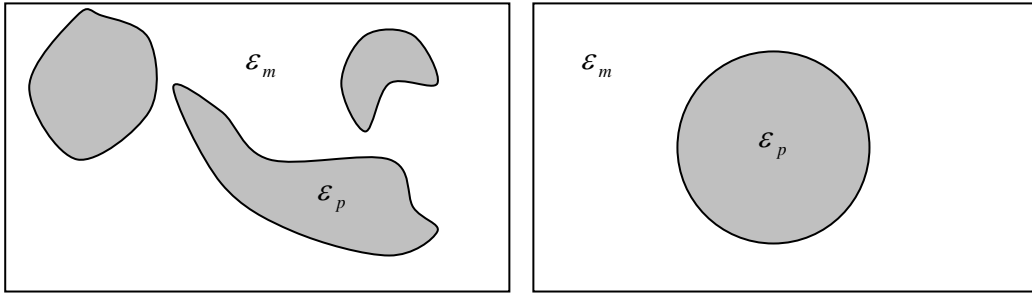


Figure 1.14 : Schéma représentatif du milieu modélisé par la théorie de Maxwell-Garnett.

Cette modélisation fait jouer des rôles non symétriques à la matrice et aux inclusions. Pour traiter ce problème, une autre théorie a été proposée par Bruggeman. Dans le modèle de Bruggeman (ou approximation du milieu effectif EMA), les particules d'un composant quelconque d'un matériau simple sont supposées immergées dans un milieu effectif de permittivité égale à la permittivité du mélange ε_{eff} , voir Figure 1.15. Elles sont sphériques et sans interaction. Ainsi, ε_{eff} est donnée par la relation :

$$f_V \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} + (1 - f_V) \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_m}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_m} = 0 \quad (1.130)$$

Pour les faibles concentrations volumiques, les deux théories MGT et EMA donnent des résultats identiques pour les permittivités diélectriques effectives. Cependant, le modèle EMA assure la validité aux fractions volumiques plus élevées, puisqu'il traite les deux constituants de manière symétrique.

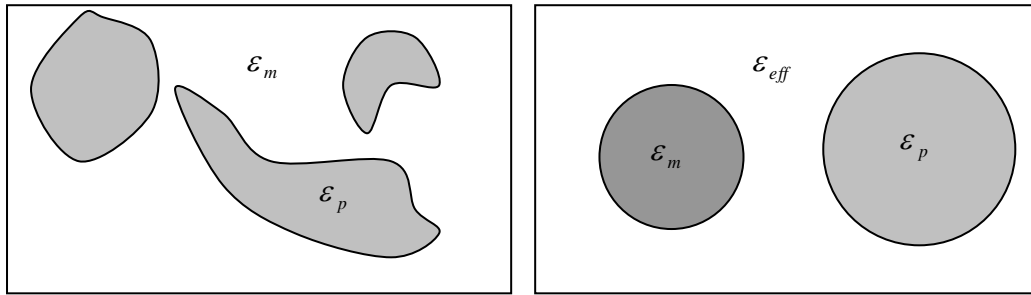


Figure 1.15 : Schéma représentatif du milieu modélisé par la théorie de Bruggeman.

Les théories ci-dessus, basées sur les principes de l'électrostatique, ont été modifiées par d'autres auteurs, pour tenir compte de la taille des inclusions et du cas où les fractions de ces dernières sont très élevées. A cet effet, beaucoup de lois, dites lois des mélanges, ont été proposées [51].

1.7.4 L'approximation du dipôle discret

La modélisation de la réponse optique d'une assemblée de nanoparticules nécessite la connaissance de la réponse d'une nanoparticule au champ incident et aux champs diffusés par les autres nanoparticules.

L'approximation du dipôle discret [46,52] (acronyme anglais de DDA pour discret dipole approximation), dite aussi approximation des dipôles couplés, est généralement utilisée pour étudier la diffusion des particules non sphériques homogènes qui ont un axe de symétrie ou des plans de symétrie.

Le concept fondamental de cette approche consiste à remplacer la nanoparticule par un ensemble d'éléments cubiques fins. Chacun de ces éléments est considéré suffisamment petit pour que seules des interactions dipolaires entre le champ électromagnétique appliqué et les champs induits dans les autres éléments soient considérées. Donc, la particule solide est remplacée par un ensemble de N dipôles ponctuels répartis sur un réseau qui a un espacement sensiblement plus petit que la longueur d'onde du rayonnement incident. Collectivement la position des dipôles décrit la forme originale de la particule. Ceci ramène la solution des équations de Maxwell à un problème algébrique de plusieurs dipôles couplés. Chacun de ces dipôles acquiert un moment dipolaire en réponse au champ électrique externe et aux champs électriques dus aux dipôles voisins. L'efficacité de cette approche dépend de l'espacement entre les dipôles et du nombre de dipôles utilisés pour répliquer l'objet diffusant

original. Cette méthode converge vers celle de la théorie de Mie lorsque l'espacement entre les dipôles tend vers zéro.

On suppose N éléments polarisables (dipôles) tels que le $i^{\text{ème}}$ élément, dont le centre est à la position \vec{r}_i , a un tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}_i$ qui est diagonal avec des composantes égales dans le cas d'un matériau isotrope. L'interaction d'un tel élément avec un champ électrique local $\vec{E}_{loc,i} = \vec{E}_{loc}(\vec{r}_i)$ va induire un moment dipolaire donnée par :

$$\vec{p}_i = \epsilon_0 \vec{\alpha}_i : \vec{E}_{loc,i} \quad (1.131)$$

où on a omis le facteur $e^{i\omega t}$ par simplicité.

Le champ local est alors la superposition du champ incident $\vec{E}_{inc,i} = \vec{E}_{inc}(\vec{r}_i) = \vec{E}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}$ et des champs retardés \vec{E}_j de tous les autres dipôles (j). Il est donné par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{loc} = \vec{E}_{inc,i} + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}} \vec{E}_j = \vec{E}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \\ - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}} \frac{e^{ikr_{ij}}}{r_{ij}^3} \left\{ k^2 \vec{r}_{ij} \times (\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_j) + \frac{1 - ikr_{ij}}{r_{ij}^2} [r_{ij}^2 \vec{p}_j - 3\vec{r}_{ij}(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j)] \right\} \end{aligned} \quad (1.132)$$

où \vec{r}_{ij} est le vecteur reliant la $i^{\text{ème}}$ particule à la $j^{\text{ème}}$ particule ($\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ avec $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$). En substituant l'équation (1.131) dans l'équation (1.132) et en réarrangeant les termes, on trouve une équation de la forme :

$$\vec{E}_{inc,i} = (\vec{\alpha})^{-1} : \vec{p}_i + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}} \vec{A}_{ij} : \vec{p}_j \quad (1.133)$$

dans laquelle \vec{A}_{ij} est une matrice de dimension (3×3) représentant l'interaction des deux particules i et j . L'équation vectorielle (1.133) est équivalente à 3 équations algébriques en coordonnées cartésiennes. Elle doit être écrite pour chaque élément. On aura donc à résoudre un système de $3N$ équations algébriques complexes. Ce système peut se mettre sous une forme matricielle compacte $\vec{A}' : \vec{P} = \vec{E}_{inc}$ où \vec{P} et \vec{E}_{inc} sont des vecteurs de dimension $3N$ et \vec{A}' est une matrice symétrique de dimension $(3N \times 3N)$ construite à partir des matrices d'interaction \vec{A}_{ij} avec un terme additionnel α^{-1} le long de la diagonale. La résolution de ce système nous permet d'obtenir le vecteur polarisation \vec{P} et par conséquent les propriétés optiques du système.

Comme avec la théorie de Mie, une fois le champ électrique diffusé associé à l'ensemble des dipôles déterminé, la section efficace d'extinction C_{ext} peut être obtenue en utilisant les équations (1.48), (1.52) et (1.57) :

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi k}{|\vec{E}_{inc}|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(\vec{E}_{inc,i} \cdot \vec{p}_j) \quad (1.134)$$

L'approximation du dipôle discret, développée initialement pour l'étude de la diffusion d'une nanoparticule unique, a été étendue et adaptée à l'étude des réseaux de nanoparticules [53,54]. Dans ce cas, chaque nanoparticule est considérée comme un dipôle dont la polarisabilité est donnée par la relation (1.86) pour une nanoparticule sphérique ou par la relation (1.115) pour une nanoparticule ellipsoïdale. Donc, nous nous baserons essentiellement sur cette théorie pour interpréter nos résultats.

1.8 Conclusion du chapitre

Dans ce premier chapitre, on a introduit les notions et les outils nécessaires qui nous seront utiles lors de l'étude des propriétés optiques linéaires de nos échantillons. La réponse optique linéaire d'une nanoparticule à un champ électromagnétique exciteur se manifeste par des oscillations collectives et cohérentes de ces électrons de conduction. Ce phénomène connu sous le nom de plasmon de surface localisé est matérialisé par l'apparition d'une bande dans le spectre optique, dont la largeur et la position spectrale dépendent de la taille, la forme, la fonction diélectrique de la particule mais aussi de son environnement. La théorie de Mie offre un cadre théorique générale pour l'étude de la diffusion de la lumière par des particules sphériques. Dans l'approximation quasi-statique, cette théorie peut être étendue à d'autres géométries, comme les ellipsoïdes. Bien que la théorie de Mie soit exacte, elle n'est cependant valable que pour la diffusion de la lumière par une particule sphérique isolée ou un ensemble de particules sphériques sans interactions, autrement dit, pour des systèmes très dilués. Il est par conséquent nécessaire de faire appel à d'autres modèles pour étudier les propriétés optiques linéaires des nanoparticules non sphériques et des assemblées de nanoparticules plus au moins denses. Dans cet esprit, nous avons introduit un modèle basé sur l'approximation dipolaire dit modèle du dipôle discret ou le modèle des dipôles couplés. Dans le cadre de ce modèle, chaque nanoparticule est représentée par un dipôle ponctuel et l'interaction entre les nanoparticules est de caractère dipolaire.

Chapitre 2

Propriétés optiques non linéaires des nanoparticules métalliques

2.1 Introduction

Au début des années soixantes, avec la mise au point du LASER (acronyme anglais pour Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), l'optique et la spectroscopie en particulier allaient subir une révolution majeure dont nous pouvons mesurer toute l'ampleur aujourd'hui. La lumière, polarisée, devenue cohérente spatialement et temporellement est, à l'instar des électrons, en mesure de mettre en évidence des propriétés de la matière d'un nouvel ordre. A partir de cette époque, les spectroscopies optiques devinrent plus riches en informations physique et variées en applications, notamment grâce aux travaux de Nicolaas Bloembergen [55-57] qui reçut le prix Nobel de Physique en 1981 pour sa contribution au développement de la spectroscopie LASER, notamment non linéaire. C'est dans ce contexte que les phénomènes liés à l'optique dite non linéaire, initiés théoriquement, ont commencé à être dévoilés expérimentalement grâce à la nouvelle source d'énergie intense et canalisée que constitue le LASER. En effet, jusque là, les études spectroscopiques étaient limitées à une interprétation du monde où les effets observés sur les objets dépendaient linéairement des causes qui les produisaient, alors que les mathématiques montraient depuis longtemps que l'on pouvait aller à des ordres supérieurs d'étude et de compréhension des phénomènes qui nous entourent. L'invention du LASER par T. H. Maiman [58] va permettre de s'affranchir progressivement de cette limitation.

Ainsi, en 1961, le groupe de Franken met en évidence le premier phénomène optique non linéaire [59] en générant à travers un cristal de quartz la seconde harmonique à 3472 Å d'un Laser à rubis pulsé d'une longueur d'onde de 6943 Å. Produire un tel processus non linéaire dans un matériau nécessite deux conditions : d'une part, celui-ci ne doit pas posséder de centre d'inversion au niveau de ses propriétés cristallines, ceci pour des raisons qui seront expliquées ultérieurement, et dont découle une conséquence fondamentale qui a permis la

réalisation d'une partie de notre travail. D'autre part, mettre en lumière ce type de propriétés optiques requiert, comme nous l'avons dit, d'accéder à une gamme d'intensité de champ électrique d'au moins 10^7 V/m, valeur qui s'approche de celle de 10^{11} V/m du champ électrique interne existant dans l'atome et ressenti par les électrons. Le LASER satisfait cette dernière condition.

A la fin des années 80, un développement important des spectroscopies non linéaires de surfaces des matériaux s'est produit, notamment grâce à Y. R. Shen qui, en 1987, fut le premier à mettre en évidence la spectroscopie par génération de fréquence somme simplement résonnante ou SFG (acronyme anglais pour Sum Frequency Generation) sur des échantillons organiques constitués de monocouches moléculaires auto-assemblées [60,61]. Contrairement à la spectroscopie de génération de second harmonique SHG (acronyme anglais pour Second Harmonic generation) qui ne révèle que les propriétés électroniques des matériaux, la SFG apporte une information supplémentaire vibrationnelle sur les molécules.

L'optique non linéaire (O.N.L.) est l'étude des phénomènes qui interviennent lors de la modification des propriétés optiques d'un système matériel par la présence de la lumière. Ces phénomènes sont dits "non linéaires" quand la réponse d'un système à un champ optique appliqué dépend de façon non linéaire de l'intensité de ce champ, par exemple comme le carré de l'intensité du laser incident.

Dans ce chapitre, nous rappellerons les conséquences de la présence d'une onde laser d'intensité élevée dans un milieu matériel. Nous commencerons par étudier la fonction réponse optique d'un milieu non linéaire, dite polarisation non linéaire. Nous introduirons, par l'occasion, le tenseur de susceptibilité non linéaire et nous passerons en revue ces différentes propriétés. Ensuite, nous nous intéresserons à la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu matériel non linéaire, par l'intermédiaire de l'équation d'onde. Nous continuerons en invoquant les différents processus non linéaire du second ordre et nous donnerons une attention particulière à la génération de second harmonique. Nous terminerons ce chapitre par une revue des différents développements expérimentaux et théoriques sur la génération de second harmonique dans les nanoparticules métalliques ou, en d'autres termes, la diffusion non linéaire d'ordre deux par ces nanoparticules. Nous aborderons essentiellement l'origine, la nature cohérente ou incohérente de la réponse de second harmonique ainsi que sa dépendance angulaire.

2.2 Réponse optique non linéaire

2.2.1 Développement non linéaire de la polarisation induite

Les lasers sont des sources de lumière cohérentes, caractérisées par un très haut degré de monochromaticité, une grande directionnalité et une forte intensité. Une telle intensité correspond à un champ électrique comparable aux champs internes des atomes et molécules. Il est clair dans ce cas que la notion familière de réponse optique linéaire caractérisée par un indice de réfraction constant, en d'autres termes une polarisation induite proportionnelle à l'amplitude du champ laser, cesse d'être valable. Ainsi, et ce même à des intensités lasers bien modérées, il apparaît une non linéarité dans la relation constitutive entre la polarisation d'un milieu et le champ électrique lumineux appliqué. Les processus optiques non linéaires sont des manifestations de cette non linéarité. Dans la plupart des cas, l'origine physique de cette propriété se situe au niveau microscopique du matériau (nature des atomes ou des molécules le constituant, structure cristalline, etc...) et sa description rigoureuse nécessite le recours à la mécanique quantique [62].

La description de tels processus peut se faire aussi par une extension de la notion de propagation linéaire du champ électromagnétique dans la matière. Elle repose sur l'usage des équations de Maxwell macroscopiques dans lesquelles la polarisation est exprimée au moyen d'un développement en puissance des amplitudes des champs présents dans le milieu (on ne négligera pas alors l'aspect vectoriel de cette amplitude). De la même façon que les propriétés linéaires d'un milieu sont décrites au moyen d'une seule quantité, la susceptibilité linéaire, les propriétés non linéaires d'un matériau sont caractérisées aussi par une série de susceptibilités optiques non linéaires d'ordre successif. Selon la structure cristalline du milieu et la forme du champ électrique le traversant, le matériau pourra donner lieu à un certain nombre d'effets non linéaires. Cette correspondance entre nature des processus et structures des susceptibilités permet ainsi une description globale et universelle des effets optiques non linéaires.

Ainsi, la mécanique quantique fournit le cadre adéquat pour l'estimation quantitative des susceptibilités et l'interprétation physique de la non linéarité, tandis que l'électromagnétisme classique permet de décrire de façon macroscopique la propagation et l'interaction des ondes entre elles et avec le milieu non linéaire.

Dans le cas où le champ électrique appliqué $\vec{E}(\vec{r}, t)$ est très inférieur au champ électrique caractéristique du système (par exemple, le champ liant l'électron au noyau atomique), en d'autres termes, la polarisation non linéaire représente une petite perturbation à

la polarisation totale, il est légitime d'effectuer un développement en série de la polarisation induite :

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) + \vec{P}^{(2)}(\vec{r}, t) + \dots + \vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) = \vec{P}_L(\vec{r}, t) + \vec{P}_{NL}(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

où $\vec{P}_L(\vec{r}, t) = \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)$ est la partie linéaire de la polarisation induite, développée dans le premier chapitre et $\vec{P}_{NL}(\vec{r}, t) = \vec{P}^{(2)}(\vec{r}, t) + \vec{P}^{(3)}(\vec{r}, t) + \dots + \vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t)$ sa partie non linéaire.

Dans le cas général où le champ optique incident est composé de n champs incidents, la polarisation $\vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t)$ d'ordre n est une fonction multilinéaire d'ordre n du champ électrique :

$$\vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}_{\alpha_1} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}_{\alpha_2} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}_{\alpha_n} \int_{-\infty}^{+\infty} dt_{\alpha_1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt_{\alpha_2} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dt_{\alpha_n} \quad (2.2)$$

$$\vec{R}^{(n)}(\vec{r}, t, \vec{r}_{\alpha_1}, \vec{r}_{\alpha_2}, \dots, \vec{r}_{\alpha_n}, t_{\alpha_1}, t_{\alpha_2}, \dots, t_{\alpha_n}) : \vec{E}(\vec{r}_{\alpha_1}, t_{\alpha_1}) \vec{E}(\vec{r}_{\alpha_2}, t_{\alpha_2}) \dots \vec{E}(\vec{r}_{\alpha_n}, t_{\alpha_n})$$

où la fonction réponse $\vec{R}^{(n)}$ est un tenseur d'ordre $(n+1)$.

Dans cette expression, nous avons tenu compte uniquement de l'hypothèse de non linéarité et d'homogénéité. En appliquant le principe d'invariance par translation dans le temps et l'espace de façon similaire à ce que nous avons fait pour la réponse optique linéaire, on obtient :

$$\vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}_{\alpha_1} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}_{\alpha_2} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}_{\alpha_n} \int_0^t d\tau_{\alpha_1} \int_0^t d\tau_{\alpha_2} \dots \int_0^t d\tau_{\alpha_n} \quad (2.3)$$

$$\vec{R}^{(n)}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha_1}, \dots, \vec{r} - \vec{r}_{\alpha_n}, \tau_{\alpha_1}, \tau_{\alpha_2}, \dots, \tau_{\alpha_n}) :$$

$$\vec{E}(\vec{r}_{\alpha_1}, t - \tau_{\alpha_1}) \vec{E}(\vec{r}_{\alpha_2}, t - \tau_{\alpha_2}) \dots \vec{E}(\vec{r}_{\alpha_n}, t - \tau_{\alpha_n})$$

$$= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}_{\alpha_1} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}_{\alpha_2} \dots \int_0^t d\vec{r}_{\alpha_n} \int_0^t d\tau_{\alpha_1} \int_0^t d\tau_{\alpha_2} \dots \int_0^t d\tau_{\alpha_n}$$

$$\vec{R}^{(n)}(\vec{r}_{\alpha_1}, \vec{r}_{\alpha_2}, \dots, \vec{r}_{\alpha_n}, \tau_{\alpha_1}, \tau_{\alpha_2}, \dots, \tau_{\alpha_n}) :$$

$$\vec{E}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha_1}, t - \tau_{\alpha_1}) \vec{E}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha_2}, t - \tau_{\alpha_2}) \dots \vec{E}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha_n}, t - \tau_{\alpha_n})$$

$$= \varepsilon_0 \vec{R}^{(n)} : \vec{E}(\vec{r}_{\alpha_1}) \otimes \vec{E}(\vec{r}_{\alpha_2}) \otimes \dots \otimes \vec{E}(\vec{r}_{\alpha_n})$$

où d'après le principe de causalité, la fonction réponse $\vec{R}^{(n)}$ n'est non nulle que si tous ses arguments en temps sont positifs.

Notons que l'écriture générale de la polarisation non linéaire (équation (2.3)) n'est pas limitée par l'approximation dipolaire électrique et est valable pour des réponses résonantes ou non de la matière.

L'interaction de la matière avec le champ électrique est gouvernée par les absorptions successives des photons qui peuvent avoir lieu à des temps différents. Les τ_i dans l'expression (2.3) représentent les intervalles de temps séparant les processus d'absorption. C'est la raison pour laquelle la fonction réponse du milieu s'exprime en fonction de ces intervalles de temps, alors que les champs électriques s'expriment en des temps donnés.

En exprimant les champs électriques à l'aide de leurs transformées de Fourier (équation (1.9)), l'expression (2.3) devient :

$$\begin{aligned} \vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \frac{1}{(2\pi)^{4n}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}_{\alpha_1} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}_{\alpha_2} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}_{\alpha_n} \int_0^t d\tau_{\alpha_1} \int_0^t d\tau_{\alpha_2} \dots \int_0^t d\tau_{\alpha_n} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k}_{\alpha_1} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k}_{\alpha_2} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k}_{\alpha_n} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\alpha_1} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\alpha_2} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\alpha_n} \\ \vec{R}^{(n)}(\vec{r}_{\alpha_1}, \vec{r}_{\alpha_2}, \dots, \vec{r}_{\alpha_n}, \tau_{\alpha_1}, \tau_{\alpha_2}, \dots, \tau_{\alpha_n}) : \vec{E}(\vec{k}_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_1}) \vec{E}(\vec{k}_{\alpha_2}, \omega_{\alpha_2}) \dots \vec{E}(\vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_n}) \\ \exp\left\{-i\left[\sum_{j=1}^n (\vec{k}_{\alpha_j} \cdot \vec{r}_{\alpha_j} - \omega_{\alpha_j} \tau_{\alpha_j})\right]\right\} \exp[i(\vec{k}_{\sigma} \cdot \vec{r} - \omega_{\sigma} t)] \end{aligned} \quad (2.4)$$

où, nous avons posé :

$$\omega_{\sigma} = \omega_{\alpha_1} + \omega_{\alpha_2} + \dots + \omega_{\alpha_n} \quad (2.5)$$

$$\vec{k}_{\sigma} = \vec{k}_{\alpha_1} + \vec{k}_{\alpha_2} + \dots + \vec{k}_{\alpha_n} \quad (2.6)$$

Par analogie avec la réponse optique linéaire, la polarisation non linéaire d'ordre n peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) = \frac{\varepsilon_0}{(2\pi)^{4n}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k}_{\alpha_1} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k}_{\alpha_2} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k}_{\alpha_n} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\alpha_1} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\alpha_2} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\alpha_n} \\ \vec{\chi}^{(n)}(\vec{k}_{\sigma}, \omega_{\sigma}; \vec{k}_{\alpha_1}, \dots, \vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_1}, \dots, \omega_{\alpha_n}) : \vec{E}(\vec{k}_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_1}) \vec{E}(\vec{k}_{\alpha_2}, \omega_{\alpha_2}) \dots \vec{E}(\vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_n}) \\ \exp[i(\vec{k}_{\sigma} \cdot \vec{r} - \omega_{\sigma} t)] \end{aligned} \quad (2.7)$$

où nous avons introduit la quantité

$$\begin{aligned} \vec{\chi}^{(n)}(\vec{k}_{\sigma}, \omega_{\sigma}; \vec{k}_{\alpha_1}, \vec{k}_{\alpha_2}, \dots, \vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_2}, \dots, \omega_{\alpha_n}) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}_{\alpha_1} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}_{\alpha_2} \dots \int_0^t d\vec{r}_{\alpha_n} \\ \int_0^t d\tau_{\alpha_1} \int_0^t d\tau_{\alpha_2} \dots \int_0^t d\tau_{\alpha_n} \vec{R}^{(n)}(\vec{r}_{\alpha_1}, \vec{r}_{\alpha_2}, \dots, \vec{r}_{\alpha_n}, \tau_{\alpha_1}, \tau_{\alpha_2}, \dots, \tau_{\alpha_n}) \\ \exp\left\{-i\left[\sum_{j=1}^n (\vec{k}_{\alpha_j} \cdot \vec{r}_{\alpha_j} - \omega_{\alpha_j} \tau_{\alpha_j})\right]\right\} \end{aligned} \quad (2.8)$$

qui représente la transformée de Fourier multidimensionnelle de la réponse temporelle. C'est un tenseur d'ordre $n+1$. On l'appelle tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre n .

Dans de nombreux ouvrages d'optique non linéaire [62], le tenseur de susceptibilité non linéaire est noté $\tilde{\chi}^{(n)}(\vec{k}_\sigma, \omega_\sigma; \vec{k}_{\alpha_1}, \vec{k}_{\alpha_2}, \dots, \vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_2}, \dots, \omega_{\alpha_n})$. Une telle notation fait ressortir explicitement la fréquence engendrée et sera utilisée dans cette thèse. On rencontre également d'autres notations comme $\tilde{\chi}^{(n)}(-\vec{k}_\sigma, -\omega_\sigma; \vec{k}_{\alpha_1}, \vec{k}_{\alpha_2}, \dots, \vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_2}, \dots, \omega_{\alpha_n})$ [57].

La transformée de Fourier multidimensionnelle de la polarisation non linéaire est donnée par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \bar{P}^{(n)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \frac{1}{(2\pi)^{4n}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k}_{\alpha_1} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k}_{\alpha_2} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k}_{\alpha_n} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\alpha_1} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\alpha_2} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\alpha_n} \bar{P}^{(n)}(\vec{k}_\sigma, \omega_\sigma): \\ \bar{E}(\vec{k}_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_1}) \bar{E}(\vec{k}_{\alpha_2}, \omega_{\alpha_2}) \dots \bar{E}(\vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_n}) \exp[i(\vec{k}_\sigma \cdot \vec{r} - \omega_\sigma t)] \end{aligned} \quad (2.9)$$

où \vec{k}_σ et ω_σ sont donnés par les relations (2.5) et (2.6). En comparant les équations (2.7) et (2.9), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \bar{P}^{(n)}(\vec{k}_\sigma, \omega_\sigma) = \varepsilon_0 K^{(n)} \tilde{\chi}^{(n)}(\vec{k}_\sigma, \omega_\sigma; \vec{k}_{\alpha_1}, \vec{k}_{\alpha_2}, \dots, \vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_2}, \dots, \omega_{\alpha_n}): \\ \bar{E}(\vec{k}_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_1}) \bar{E}(\vec{k}_{\alpha_2}, \omega_{\alpha_2}) \dots \bar{E}(\vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_n}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

En termes de composantes cartésiennes, dans la convention d'Einstein, l'équation (2.27) s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} P_i^{(n)}(\vec{k}_\sigma, \omega_\sigma) = \varepsilon_0 K^{(n)} \chi_{i i_1 i_2 \dots i_n}^{(n)}(\vec{k}_\sigma, \omega_\sigma; \vec{k}_{\alpha_1}, \vec{k}_{\alpha_2}, \dots, \vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_2}, \dots, \omega_{\alpha_n}): \\ E_{i_1}(\vec{k}_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_1}) E_{i_2}(\vec{k}_{\alpha_2}, \omega_{\alpha_2}) \dots E_{i_n}(\vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_n}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Dans la relation (2.11), il y a deux types de sommes : une somme sur les indices (i_1, i_2, \dots, i_n) qui représentent les coordonnées cartésiennes et une somme qui porte sur les indices $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ associés aux champs et qui peut varier de 0 à n (l'ordre de la non linéarité). Notons aussi que les fréquences peuvent prendre des valeurs négatives. On donnera dans la suite un exemple de développement de cette relation pour les processus non linéaire du second ordre. Le facteur K est défini par :

$$K^{(n)} = 2^{l+m-n} p \quad (2.12)$$

où p est le nombre de permutations distinctes $(\omega_{\alpha_1}, \vec{k}_{\alpha_1}; \omega_{\alpha_2}, \vec{k}_{\alpha_2}; \dots, \omega_{\alpha_n}, \vec{k}_{\alpha_n})$, n est l'ordre de la non linéarité, m est la nombre de champ statique (d.c) et $l=1$ si $\omega \neq 0$ et 0 ailleurs.

Pour que le tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre n soit défini de façon univoque, on le suppose invariant dans les $n!$ permutations des triplets $\{(i_1, \vec{k}_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_1}), (i_2, \vec{k}_{\alpha_2}, \omega_{\alpha_2}), \dots, (i_n, \vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_n})\}$, ce qui revient à permuter les champs dans les relations (2.10) et (2.11). Remarquons que la réponse non linéaire dans le domaine temporel

est une grandeur réelle (de même que la polarisation non linéaire). On peut déduire de l'équation (2.10) que :

$$\left[\tilde{\chi}^{(n)}(\vec{k}_\sigma, \omega_\sigma; \vec{k}_{\alpha_1}, \dots, \vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_1}, \dots, \omega_{\alpha_n}) \right]^* = \tilde{\chi}^{(n)}(-\vec{k}_\sigma, -\omega_\sigma; -\vec{k}_{\alpha_1}, \dots, -\vec{k}_{\alpha_n}, -\omega_{\alpha_1}, \dots, -\omega_{\alpha_n}) \quad (2.13)$$

Enfin, comme le montre les équations (2.10) et (2.11), la polarisation non linéaire contient des composantes de fréquence absentes dans les champs électriques incidents. Le champ rayonné par les dipôles induits dans le matériau peut donc conduire à la génération d'ondes ayant des fréquences nouvelles. La relation (2.6) traduit plus particulièrement le fait que la composante de polarisation d'indice m n'oscille pas dans tout le matériau avec la même phase. La variation spatiale de cette phase reflète celle des produits des champs lasers induisant la polarisation. Il est donc naturel qu'elle soit décrite par le vecteur d'onde \vec{k} égale à la somme des vecteurs d'ondes des champs lasers impliqués dans l'expression (2.11).

2.2.2 Propriétés des susceptibilités non linéaires

La connaissance des propriétés de symétrie des susceptibilités $\tilde{\chi}^{(n)}$ est essentielle puisqu'elles permettent souvent de réduire de façon considérable le nombre de termes indépendants dans l'équation (2.10) ou (2.11). En plus du principe de causalité, exprimée aussi à travers les relations de Kramers-Kronigs [62], on sait que la polarisation est une quantité réelle (équation (2.13)), ce qui réduit de moitié le nombre de termes dans l'équation (2.27). En plus de ces deux propriétés, on utilise couramment les propriétés et les approximations suivantes :

2.2.2.1 Approximation de la réponse locale

L'approximation de la réponse locale a été déjà introduite pour la réponse linéaire. Si l'on tien compte de cette approximation, la polarisation non linéaire d'ordre n s'écrit :

Dans l'espace temporel :

$$\begin{aligned} \vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int_0^t d\tau_{\alpha_1} \int_0^{\tau_{\alpha_1}} d\tau_{\alpha_2} \dots \int_0^{\tau_{\alpha_{n-1}}} d\tau_{\alpha_n} \vec{R}^{(n)}(\tau_{\alpha_1}, \dots, \tau_{\alpha_n}) : \\ \vec{E}(\vec{r}, t - \tau_{\alpha_1}) \vec{E}(\vec{r}, t - \tau_{\alpha_2}) \dots \vec{E}(\vec{r}, t - \tau_{\alpha_n}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

et dans l'espace de Fourier :

$$\vec{P}^{(n)}(\vec{r}, \omega_\sigma) = \varepsilon_0 K^{(n)} \tilde{\chi}^{(n)}(\omega_\sigma, \omega_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_2}, \dots, \omega_{\alpha_n}) : \vec{E}(\vec{r}, \omega_{\alpha_1}) \vec{E}(\vec{r}, \omega_{\alpha_2}) \dots \vec{E}(\vec{r}, \omega_{\alpha_n}) \quad (2.15)$$

2.2.2.2 Symétrie intrinsèque de permutation

Les indices de sommation figurant dans l'équation (2.11) i_j ($j = 1, \dots, n$) sont des indices muets, l'expression reste inchangée dans toute permutation de type $i_j \leftrightarrow i_k$.

En conséquence, $\forall (i_j, i_k) / (j, k = 1, \dots, n)$, on a :

$$\begin{aligned} & \chi_{\ddot{i}_1 \ddot{i}_2 \ddot{i}_3 \dots \ddot{i}_j \dots \ddot{i}_k \dots \ddot{i}_n}^{(n)}(\vec{k}_\sigma, \omega_\sigma; \vec{k}_{\alpha_1}, \vec{k}_{\alpha_2}, \dots, \vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_2}, \dots, \omega_{\alpha_n}) \\ & == \chi_{\ddot{i}_1 \ddot{i}_2 \ddot{i}_3 \dots \ddot{i}_k \dots \ddot{i}_j \dots \ddot{i}_n}^{(n)}(\vec{k}_\sigma, \omega_\sigma; \vec{k}_{\alpha_1}, \vec{k}_{\alpha_2}, \dots, \vec{k}_{\alpha_k}, \dots, \omega_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_2}, \dots, \omega_{\alpha_n}) \end{aligned} \quad (2.16)$$

La symétrie intrinsèque est une propriété fondamentale de l'interaction entre la lumière et la matière. Elle signifie qu'il n'y a pas de précedence d'un champ sur l'autre. Ce qui se traduit par la commutativité des produits entre les champs électriques.

2.2.2.3 La centrosymétrie

On dit qu'un matériau possède la symétrie d'inversion (on dit aussi qu'il est centrosymétrique) lorsque les constituants élémentaires responsables de sa réponse non linéaire sont globalement ou individuellement invariants par parité (c'est-à-dire l'échange de direction dans l'espace $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$). Le principe de Curie-Newmann impose que leurs propriétés physiques aient cette symétrie aussi. Donc, pour un tel matériau la polarisation doit nécessairement changer de signe (deux directions opposées étant rigoureusement équivalentes) lorsque le champ électrique change de signe aussi. Cette propriété implique qu'il ne peut y avoir de puissances paires du champ électrique ou de polarisation non linéaire d'ordre paire dans le développement de la polarisation (équation (2.1)). Notons qu'elle n'est valable que dans de l'approximation dipolaire. Ainsi, dans le cadre de cette approximation, pour un matériau possédant la symétrie d'inversion, les susceptibilités non linéaires d'ordre pair sont toutes nulles. La non linéarité non nulle d'ordre le plus bas est donc celle d'ordre 3.

En effet, supposons que nous ayons un matériau centrosymétrique soumis à deux champs électriques, et considérant l'expression de la polarisation non linéaire du second ordre représentée sur les deux schémas de la Figure 2.1 :

$$\vec{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \tilde{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} \quad (2.17)$$

$$\vec{P}^{(2)'} = \varepsilon_0 \tilde{\chi}^{(2)} : \vec{E}'\vec{E}' \quad (2.18)$$

Vu la géométrie des propriétés électroniques du système de la Figure 2.1, les champs électriques et les polarisations respectent les conditions suivantes :

$$\vec{E}' = -\vec{E} \quad (2.19)$$

$$\bar{P}^{(2)'} = -\bar{P}^{(2)} \quad (2.20)$$

d'où on tire immédiatement en considérant les expressions (2.17) et (2.18) :

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 \tilde{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} &= -\varepsilon_0 \tilde{\chi}^{(2)} : \vec{E}'\vec{E}' \\ \Leftrightarrow \varepsilon_0 \tilde{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} &= -\varepsilon_0 \tilde{\chi}^{(2)} : (-\vec{E})(-\vec{E}) \\ \Leftrightarrow \tilde{\chi}^{(2)} &= -\tilde{\chi}^{(2)} \\ \Leftrightarrow \tilde{\chi}^{(2)} &= \vec{0} \end{aligned} \quad (2.21)$$

La seule solution pour la susceptibilité non linéaire du second ordre est donc nulle dans toutes les directions, ce qui signifie que les matériaux centrosymétriques n'ont pas de réponse non linéaire du second ordre dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique.

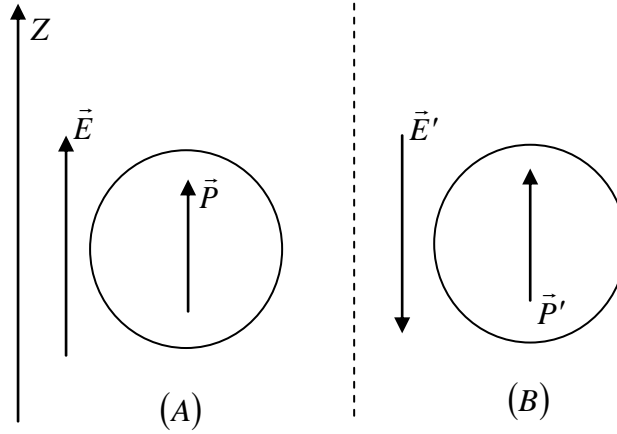


Figure 2.1 : Schémas illustrant la propriété de centrosymétrie au niveau des caractéristiques électroniques d'un système donné. Le point noir de chaque cercle est l'élément de symétrie bien connu appelé centre d'inversion.

(A) : champ électrique incident orienté selon $+Z$.

(B) : champ électrique incident orienté selon $+Z$.

2.2.2.4 Cas d'un milieu sans perte

Dans le cas où le milieu non linéaire est sans perte (on dit également que le milieu est non absorbant ou purement dispersif). Deux propriétés de symétrie se manifestent. La première reflète le fait que toutes les susceptibilités non linéaires sont purement réelles. La seconde, qui porte le nom de symétrie complète de permutation, exprime le fait que toutes les fréquences des susceptibilités peuvent être permutées dès lors que l'on permute de la même façon les indices associés aux coordonnées cartésiennes.

$$\begin{aligned} & \chi_{\ddot{u}_1 \ddot{i}_2 \ddot{i}_3 \dots \ddot{i}_j \dots \ddot{i}_k \dots \ddot{i}_n}^{(n)} \left(\vec{k}_\sigma, \omega_\sigma; \vec{k}_{\alpha_1}, \vec{k}_{\alpha_2}, \dots, \vec{k}_{\alpha_j}, \dots, \vec{k}_{\alpha_k}, \dots, \vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_2}, \dots, \omega_{\alpha_n} \right) \\ & = \chi_{\ddot{u}_1 \ddot{i}_2 \ddot{i}_3 \dots \ddot{i}_k \dots \ddot{i}_j \dots \ddot{i}_n}^{(n)} \left(\vec{k}_\sigma, \omega_\sigma; \vec{k}_{\alpha_1}, \vec{k}_{\alpha_2}, \dots, \vec{k}_{\alpha_k}, \dots, \vec{k}_{\alpha_j}, \dots, \vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_2}, \dots, \omega_{\alpha_n} \right) \end{aligned} \quad (2.22)$$

2.2.2.5 Symétrie de Kleinman

Le fait que toutes les fréquences impliquées dans un processus non linéaire soient situées très loin de toute fréquence de résonance du matériau a deux conséquences importantes. D'une part, le matériau se comporte comme un milieu sans perte, de sorte que les propriétés de symétrie évoquées précédemment s'appliquent. D'autres part, on peut considérer en bonne approximation que les susceptibilités non linéaires sont indépendantes des fréquences. Cette propriété de symétrie implique que les susceptibilités non linéaires sont invariantes par permutation quelconque des indices des coordonnées cartésiennes, sans changer les fréquences. Signalons que si les pulsations mises en jeu sont très éloignées de toute pulsation de résonance du milieu est équivalent à dire que la réponse non linéaire est instantanée. Sous cette condition, on a :

$$\begin{aligned} & \chi_{\ddot{u}_1 \ddot{i}_2 \ddot{i}_3 \dots \ddot{i}_j \dots \ddot{i}_k \dots \ddot{i}_n}^{(n)} \left(\vec{k}_\sigma, \omega_\sigma; \vec{k}_{\alpha_1}, \vec{k}_{\alpha_2}, \dots, \vec{k}_{\alpha_j}, \dots, \vec{k}_{\alpha_k}, \dots, \vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_2}, \dots, \omega_{\alpha_n} \right) \\ & = \chi_{\ddot{u}_1 \ddot{i}_2 \ddot{i}_3 \dots \ddot{i}_k \dots \ddot{i}_j \dots \ddot{i}_n}^{(n)} \left(\vec{k}_\sigma, \omega_\sigma; \vec{k}_{\alpha_1}, \vec{k}_{\alpha_2}, \dots, \vec{k}_{\alpha_j}, \dots, \vec{k}_{\alpha_k}, \dots, \vec{k}_{\alpha_n}, \omega_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_2}, \dots, \omega_{\alpha_n} \right) \end{aligned} \quad (2.23)$$

et

$$P_i^{(n)}(\vec{r}, \omega_\sigma) = \varepsilon_0 K^{(n)} \chi_{\ddot{u}_1 \ddot{i}_2 \ddot{i}_3 \dots \ddot{i}_n}^{(n)} : E_{i_1}(\vec{r}, \omega_{\alpha_1}) E_{i_2}(\vec{r}, \omega_{\alpha_2}) \dots E_{i_n}(\vec{r}, \omega_{\alpha_n}) \quad (2.24)$$

2.2.2.6 Symétrie Cristalline

La prise en compte des symétries du cristal diminue encore le nombre d'éléments des tenseurs de susceptibilités non linéaires indépendants. Plus le degré de symétrie du cristal est élevé, plus le nombre d'éléments non nuls et indépendants du tenseur de susceptibilité non linéaire est faible. Donc, tout dépend du groupe ponctuel auquel appartient la structure cristalline du matériau en question [62].

2.3 Propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu non linéaire

La relation constitutive entre polarisation non linéaire et le champ électrique caractérise entièrement la réponse non linéaire d'origine électrique d'un matériau soumis à une onde électromagnétique incidente. Or, pour décrire cette propagation, il est nécessaire de prendre en compte le couplage entre les ondes lumineuses et la polarisation qu'elles induisent.

Ce couplage est décrit au moyen d'une équation des ondes non linéaires issue des équations de Maxwell, où la polarisation joue le rôle d'un terme source.

2.3.1 Equation d'onde non linéaire

Dans l'équation d'onde générale (1.25), si on développe la polarisation totale en une polarisation linéaire et non linéaire (équation (2.1)), elle devient:

$$\begin{aligned} \Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} &= \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \\ &= \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{(2)}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} + \dots \end{aligned} \quad (2.25)$$

où nous avons développé de manière explicite le terme non linéaire de la polarisation $\vec{P}^{NL}(\vec{r}, t)$. Ce terme source dans l'équation de propagation est à l'origine de nombreux phénomènes non linéaires.

En optique non linéaire le terme $\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t))$ est généralement non nul même pour un milieu isotrope conséquence de la relation générale (1.20) entre $\vec{D}(\vec{r}, t)$ et $\vec{E}(\vec{r}, t)$. Heureusement, dans la majorité des cas d'intérêts pratiques, ce terme peut généralement être négligé même s'il n'est pas identiquement nul. C'est le cas lorsque l'approximation de enveloppe lentement variable est valable et l'angle de double réfraction négligeable. Deux hypothèses que nous adopterons par la suite. Sous ces conditions, l'équation (2.25) s'écrit alors :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (2.26)$$

Cette expression est l'équation d'onde non linéaire la plus générale. En l'absence de la polarisation non linéaire, on retrouve l'équation de propagation de l'optique linéaire (équation (1.27)).

En explicitant la polarisation linéaire en fonction du champ, grâce à l'équation (1.18), l'équation (2.26) devient :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{\vec{\epsilon}_r}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (2.27)$$

Si le champ incident est composé de plusieurs fréquences, on peut représenter ce dernier ainsi que la polarisation comme une somme de leurs différentes composantes en fréquence :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}_n(\vec{r}, t) \quad (2.28)$$

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{P}_n(\vec{r}, t) \quad (2.29)$$

où la somme est effectuée sur les fréquences positives du champ uniquement. Si nous injectons les expressions (2.28) et (2.29) dans l'équation (2.27), nous obtenons une équation analogue à celle-ci et valable pour chaque composante en fréquence du champ :

$$\Delta \vec{E}_n(\vec{r}, t) - \frac{\vec{\epsilon}_r(\omega_n)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_n(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}_n^{NL}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (2.30)$$

Nous représentons ensuite chaque composante en fréquence en termes de son amplitude complexe :

$$\vec{E}_n(\vec{r}, t) = \vec{E}_n(\vec{r}) \exp(-i\omega_n t) + cc \quad (2.31)$$

$$\vec{P}_n(\vec{r}, t) = \vec{P}_n(\vec{r}) \exp(-i\omega_n t) + cc \quad (2.32)$$

et en introduisant les équations (2.31) et (2.32) dans l'équation (2.30), on obtient, pour chaque composante en fréquence du champ optique, l'équation d'onde de l'amplitude complexe associée :

$$\Delta \vec{E}_n(\vec{r}) + \frac{\omega_n^2}{c^2} \vec{\epsilon}_r(\omega_n) \vec{E}_n(\vec{r}) = -\frac{\omega_n^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{P}_n^{NL}(\vec{r}) \quad (2.33)$$

Remarquons que les équations (2.31) et (2.32) expriment simplement une décomposition discrète de Fourier temporelle du champ électrique et de la polarisation du milieu. L'équation (2.33) peut s'écrire encore sous la forme :

$$\Delta \vec{E}_n(\vec{r}) + \frac{\omega_n^2}{c^2} [\vec{n}(\omega_n)]^2 \vec{E}_n(\vec{r}) = -\frac{\omega_n^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{P}_n^{NL}(\vec{r}) \quad (2.34)$$

où $[\vec{n}(\omega_n)]^2 = \vec{\epsilon}_r(\omega_n) = I + \vec{\chi}^{(1)}(\omega_n)$ est le tenseur de l'indice de réfraction linéaire du milieu à la fréquence ω_n .

L'équation (2.30) est écrite dans le domaine temporel et l'équation (2.34) est son équivalent dans l'espace réciproque (de Fourier). Cette dernière peut être aussi obtenue en utilisant simplement la transformée de Fourier.

L'équation (2.34) est appelée équation d'onde non linéaire. Elle a la forme de l'équation d'onde habituelle pour un milieu d'indice de réfraction $\vec{n}(\omega_n)$ mais possède un terme source proportionnel à la polarisation non linéaire du milieu. Les produits d'amplitudes des champs contenus dans $\vec{P}_n^{NL}(\omega_n)$ décrivent l'interaction entre les ondes laser présentes

dans le milieu non linéaire, les coefficients de couplage entre ondes étant proportionnels aux susceptibilités non linéaires du matériau. Du fait de ces termes d'interaction à plusieurs ondes, la propagation des champs dans le milieu non linéaire doit, en fait, être décrite par un système d'équations couplées du type (2.34).

2.3.2 Simplification du système d'ondes couplées

Lors de l'analyse d'une situation concrète, plusieurs facteurs contribuent à rendre peu important le nombre d'équations couplées à prendre en compte. Parmi ces facteurs, on cite :

2.3.2.1 Exaltation résonante des non linéarités

Le phénomène d'exaltation résonante des non linéarités est souvent très sélectif en fréquence. Le nombre de composantes des tenseurs de susceptibilités non linéaires ayant une valeur non négligeable peut ainsi être très restreint, réduisant significativement le nombre d'équations non linéaires couplées.

2.3.2.2 La condition d'accord de phase

L'intensité du champ rayonné par une composante de la polarisation dépend cruciallement de la relation de phase entre les dipôles dans le matériau. Le champ total rayonné par le milieu non linéaire est en effet égal à la somme des champs émis par chacun de ces dipôles, qui oscillent avec une phase dépendante du champ électrique auquel ils sont soumis. La variation spatiale de cette phase est décrite par le vecteur d'onde associé à la composante de polarisation. Ainsi, le champ de fréquence ω_m , émis par la composante de polarisation $\vec{P}(\omega_m)$, subira nécessairement un déphasage à la propagation caractérisé par un vecteur d'onde \vec{k}_m de module $k(\omega_m)$.

La condition pour que les champs rayonnés par les dipôles dans le matériau interfèrent de façon constructive est que le déphasage à la propagation, décrit par le vecteur d'onde \vec{k}_m , compense exactement la différence de phase entre les dipôles liée à la propagation des ondes lasers incidentes, décrite par le vecteur d'onde \vec{k}_σ . En d'autres termes, il faut que ces vecteurs d'ondes vérifient :

$$\vec{k}_m = \vec{k}_\sigma = \sum_i \vec{k}_{\alpha_i} \quad (2.35)$$

Cette condition est appelée condition d'accord de phase. En termes de photons, la condition d'accords de phase s'interprète comme la conservation de l'impulsion.

Ce déphasage $\Delta\vec{k} = \vec{k}_\sigma - \vec{k}_m$ peut atteindre 2π après avoir traversé une longueur spécifique du matériau. Cette longueur est appelée "longueur de cohérence (L_c)" et elle est définie de la façon suivante :

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k} \quad (2.36)$$

Contrairement au principe de conservation de l'énergie qui est toujours vérifié, l'accord de phase est une condition qui ne se réalise pas toujours. En effet, la vitesse de la lumière dans un matériau dispersif varie selon la longueur d'onde à cause de la variation de l'indice de réfraction. Dans certains cristaux non linéaires, une combinaison particulière des conditions d'orientation du cristal et de température fait en sorte que, à cause de la biréfringence, la lumière fondamentale et celle générée sont confrontées au même indice de réfraction et restent donc en phase en se propageant. Cette méthode est appelée "Accord de phase par biréfringence" (BPM pour acronyme anglais de biréfringent phase Matching). Sa découverte est attribuée à Joseph Paul D. Maker en 1962 [63].

Toujours dans la même année (1962), une nouvelle méthode d'accord de phase a été imaginée par Nicolas Bloembergen et John Armstrong et indépendamment par P. A. Franken. Cette méthode est appelée "Quasi-accord de phase" (QPM pour acronyme anglais de Quasi Phase Matching). Elle est basée sur la modulation périodique du signe du coefficient non linéaire dans le matériau. Le signe de la non linéarité du matériau est donc inversé à chaque longueur de cohérence. Ceci équivaut à rajouter une phase π au désaccord de phase, c'est-à-dire à renverser le sens du transfert d'énergie entre les ondes. Les interférences destructives qui ont normalement lieu à chaque longueur de cohérence sont supprimées, et la puissance des ondes générées peut croître continuellement à la traversée du milieu non linéaire [56, 64, 65].

Si la condition d'accord de phase est remplie, il sera ainsi possible d'éliminer du système d'équations non linéaires couplées toutes les composantes de polarisation ne satisfaisant pas de façon évidente cette condition.

2.3.2.3 La limite des interactions non linéaires faibles

Lorsque l'on est dans une situation où les interactions non linéaires sont suffisamment faibles, il est souvent possible de négliger la modification de l'amplitude des champs incidents de forte intensité lors de leur propagation dans le matériau non linéaire. En

conséquence, les équations d'évolution des champs incidents peuvent être négligées, tandis que celles des nouveaux champs générés deviennent généralement linéaires, en d'autres mots, on néglige les termes proportionnels aux produits de deux ou plusieurs champs nouvellement générés, d'amplitudes faibles.

2.3.2.4 L'approximation paraxiale

On suppose une onde progressive se propageant dans la direction des z positifs. Nous avons déjà démontré que l'équation d'onde non linéaire pour chaque fréquence du champ total est donnée par l'équation (2.59).

Les ondes incidentes ainsi que les polarisations non linéaires ayant une structure d'onde plane, il est en effet naturel de chercher à les décrire sous les forme d'un produit d'une fonction enveloppe et de l'onde plane solution de l'équation d'onde homogène associée.

Ainsi, nous pouvons écrire l'amplitude complexe $\vec{E}_n(\vec{r}, t)$ et $\vec{P}_n^{NL}(\vec{r}, t)$ correspondant à chaque fréquence sous la forme :

$$\vec{E}_n(r, t) = \vec{A}_n(\vec{r}) e^{-i(k_n z)} \quad (2.37)$$

$$\vec{P}_n^{NL}(r, t) = \vec{P}_n^{NL}(\vec{r}) e^{-i(k'_n z)} \quad (2.38)$$

où les enveloppes $\vec{A}_n(\vec{r})$ et $\vec{P}_n^{NL}(\vec{r})$ sont spatialement variables pour tenir compte de la structure confinée des faisceaux lasers. On admet aussi la possibilité d'un désaccord de phase entre $\vec{E}_n(\vec{r}, t)$ et $\vec{P}_n^{NL}(\vec{r}, t)$, en prenant un vecteur d'onde pour $\vec{P}_n^{NL}(k'_n)$ différent de celui de $\vec{E}_n(k_n)$.

Avec cette convention, la dépendance spatiale rapide (à l'échelle de la longueur d'onde optique) du champ est entièrement contenue dans l'exponentiel complexe de l'équation (2.37), tandis que la fonction enveloppe décrit l'évolution à grande échelle du champ sous l'effet du couplage non linéaire. C'est l'approximation dite paraxiale.

En injectant les relations (2.37) et (2.38) dans l'équation (2.34), on aura :

$$\left[\frac{\partial^2 \vec{A}_n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{A}_n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vec{A}_n}{\partial z^2} - 2ik_n \frac{\partial \vec{A}_n}{\partial z} \right] e^{i(\omega_n t - k_n z)} = -\frac{\omega_n^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{P}_n^{NL}(\vec{r}) e^{-i(k'_n z)} \quad (2.39)$$

et on admet que l'enveloppe varie dans la direction de propagation bien moins vite qu'une période d'oscillations (une longueur d'onde) :

$$\frac{\partial^2 \vec{A}_n}{\partial z^2} \ll k_n \frac{\partial \vec{A}_n}{\partial z}, \quad \frac{\partial \vec{A}_n}{\partial z} \ll k \vec{A}_n \quad (2.40)$$

C'est l'approximation de l'enveloppe lentement variable. L'équation (2.39) devient par conséquent :

$$\left[\frac{\partial^2 \vec{A}_n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{A}_n}{\partial y^2} - 2ik_n \frac{\partial \vec{A}_n}{\partial z} \right] = -\frac{\omega_n^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{P}_n^{NL}(\vec{r}) e^{-i\Delta k_n z} \quad (2.41)$$

où $\Delta k_n = k'_n - k_n$ est le désaccord de phase.

En introduisant le laplacien transverse $\Delta_{\perp} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$, qui rend compte de la diffraction de

l'onde électromagnétique dans le milieu, l'équation (2.41) s'écrit :

$$\left[\Delta_{\perp} \vec{A}_n(\vec{r}) - 2ik_n \frac{\partial \vec{A}_n(\vec{r})}{\partial z} \right] = -\frac{\omega_n^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{P}_n^{NL}(\vec{r}) e^{-i\Delta k_n z} \quad (2.42)$$

C'est l'équation d'onde non linéaire dans le cadre de l'approximation paraxiale.

2.3.3 Les faisceaux gaussiens

Dans une grande gamme de problèmes en optique linéaire et non linéaire, on peut supposer que le champ électrique possède une extension infinie et qu'il est constant en amplitude et en phase dans le plan transverse (c'est-à-dire perpendiculaire à la direction de propagation). Ainsi, l'amplitude complexe dans ce cas, devient seulement une fonction de z et de t ($A(z, t)$). Une telle onde est appelée onde plane infinie ou simplement onde plane. Mais ce n'est qu'une approximation, car un faisceau laser possède une extension transversale finie et varie spatialement dans la direction transversale.

Dans le cas où le terme source s'annule ($P_n^{(NL)} = 0$), la solution de l'équation (2.42) est une onde (faisceau) qui possède une distribution en intensité transverse gaussiennes et présentant une symétrie cylindrique [66] :

$$A(r, z) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp\left[-\frac{r^2}{w^2(z)}\right] \exp[i\xi(z)] \exp\left[-i\frac{kr^2}{2R(z)}\right] \quad (2.43)$$

C'est le mode dit fondamental ou TM_{00} d'un faisceau gaussien circulaire. Le champ associé à un tel faisceau est :

$$\begin{aligned} \vec{E}(r, z, t) = A(r, z) e^{-ikz} e^{i\omega t} \hat{n} = E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp\left[-\frac{r^2}{w^2(z)}\right] \\ \exp[i\xi(z)] \exp(-ikz) \exp\left[-i\frac{kr^2}{2R(z)}\right] e^{i\omega t} \hat{n} \end{aligned} \quad (2.44)$$

où le vecteur \hat{n} représente la polarisation de l'onde.

La quantité $w(z)$ mesure la décroissance gaussienne de l'amplitude avec la distance à l'axe Z . Ce paramètre est la distance au bout de laquelle l'amplitude est égale à $1/e$ fois sa valeur sur l'axe. Le rayon $w(z)$ est donc une mesure de l'extension radiale du faisceau. Il est donné par la relation suivante :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_r}\right)^2} \quad (2.45)$$

où $w_0 = w(z=0)$. La quantité $2w_0$ représente le diamètre du faisceau en $z=0$, on l'appelle rayon de ceinture (pincement) ou waist. C'est la taille minimale à partir de laquelle le faisceau diverge.

La longueur de Rayleigh z_R est la distance (comptée à partir du waist) au bout de laquelle la taille du faisceau a augmenté d'un facteur de $\sqrt{2}$. Il définit la distance sur laquelle le faisceau garde une taille relativement constante. Il est donné par :

$$z_R = \frac{n\pi w_0}{\lambda} \quad (2.46)$$

où n est l'indice de réfraction du milieu et λ la longueur d'onde optique dans le vide du faisceau.

$R(z)$ est le rayon du front d'onde du faisceau gaussien, on l'appelle aussi rayon de courbure du faisceau. Il est donné par :

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_r}{z}\right)^2 \right] \quad (2.47)$$

$\xi(z)$ est un retard de phase qui varie entre $-\frac{\pi}{2}$ ($z = -\infty$) et $+\frac{\pi}{2}$ ($z = +\infty$). Il correspond au retard des fronts de l'onde par rapport à ceux d'une onde plane ou sphérique. Le retard total accumulé lorsque l'onde se propage de ($z = -\infty$) à ($z = +\infty$) est donc π . Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Gouy (phase de Gouy). Le retard de phase $\xi(z)$ est donnée par :

$$\xi(z) = -\arctan\left(\frac{z}{z_R}\right) \quad (2.48)$$

On définit enfin la divergence angulaire du faisceau donnée par :

$$\theta = \frac{\lambda}{\pi w_0} \quad (2.49)$$

Tous ces paramètres sont représentés sur la Figure 2.2 [66].

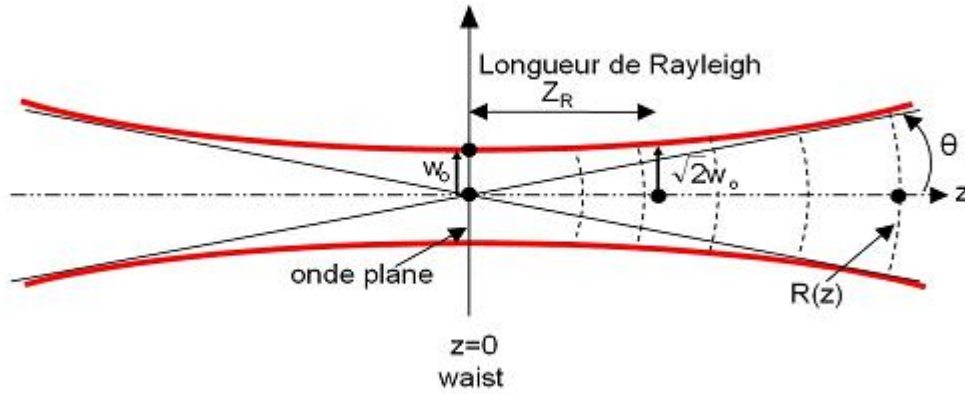


Figure 2.2 : Propriétés d'un faisceau gaussien [66]

Dans les travaux théoriques, il est beaucoup plus avantageux de représenter le faisceau gaussien dans une forme compacte mais moins intuitive [62] :

$$A(r, z) = \frac{E_0}{1 - i\zeta} \exp\left[-\frac{r^2}{w_0^2(1 - i\zeta)}\right] \quad (2.50)$$

où $\zeta = \frac{2z}{b}$ est une coordonnée longitudinale sans dimension définie en fonction du paramètre confocal :

$$b = \frac{2\pi w_0^2}{\lambda} = 2z_R = k w_0^2 \quad (2.51)$$

Le paramètre confocal représente l'extension longitudinale de la région focale du faisceau gaussien.

2.4 Les interactions optiques non linéaires

2.4.1 Les interactions optiques non linéaires paramétriques et non paramétriques

Comme nous l'avons dit, les susceptibilités optiques dans le domaine des fréquences sont, en général, des quantités complexes. Les susceptibilités non linéaires complexes peuvent s'exprimer comme $\vec{\chi}^{(n)} = \vec{\chi}^{(n)'} + i\vec{\chi}^{(n)''}$, où $\vec{\chi}^{(n)'}$ est la partie réelle et $\vec{\chi}^{(n)''}$ est la partie imaginaire. La partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire est toujours associée à des résonances intrinsèques du matériau. De telles résonances se manifestent par des transitions entre les différents niveaux d'énergie du matériau. A proximité d'une fréquence de résonance, caractéristique d'une susceptibilité particulière, la partie imaginaire de cette susceptibilité se

caractérise par l'apparition d'un pic tandis que la partie réelle manifeste un comportement dispersif. Les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité non linéaire sont reliées par une relation semblable à celle de Kramers-Kronig, qui lie les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité linéaire [62].

Une interaction optique caractérisée par une susceptibilité réelle ou par la partie réelle de la susceptibilité complexe est dite interaction paramétrique, tandis que celle associée à la partie imaginaire est dite non paramétrique. Dans un processus non paramétrique, l'état du matériau change et son énergie totale change aussi car ce processus est connecté à des transitions résonantes dans le matériau. Dans un processus purement paramétrique, l'état du matériau et son énergie total restent inchangés car ce processus n'implique aucun échange d'énergie entre le champ optique et le matériau.

Dans un processus paramétrique non linéaire, il se produit un échange d'énergie entre les différentes fréquences à cause du couplage non linéaire entre elles, si bien que l'énergie totale des fréquences interagissantes reste conservée. Par exemple, dans un processus caractérisé par la partie réelle de $\vec{\chi}^{(2)}(\omega_3; \omega_1 + \omega_2)$, l'énergie optique peut être transférée des fréquences ω_1 et ω_2 vers la fréquence ω_3 , ou vice-versa. Par conséquent, l'énergie de chaque fréquence peut varier, mais l'énergie optique totale contenue dans les trois fréquences est conservée.

Les processus optiques non linéaires possèdent deux caractéristiques uniques. La première est la conversion de fréquence et la deuxième est la dépendance de certaines propriétés du matériau du champ optique. Tous les processus optiques non linéaires exhibent au moins l'une des ces deux caractéristiques.

La condition d'accord de phase n'est pas automatiquement satisfaite dans un processus paramétrique qui implique une conversion des fréquences optiques. Cependant, elle est automatiquement satisfaite dans un processus paramétrique qui n'implique aucune conversion d'énergie d'une fréquence à une autre. Elle est aussi satisfaite dans n'importe quel processus non paramétrique.

2.4.2 Les processus optiques non-linéaires du second ordre

Les processus non linéaires du second ordre résultent de la polarisation d'ordre 2 induite dans le matériau. Selon l'équation générale (2.11), pour $n = 2$, on a :

$$\vec{P}^{(2)}(\omega_\sigma) = \varepsilon_0 K^{(2)} \vec{\chi}^{(2)}(\omega_\sigma; \omega_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_2}) : \vec{E}(\omega_{\alpha_1}) \vec{E}(\omega_{\alpha_2}) \quad (2.52)$$

les indices (α_1, α_2) représentent les champs incidents et leurs fréquences (dans ce cas $\alpha_1, \alpha_2 = 1, 2$). Dans l'équation (2.52) on a tenu compte des propriétés de la susceptibilité non linéaire $\vec{\chi}^{(2)}$.

Dans l'expression (2.52), le développement de la somme sur α_1 et α_2 donne :

$$\begin{aligned}
\bar{P}^{(2)}(\omega_\sigma) &= \varepsilon_0 K^{(2)} \vec{\chi}^{(2)}(\omega_\sigma; \omega_{\alpha_1}, \omega_{\alpha_2}) : \vec{E}(\omega_{\alpha_1}) \vec{E}(\omega_{\alpha_2}) \\
&= \varepsilon_0 K^{(2)} \vec{\chi}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_1) : \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2) \\
&\quad + \varepsilon_0 K^{(2)} \vec{\chi}^{(2)}(\omega_3 = 2\omega_1; \omega_1, \omega_1) : \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_1) \\
&\quad + \varepsilon_0 K^{(2)} \vec{\chi}^{(2)}(\omega_3 = 2\omega_2; \omega_2, \omega_2) : \vec{E}(\omega_2) \vec{E}(\omega_2) \\
&\quad + \varepsilon_0 K^{(2)} \vec{\chi}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 - \omega_2; \omega_1, -\omega_2) : \vec{E}(\omega_1) \vec{E}^*(\omega_2) \\
&\quad + \varepsilon_0 K^{(2)} \vec{\chi}^{(2)}(\omega_3 = -\omega_1 + \omega_2; -\omega_1, +\omega_2) : \vec{E}(\omega_1)^* \vec{E}(\omega_2) \\
&\quad + \varepsilon_0 K^{(2)} \vec{\chi}^{(2)}(\omega_3 = 0; -\omega_1, +\omega_1) : \vec{E}(\omega_1)^* \vec{E}(\omega_1) \\
&\quad + \varepsilon_0 K^{(2)} \vec{\chi}^{(2)}(\omega_3 = 0; -\omega_2, +\omega_2) : \vec{E}(\omega_2)^* \vec{E}(\omega_2) \\
&\quad + \varepsilon_0 K^{(2)} \vec{\chi}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1; \omega_1, 0) : \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2 = 0) \\
&\quad + \varepsilon_0 K^{(2)} \vec{\chi}^{(2)}(\omega_3 = \omega_2; \omega_2, 0) : \vec{E}(\omega_1 = 0) \vec{E}(\omega_2)
\end{aligned} \tag{2.53}$$

Le tableau 2.1 résume les différents processus optique non-linéaires du second ordre.

Dans l'expression (2.53), le même processus est repris pour les deux fréquences ω_1 et ω_2 , le complexe conjugué d'un champ correspond à une fréquence négative $-\omega_{1,2}$ ($\omega_{1,2} > 0$) car $(e^{i\alpha t})^* = e^{-i\alpha t}$ et les champs $\vec{E}(\omega_{1,2} = 0)$ correspondent à des champs statiques. L'indice σ a pris la valeur 3 qui indique la génération d'une troisième fréquence en plus des deux déjà existantes.

Comme indiqué dans le tableau 2.1, la susceptibilité qui contribue dans chacun de ces processus est la partie réelle de $\vec{\chi}^{(2)}$. Donc, ils sont tous de nature paramétrique et les fréquences impliquées dans les processus du second ordre d'intérêt pratique sont, généralement, très loin de toutes fréquences de résonance du milieu non linéaires.

Chaque processus cité dans le tableau est associé à un phénomène unique et possède ses applications spécifiques. A la base, ils sont tous des processus de conversion de fréquences paramétriques, généralement caractérisés par une susceptibilité réelle de la forme $\vec{\chi}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2)$. Les différences entre les processus dépendent des conditions expérimentales et des applications.

Processus	Acronyme anglais	$\vec{\chi}^{(2)}$	$K^{(2)}$	Accord de phase
Génération de second harmonique	Second Harmonic Generation (SHG)	$\vec{\chi}^{(2)}(\omega_3 = 2\omega; \omega, \omega)$	1/2	Exigé
Génération de la somme de fréquence	Sum frequency-Generation (SFG)	$\vec{\chi}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2)$	1	Exigé
Génération de la différence de fréquence	Difference-Frequency Generation (DFG)	$\vec{\chi}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 - \omega_2; \omega_1, -\omega_2)$	1	Exigé
Redressement optique	Optical Rectification (OR)	$\vec{\chi}^{(2)}(\omega_3 = 0; \omega, -\omega)$	1/2	Automatique
Effet Pockels	Pockels Effect	$\vec{\chi}^{(2)}(\omega_3 = \omega; \omega, 0)$	2	Automatique

Tableau 2.1 : *Les Processus optiques non linéaire du second ordre.*

2.4.3 La génération de second harmonique

2.4.3.1 Généralités

Dans le cas de la génération de fréquence, une onde optique de fréquence ω_3 est générée par l'interaction entre deux ondes optiques, de fréquences ω_1 et ω_2 inférieurs à ω_3 , avec le milieu non linéaire. La génération de second harmonique est le cas dégénéré de la génération de la somme de fréquence pour $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ et $\omega_3 = 2\omega$.

Dans le cas de la génération de second harmonique, on a besoin d'une seule onde optique incidente à la fréquence ω ou deux ondes optiques incidentes de même fréquence ω . C'est ce qu'on appelle la SHG à un seul faisceau et à deux faisceaux, respectivement. Dans ce travail, on a utilisé la première technique. La génération de second harmonique assume donc la fonction de doublage de fréquence de l'onde optique incidente.

Ce processus de doublage de fréquence peut être représenté par le schéma de niveaux de la Figure 2.3, où deux photons de fréquence angulaire ω disparaissent pour donner naissance à un photon de fréquence double 2ω , par un processus quantique unique conservant l'énergie. Le niveau en trait plein représente le niveau fondamental de l'atome, les

niveaux en traits pointillés sont des niveaux virtuels qui ne coïncident pas avec les niveaux excités de l'atome : c'est un phénomène non résonnant. Il implique uniquement la distorsion du nuage électronique et par conséquent présente des temps de réponse très courts ($\approx 10^{-15} s$)

Comme on l'a déjà démontré, pour les milieux qui possèdent un centre d'inversion (milieux centrosymétriques), la susceptibilité du second ordre est nulle. Cela implique donc qu'il ne peut y avoir de source de polarisation non linéaire de volume dans ce cas. Par contre, la rupture de la centrosymétrie rencontrée à la surface de ces matériaux, ou à l'interface entre deux matériaux centrosymétriques de nature différente, génère une source importante de polarisation non linéaire de surface qui sera décrite ultérieurement. La technique de la SHG est extrêmement sensible aux propriétés des surfaces et interfaces.

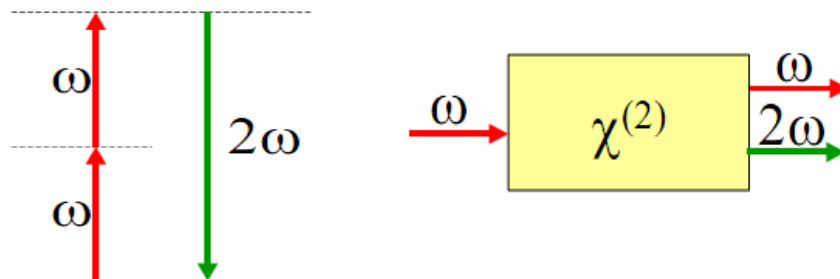


Figure 2.3 : *Processus de la génération de second harmonique schématisant l'interaction de l'onde fondamentale ω avec un milieu non linéaire.*

2.4.3.2 Les Sources de la polarisation non linéaires d'ordre deux

Dans l'approximation dipolaire électrique, l'interaction entre le champ électromagnétique et la matière se fait de manière locale. Dans ce cas, il est donc considéré qu'un atome en un point est uniquement sensible au champ en ce point et que les effets dus à la variation du champ autour de la position initiale sont négligeables. Cette approximation n'est valable que pour des matériaux dans lesquels le déplacement des électrons, dû à l'application d'un champ, reste négligeable devant la distance nécessaire pour que la variation de ce champ soit appréciable. Dans cette approximation, la génération de seconde harmonique ne peut être modélisée que pour des matériaux n'ayant pas d'électrons libres. Pour modéliser le mouvement de l'électron lié à son noyau créée par un champ exciteur, on utilise le modèle de l'oscillateur anharmonique [62].

Cette approche est en fait réductrice et les effets des ordres supérieurs de la polarisation sont souvent importants, voir prédominants, par rapport aux effets dipolaires électriques.

Nous partons de l'expression générale de la polarisation non linéaire développée en série de multipôles [67] :

$$\vec{P}_{tot}^{(2)}(\vec{r}, t) = \vec{P}^{(2)}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{Q}^{(2)}(\vec{r}, t) \quad (2.54)$$

où $\vec{P}^{(2)}(\vec{r}, t)$ est la contribution dipolaire électrique locale et $\vec{\nabla} \cdot \vec{Q}^{(2)}(\vec{r}, t)$ représente la contribution quadripolaire électrique non locale. Dans ce développement multipolaire, on a négligé les effets magnétiques ainsi que les multipôles d'ordre supérieur.

La relation (2.54) peut se mettre aussi sous la forme :

$$\vec{P}_{tot}^{(2)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \left[\vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \vec{\nabla} \cdot \left(\vec{\chi}_Q^{(2)} : \vec{E}\vec{E} \right) \right] \quad (2.55)$$

où nous avons introduit le tenseur de susceptibilité dipolaire électrique $\vec{\chi}^{(2)}$ et le tenseur de susceptibilité quadripolaire électrique $\vec{\chi}_Q^{(2)}$.

Pour un milieu matériel soumis à une onde incidente monochromatique plane et progressive, la divergence de la polarisation non linéaire quadripolaire s'exprime par [68] :

$$\left[\vec{\nabla} \cdot \vec{Q}^{(2)}(\vec{r}, t) \right]_i = \varepsilon_0 \left[a_1 \nabla_i (\vec{E} \cdot \vec{E}) + a_2 (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) E_i + a_3 (E_i \nabla_i) E_i \right] + \varepsilon_0 \left[\nabla_j \chi_{Q,ijkl}^{(2)} \right] E_k E_l \quad (2.56)$$

avec

$$a_1 = \chi_{Q,iii}^{(2)} \quad (2.57)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \chi_{Q,ijj}^{(2)} \quad (2.58)$$

$$a_3 = \chi_{Q,iii}^{(2)} - \left(\chi_{Q,ijj}^{(2)} + \chi_{Q,ijj}^{(2)} + \chi_{Q,ijj}^{(2)} \right) \quad (2.59)$$

Les paramètres a_1 et a_2 , décrivant la réponse harmonique d'un milieu isotrope (la réponse est indépendante de l'orientation du milieu), ont été introduits par Bloembergen et al. [69]. La réponse due à une possible anisotropie du milieu est caractérisé par le terme a_3 [67].

Si l'on considère un milieu homogène, exempt de charges libres, le deuxième terme de l'équation (2.56) est nul selon l'équation de Maxwell.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{1}{\varepsilon_0} \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (2.60)$$

et nous supposons de plus un milieu isotrope, on ne considère donc pas le troisième terme. On néglige aussi les variations spatiales de la susceptibilité, en d'autres termes, on suppose que sa

valeur varie d'une manière abrupte d'un milieu à un autre. Sous ces conditions, l'équation (2.56) se réduit à :

$$\left[\vec{\nabla} \cdot \vec{Q}^{(2)}(\vec{r}, t) \right]_i = \varepsilon_0 \left[a_1 \nabla_i (\vec{E} \cdot \vec{E}) \right] \quad (2.61)$$

En utilisant l'identité vectorielle $\vec{\nabla}(\vec{E} \cdot \vec{E}) = 2(\vec{\nabla} \cdot \vec{E})\vec{E}$, on obtient :

$$\left[\vec{\nabla} \cdot \vec{Q}^{(2)}(\vec{r}, t) \right]_i = \varepsilon_0 \left[a_1 E_i \nabla_i (\vec{E}) \right] \quad (2.62)$$

où

$$\left[\vec{\nabla} \cdot \vec{Q}^{(2)}(\vec{r}, t) \right] = \varepsilon_0 \vec{\chi}_b^{(2)} : \vec{E} \vec{\nabla} \vec{E} \quad (2.63)$$

où on a introduit le tenseur $\vec{\chi}_b^{(2)}$ et l'indice b qui se réfère au volume (bulk), car cette contribution est généralement d'origine volumique. Il apparaît ainsi que la polarisation non linéaire quadratique est due essentiellement au gradient du champ électrique.

L'expression de la polarisation non linéaire totale d'ordre deux s'écrit donc pour des charges liées :

$$\vec{P}_{tot}^{(2)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \left[\vec{\chi}^{(2)} : \vec{E} \vec{E} + \vec{\chi}_b^{(2)} : \vec{E} \nabla \vec{E} \right] \quad (2.64)$$

2.4.3.3 L'hyperpolarisabilité

Jusqu'à ce point, nous nous sommes principalement attardés sur une vision macroscopique du processus de génération de second harmonique. Une approche microscopique demeure cependant possible et l'on peut corrélérer le comportement non linéaire d'un milieu aux propriétés de ces constituants microscopiques (atomes, molécules). Dans cette optique, la réponse non linéaire du milieu est considérée comme la superposition des réponses de chacun de ses constituants. Ainsi, d'après l'équation (2.53), on peut écrire dans le cas de la génération de second harmonique [70] :

$$\vec{p}^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 K^{(2)} \vec{\beta}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) : \vec{E}_{loc}(\omega) \vec{E}_{loc}(\omega) \quad (2.65)$$

où \vec{p} est le moment dipolaire et $\vec{\beta}^{(2)}$ le tenseur d'hyperpolarisabilité du premier ordre, dit aussi tenseur de polarisabilité du second ordre. Le champ $\vec{E}(\omega)$ est dans ce cas un champ local.

Pour un système composé de N constituants, l'équation (2.66) met en relation le tenseur de susceptibilité macroscopique $\vec{\chi}^{(2)}$ au tenseur d'hyperpolarisabilité microscopique $\vec{\beta}^{(2)}$ qui caractérise le comportement non linéaire du constituant :

$$\vec{\chi}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) = N f_{2\omega} f_{\omega}^2 < \vec{\beta}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) > \quad (2.66)$$

où le symbole $\langle \rangle$ indique ici une moyenne sur les orientations des différentes sources élémentaires auxquelles est attaché l'hyperpolarisabilité et f le facteur du champ local. Il existe différentes formes de ce facteur, mais la plus communément utilisée est celle de Lorenz-Lorenz [70] donnée par :

$$f_{\omega,2\omega} = \frac{n_{\omega,2\omega}^2 + 2}{3} \quad (2.67)$$

où $n_{\omega,2\omega}$ est l'indice de réfraction linéaire à la fréquence optique $\omega(2\omega)$.

L'expression (2.65) est écrite dans le référentiel microscopique. Pour l'exprimer dans le référentiel du laboratoire, on introduit généralement une matrice de passage \vec{T} entre les deux référentiels. Cette matrice est définie en fonction des angles d'Euler [62].

2.5 La diffusion non linéaire du second ordre de la lumière par les nanoparticules métalliques

2.5.1 Introduction

Le problème de la génération d'une onde de fréquence harmonique par les milieux isotropes ou plus généralement, par les matériaux possédant la symétrie d'inversion, est connue depuis 1960 et il a été montré l'impossibilité d'un tel phénomène dans l'approximation dipolaire électrique [55,56]. En conséquence, les techniques optiques non linéaires du second ordre sont particulièrement sensibles aux défauts de la structure cristalline et aux propriétés des surfaces et des interfaces de matériaux centrosymétrique. Cependant, les méthodes traditionnelles de l'optique non linéaire dans les géométries en transmission ou en réflexion, telle que la SFG et la SHG sont difficiles à appliquer dans les études in situ des surfaces et interfaces des nanoparticules. Les méthodes de diffusion non linéaire de la lumière (acronyme anglais NLS pour Nonlinear Light Scattering) utilisent ces effets, et peuvent donc être employées pour sonder les propriétés optiques non linéaires des nanoparticules.

La diffusion non linéaire de la lumière est une combinaison de l'optique non linéaire et de la diffusion de la lumière. Ce processus a été mis en évidence pour la première fois en 1965 par Terhune et al. [71]. Ils ont montré que lorsqu'un laser à rubis est focalisé dans l'eau ou du quartz fondu, la lumière diffusée à la fréquence double peut être détectée. La lumière provient de la région focale et son intensité dépend quadratiquement de l'intensité incidente. Dans cette expérience, deux signaux ont été détecté à 90° par rapport au faisceau laser

incident, l'un à la fréquence de second harmonique (diffusion élastique) et l'autre à une fréquence décalée d'une transition vibrationnelle de la fréquence SHG (diffusion inélastique).

La diffusion de la lumière se produit quand les photons rencontrent des impuretés ou des inhomogénéités. De telles impuretés peuvent consister en des fluctuations de densité, des molécules ou des particules. En effet, un signal SHG pourrait être détecté dans un milieu centrosymétrique et dans une direction où il n'y a pas d'accord de phase. Ce phénomène a été expliqué en notant qu'à l'échelle du temps et de l'espace moléculaire, il existe des fluctuations locales de la densité dans n'importe quel milieu, et le faisceau laser incident génère une petite contribution dipolaire dans chaque molécule. Dans un matériau isotrope, la moyenne de ces contributions est nulle, mais quand assez de photons sont présents, un petit signal résiduel résultant des fluctuations dans la distribution demeure. Les diffusions élastique et inélastique non linéaires de la lumière s'appellent diffusion hyper-Rayleigh (acronyme anglais HRS pour Hyper-Rayleigh Scattering) et diffusion Hyper-Raman, respectivement [72]. L'intensité dans les deux types de diffusion dépend linéairement du nombre de sources diffusantes en raison du caractère incohérent du processus.

L'intérêt de l'utilisation d'un processus de diffusion non linéaire du second ordre pour obtenir des informations sur la chimie de surface des particules dans les liquides a été mis en évidence en 1996 par le groupe d'Eisenthal [73]. Ils ont observé l'émission d'un signal SHG par la malachite verte adsorbée à la surface de particules microscopiques centrosymétriques de polystyrène.

La diffusion somme de fréquence vibrationnelle (SFS : acronyme anglais de Sum Frequency Scattering) a été mise en évidence une décennie plus tard [74]. Elle peut également être employée pour sonder les propriétés des particules dans des milieux liquides et solides. La différence avec la diffusion de second harmonique (acronyme anglais SHS pour Second Harmonic Scattering) est que les faisceaux incidents sont de fréquences différentes et l'une des ses fréquences peut être accordée à l'énergie des transitions vibrationnelles. Il en résulte que le spectre vibrationnel d'une couche moléculaire, avec une épaisseur de l'ordre d'une ou deux dimensions moléculaires à l'interface d'une particule, peut être mesuré.

Le but de cette section est de donner une introduction aux méthodes de la diffusion non linéaire de la lumière et de discuter des avancées récentes dans ce domaine. La Figure 2.4 [75] montre des objets de différentes tailles qui ont été ou pourraient être étudiés avec les techniques de la NLS du second ordre : molécules, micelles, nanoparticules métalliques, liposomes, émulsions, cellules. La taille de l'objet par rapport à la longueur d'onde combinée avec le type d'interaction lumière matière, détermine le processus dominant de la diffusion.

Pour l'excitation avec la lumière visible, des diffusions de la lumière paramétriques, telle que la HRS et la diffusion hyper-Raman, se produisent, en général, pour les objets de taille inférieure à 10 nm. La SHS, SFS et le quasi-accord de phase aléatoire se produisent pour des objets de taille $<20 \mu m$. Les plus grands objets produisent des faisceaux réfléchis ou réfractés, qui peuvent être mesurés avec la SHG ou la SFG en mode réflexion ou transmission. Enfin, notons que, récemment, trois revues sur le sujet sont apparues : la première par Eisenthal [76] sur la SHS des nanoparticules, des microparticules et des liposomes dans l'eau ; la deuxième par Ray [77] sur les propriétés optiques non linéaires des nanoparticules avec beaucoup plus d'intérêt pour la HRS et la troisième par Brevet [78] sur la SHG dans les nanostructures.

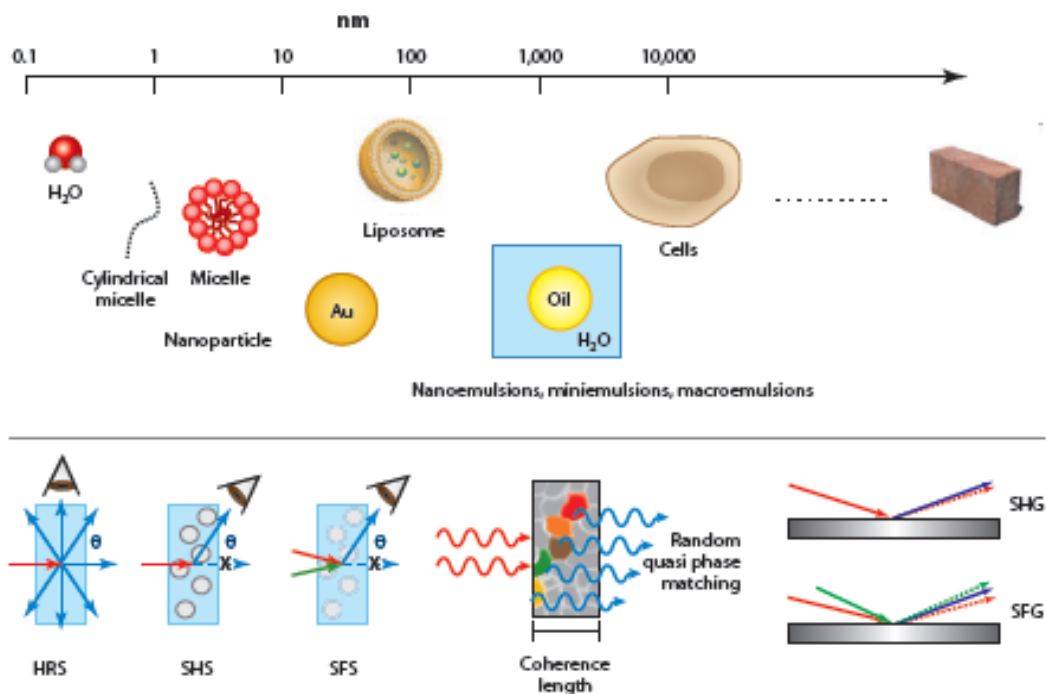


Figure 2.4 : Représentation des objets, du petit au grand, dans lesquels la lumière peut induire des phénomènes de diffusion non linéaires de la lumière : molécules, micelles, nanoparticules, vésicules, gouttelettes (émulsions), et cellules [75].

Enfin, bien que les molécules et les très petites particules puissent être considérées comme des dipôles ponctuels caractérisés par le tenseur $\vec{\beta}^{(2)}$, à mesure que leur taille augmente, elles deviennent des structures moléculaires étendues ou des particules dont la taille est de l'ordre de 10 nm ou plus. Leur réponse est représentée par une moyenne des

réponses des composantes individuelles microscopiques et qui peut être décrite par le tenseur de susceptibilité $\tilde{\chi}^{(2)}$.

2.5.2 La Diffusion Hyper Rayleigh et la diffusion de second harmonique

Il est usuel de distinguer le processus incohérent du processus cohérent. Dans le premier cas, les sources non linéaires participant au processus de conversion forment ensemble une source incohérente d'une onde harmonique. Les phases de chacune des ondes élémentaires produites par les sources non linéaires sont aléatoires, alors seules les intensités sont sommées. Ce processus porte le nom de diffusion Hyper Rayleigh. Le terme de génération de second harmonique est réservé au processus cohérent pour lequel une relation de phase non aléatoire existe entre les ondes élémentaires, alors le champ total est la somme des champs émis par chaque source. Du point de vue de l'intensité harmonique produite, la cohérence ou non de la source macroscopique, c'est-à-dire de l'ensemble des sources non linéaires élémentaires, conduit à une dépendance quadratique ou linéaire, respectivement, en fonction du nombre de ces sources. Les conséquences sur la détectabilité de cette intensité sont donc grandement tributaires du nombre de sources élémentaires impliquées, le cas cohérent conduisant à de fortes intensités dans le cas d'un grand nombre de sources élémentaires présentes. En plus des aspects cohérents et incohérents, un second point essentiel pour la discussion du processus SHG est la symétrie de l'arrangement spatial des sources élémentaires. Un exemple maintenant bien décrit dans la littérature [75] est celui des nanoparticules métalliques d'or ou d'argent sphériques de quelques nanomètres de diamètre.

Les études tant expérimentales que théoriques [78] ont en effet clairement montré que la symétrie sphérique parfaite de ces particules, constituées de plus par un matériau dont la structure cristalline est centrosymétrique, conduit à des règles de sélection qui interdisent une réponse purement dipolaire électrique. Toute déviation à cette centrosymétrie conduit inexorablement à la brisure de la symétrie et à la relaxation des règles de sélection qui lui sont attachées. La combinaison de ces deux points fondamentaux, la cohérence et la symétrie, permet au final d'apporter des informations fines sur la structure et l'organisation des nanosystèmes à des échelles bien inférieures aux longueurs d'onde optiques utilisées.

Un nombre relativement grand d'études [77, 79-89] utilisent le terme HRS pour la diffusion de second harmonique des particules avec $R < \lambda_d / 50$. Dans ces cas, l'utilisation du terme

HRS se rapporte beaucoup plus aux mesures dans la configuration expérimentale classique, où la direction de collection fait un angle droit avec la direction de l'excitation. Les signaux des différentes sources de diffusion s'ajoutent d'une façon incohérente, bien que le signal soit encore produit avec cohérence par chaque diffuseur. L'utilisation du terme HRS devrait être limitée aux sources ponctuelles, c.-à-d, des objets dont la taille est de l'ordre de 5 à 10 nm, car des déviations se produisent dès que l'amplitude et la phase du champ \vec{E} sont changées par la particule, par exemple lorsque sa taille augmente. Ce qui a comme conséquences l'apparition d'effets de surface cohérents et des effets de volume. En effet, quand la taille de la particule devient une fraction appréciable de la longueur d'onde diffusée (λ_d), des effets cohérents détectable commencent à émerger. La diffusion non linéaire de la lumière par des particules de taille $\approx \lambda_d / 50$ peut déjà montrer les effets de l'émission cohérente. Ces processus cohérents peuvent provenir de la surface ou du volume des particules. De plus, dans le cas de la diffusion par des particules métalliques, il faut tenir compte de la profondeur de peau, qui est de l'ordre de 5 à 10 nm dans la gamme du visible. Il est donc logiquement conforme de nommer la diffusion de second harmonique qui provient des objets dont la taille est de l'ordre de 5 à 10 nm HRS, particulièrement quand la forme n'est pas sphérique. Pour de plus grands objets, le terme n'est plus approprié. L'analyse qu'on vient de faire est seulement valable pour le cas de la nanoparticule unique. Dans les cas des assemblées de nanoparticules, on peut décrire une nanoparticule avec du SHG et la réponse de l'ensemble par HRS si il n'y a pas de corrélation entre la phase de chacune.

2.5.3 Origine physique de la diffusion SHG : modèles et expériences

2.5.3.1 Approches théoriques

Pour calculer les champs SHG diffusés, deux approches théoriques générales sont souvent utilisées :

Méthode 1

La première approche consiste à résoudre les équations de Maxwell en utilisant les conditions aux frontières appropriées et les polarisations sources pour retrouver le champ SHG qui apparaît à l'interface. L'expression du champ peut alors être évaluée en utilisant l'approximation de la zone lointaine de radiation ou champ lointain ($\lambda_d \ll r_0$ et $a \ll r_0$). Où r_0 est la distance entre et la nanoparticule le détecteur et a une dimension caractéristique de la nanoparticule.

Méthode 2

La deuxième approche emploie la méthode des fonctions de Green combinée à l'approximation du champ lointain.

Chacune de ces deux approches peut être utilisée, à condition de tenir compte de la source et des approximations appropriées. Ces sources et ces approximations dépendent de la taille, du matériau et de la forme des particules. Notons qu'il existe d'autres approches [75], mais les deux qu'on vient de citer sont les plus utilisées.

2.5.3.2 Les nanoparticules sphériques

En ce qui concerne les particules métalliques de taille nanométrique, le processus SHG, apparaissant lors de l'irradiation par une onde lumineuse de fréquence fondamentale, a été abordé depuis plusieurs années par les théories classiques de l'électromagnétisme. L'hypothèse de départ consiste usuellement à considérer la particule métallique comme une sphère parfaite dont le volume est isotrope.

La diffusion SHG d'une nanoparticule sphérique est décrite schématiquement dans Figure 2.5. La source d'excitation est une onde plane à la fréquence fondamentale ω et les champs SHG induits diffusent dans toutes les directions. Le champ exciteur induit alors des sources microscopiques SHG (des dipôles et des multipôles de manière générale) aux endroits où la susceptibilité du second ordre est différente de zéro. Les sources SHG des nanoparticules peuvent être classées en deux catégories : surfaciques et volumiques, représentées par $\vec{\chi}_s^{(2)}$ et $\vec{\chi}_b^{(2)}$ sur la Figure 2.5, respectivement. Leurs intensités dépendent du matériau de la nanoparticule et de son milieu environnant. Le rayonnement SHG global de la nanoparticule est la somme cohérente des champs SHG rayonnés par chaque source SHG microscopique [90,91].

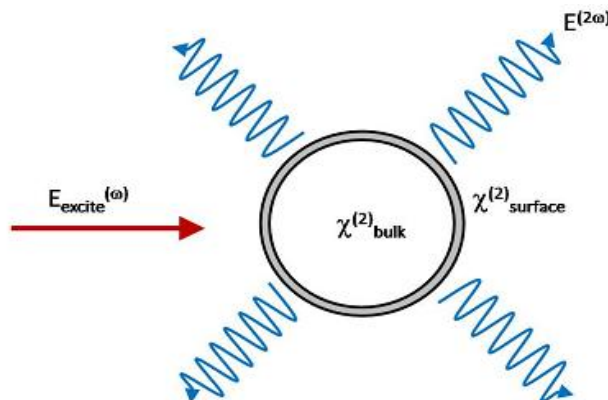


Figure 2.5 : Schéma de principe de la diffusion SHG par une nanoparticule sphérique.

Les nanoparticules, dont la structure cristalline est non centrosymétrique et fortement polarisables, peuvent émettre un rayonnement SHG. C'est dû à une forte susceptibilité du second ordre dans le volume des nanoparticules, induisant des sources SHG dipolaires dans la nanoparticule. Une telle contribution volumique est désignée sous le nom de contribution dipolaire électrique locale (on dit aussi localement excitée). Pour des nanoparticules de structure cristalline non centrosymétrique, une telle non linéarité volumique domine habituellement la réponse SHG [90,92].

Par contre, pour les nanoparticules dont la structure cristalline est centrosymétrique, comme les nanoparticules formées par les métaux nobles, dont la structure cristalline est cubique ou cubique à face centrée, la contribution volumique disparaît et d'autres sources SHG sont responsables de la non linéarité. Pour ces particules métalliques, dont le rayon a est généralement bien inférieur à la longueur d'onde fondamentale, la surface est une source SHG potentielle. En effet, des moments dipolaires SHG locaux peuvent être excités, car la symétrie d'inversion est brisée localement au niveau des surfaces et interfaces. Chaque point de la surface de la particule peut donc donner naissance à une onde SHG qui est radiée dans tout l'espace. Toutefois, la superposition de ces ondes issues de chacun des points de la surface de la particule est destructive et conduit à une onde totale nulle en raison d'absence d'effet retardé pour les champs électromagnétiques sur l'échelle de la particule et de sa symétrie sphérique parfaite. Ce fait est valable pour toute nanoparticule de forme et de structure cristalline centrosymétrique. Ainsi, dans l'approximation dipolaire électrique, aucune onde SHG ne peut être produite par une nanoparticule de taille nanométrique, de matériau et de forme centrosymétrique. Mais si un signal SHG est détecté, il est alors évident que les sources SHG de ce signal ne sont ni surfaciques ni volumiques, dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique.

Par conséquent, d'autres théories ont été développées pour rendre compte de l'origine de ce signal SHG observé dans les nanoparticules centrosymétriques. Certaines d'entre elles considèrent la variation spatiale des champs électromagnétiques à l'échelle de la particule : c'est l'approximation multipolaire, généralement stoppée au deuxième ordre, celui de la contribution quadripolaire électrique. Par contre, d'autres attribuent ce signal à une brisure de la centrosymétrie due à une déviation de la forme centrosymétrique parfaite [93] ou à la présence d'états électroniques localisés en surface, dus à des défauts cristallins ou à l'adsorption de composés organiques.

Historiquement, la première modélisation de la diffusion non linéaire (SHG) de la lumière par de petites sphères a été faite dans les années 80. La motivation était le

développement d'un ensemble de techniques expérimentales pour sonder les propriétés des nanoparticules. En 1982, G.S. Agarwal et S.S. Jha [94] ont considéré la réponse non linéaire de petites sphères métalliques comme le résultat de la réponse volumique d'un milieu centrosymétrique :

$$\vec{P}^{(2)}(\vec{r}') = \alpha \vec{E} \times \vec{B} + \beta \vec{E} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} \quad (2.68)$$

où le α et les β sont liés aux propriétés des électrons.

V.E. Brudny et al. ont de plus introduit la possibilité d'une origine liée à un champ fondamental incident inhomogène [95].

D'autres modèles similaires, différents par leurs hypothèses principales, ont été développés notamment en utilisant les propriétés hydrodynamiques classiques pour traiter le gaz d'électrons libres du métal. C'est le cas notamment des travaux de Hua et Gersten [96] qui, en 1986, ont généralisé la théorie précédente. Ils ont calculé le champ SHG diffusé d'une petite sphère métallique en considérant sa structure comme un fluide électronique (modèle du jellium). Ils ont résolu les équations de Maxwell (méthode 1) et l'équation hydrodynamique en utilisant la théorie de perturbation. Certains modèles traitent quand à eux des effets de la brisure de la symétrie d'inversion à la surface de la particule. C'est le cas notamment des développements effectués par D. Ostling et al. [97] et Dewitz et al. [98], qui ont utilisé la théorie de Mie non linéaire (NLM pour acronyme anglais de Nonlinear Mie Theory) pour décrire la réponse de petites particules et des clusters en utilisant une polarisation induite par les charges de la surface.

La NLS des particules isotropes a été décrit par Dadap et al [99,100], en utilisant la méthode des fonctions de Green [4] (méthode 2). La diffusion SHG a été décrite en faisant la somme des différentes contributions à la polarisation induite. La description a été donnée pour des particules petites comparées à la longueur d'onde incidente. Ils ont utilisé comme terme source, l'expression suivante :

$$P_i^{(2)}(\vec{r}') = \chi_{s,ijk}^{(2)}(\vec{r}') E_j(\vec{r}') E_k(\vec{r}') \delta(r' - R) + \chi_{b,ijk}^{(2)}(\vec{r}') E_j(\vec{r}') \vec{\nabla} E_k(r') \quad (2.69)$$

où s et b indiquent les contributions de surface et de volume respectivement.

Ils ont ainsi considéré une source de polarisation non linéaire exclusivement de surface (premier terme de l'équation (2.69)) et ont introduit les effets retardés des champs électromagnétiques à l'échelle de la sphère (second terme de l'équation (2.69)). Ce cadre théorique permet ainsi de décrire la radiation à la fréquence harmonique d'origine quadripolaire par une particule sphérique.

Il a été démontré que ces deux contributions sont suffisantes pour décrire le signal SHG d'une solution colloïdale de particules sphériques d'argent dans l'eau ($k_0R = 0.25$, $R = 32 \text{ nm}$) [101], ainsi que pour le signal SHG résolu en polarisation des particules d'argent dans l'eau ($k_0R = 0.85$, $R = 55 \text{ nm}$) et celui des particules de Magnésium dans l'eau ($k_0R = 1.30$, $R = 85 \text{ nm}$) [102], où k_0 est le vecteur d'onde du champ incident. Les nanoparticules d'argent et d'or dans l'eau ($R = 25 - 50 \text{ nm}$; $k_0R = 0.39 - 0.78$) ont un signal SHG qui varie avec l'état de polarisation du signal fondamental d'une manière compatible à celle d'un dipôle non local et d'un quadripôle locale [79,80,103]. Ceci prouve que la limite des petites particules, développée initialement pour le cas $k_0R \ll 1$, semble rester valable pour des gammes de taille plus larges. Le début de l'apparition d'une contribution octupolaire se manifeste quand la taille de la nanoparticule d'or atteint un rayon $R = 75 \text{ nm}$ [104,105]. Si la taille des particules augmente encore, des multipôles d'ordre élevé contribuent aussi au signal SHG [106,107]. Par conséquent, l'approximation électrostatique semble être valide quand $k_0R < 1.5$. Cette limite n'est toute fois pas très précise. Pour des particules de plus grande taille, il faut faire appel à d'autres modèles.

Quand la longueur d'onde SHG est résonnante avec la fréquence RPS, le signal est considérablement exalté. Puisque les nanoparticules métalliques ont une forte réponse optique non linéaire, elles sont utilisées intensivement dans la détection chimique [77,108].

2.5.3.3 Les nanoparticules non sphériques

Quand les particules sont non sphériques ou présentes sous forme d'agrégats, la réponse optique non linéaire change nettement. L'effet de l'agrégation causée par le sel a été étudié par plusieurs groupes [109-111]. Dadap et al. ont prouvé que les effets de l'agrégation peuvent, de manière significative, influencer une expérience de diffusion SHG [112]. Plusieurs groupes ont étudié l'effet des dimères et des trimères sur la réponse SHG [88,113]. Même les petites déviations de la sphéricité peuvent induire des changements forts dans la réponse SHG [79,80,82]. Basé sur la théorie de la diffusion non linéaire dans l'approximation RGD (Rayleigh – Gans – Debye), Dadap [114] a calculé les diagrammes SHG pour des cylindres. De Beer et al. [115] ont présenté un modèle pour calculer les diagrammes non linéaires de diffusion de la lumière d'une surface fermée arbitraire (méthode 2). Ils ont trouvé une relation entre les facteurs de forme de la diffusion linéaire et non linéaire. Ils ont ainsi montré que si le facteur de forme de la diffusion linéaire est connu, le facteur de forme non

linéaire dominant peut être prédit à partir de lui. Pour décrire la réponse SHG des particules avec des formes non centrosymétriques, Bachelier et al. [116] ont employé la méthode des éléments finis (méthode 2), tandis que Balla et al [117] ont utilisé l'approximation du dipôle discret dans le régime des petites particules (méthode 2).

2.5.4 La SHG dans les réseaux de nanoparticules métalliques

Vu la discussion ci-dessus sur l'origine du rayonnement SHG des nanoparticules métalliques, un nouveau degré de complexité apparaît dans les réseaux de nanoparticules métalliques. Il s'agit de l'influence du substrat dans ces nanosystèmes. En effet, le substrat causera une déformation géométrique supplémentaire de la nanostructure, par exemple, une sphère sera aplatie à l'interface avec le substrat ou faiblement polarisée. La difficulté provient alors dans l'estimation de l'ampleur de la brisure de la centrosymétrie introduite par le substrat. Dans leur étude d'un réseau de nanoparticules d'or avec une symétrie d'inversion plane, McMahon et al. [118] ont supposé une origine de la réponse SHG provenant principalement de l'interaction de la particule avec le substrat (Figures 2.6 et 2.7). Dans l'approximation de l'onde excitatrice plane, la polarisation non linéaire à la fréquence harmonique est supposée orientée suivant la normale à la surface du substrat (Figure 2.8), interdisant ainsi tout rayonnement SHG dans la configuration en transmission (suivant l'axe optique ou vers l'avant). Ainsi, ils se sont servis des propriétés diffractives du réseau et ont étudié l'intensité SHG rayonné en fonction de l'angle d'observation mesuré par rapport à l'axe optique. Leurs observations expérimentales sont en accord avec le comportement prévu d'un réseau avec l'espacement correspondant.

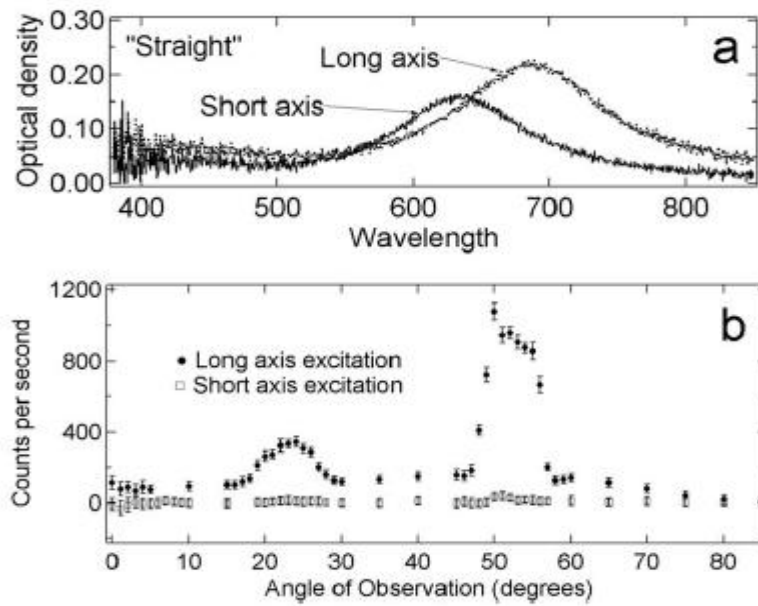


Figure 2.6 : Configuration en transmission (a) Spectre d'extinction pour deux directions de la polarisation incidentes (selon le demi-grand axe et le demi-petit axe) d'un réseau de nanotiges (b) Distribution angulaire de l'intensité SHG pour les deux polarisations [118].

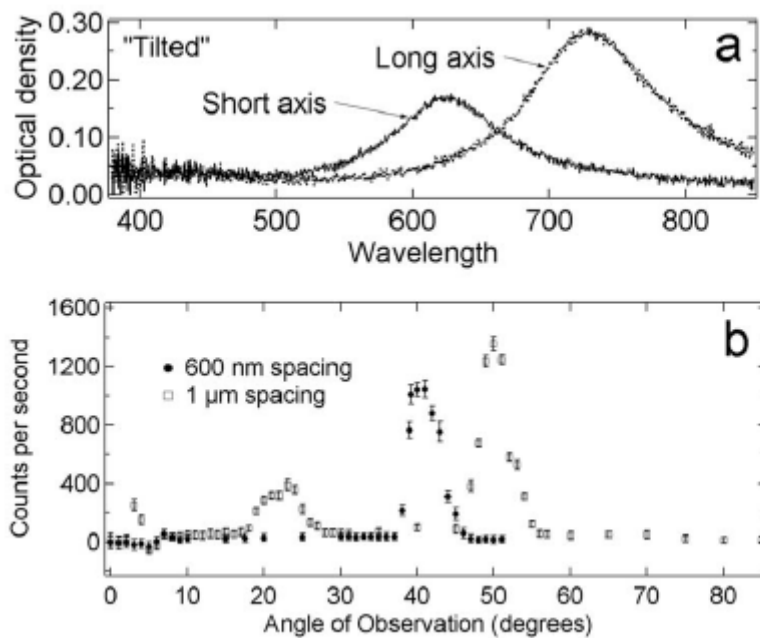


Figure 2.7 : Configuration hors axe optique (a) Spectre d'extinction pour deux directions de la polarisation incidentes (selon le demi-grand axe et le demi-petit axe) d'un réseau de nanotiges (b) Distribution angulaire de l'intensité SHG pour deux périodicités du réseau [118].

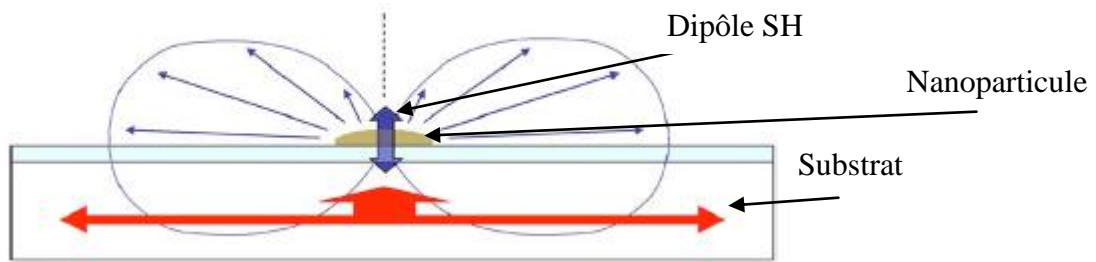


Figure 2.8 : *Diagramme de rayonnement du dipôle SHG* [118].

L'observation d'une intensité SHG hors axe optique déterminée par les propriétés diffractives du réseau de nanoparticules est plutôt générale. Cependant, vu l'origine microscopique de la réponse SHG, il est étonnant qu'aucune intensité SHG n'ait été détectée dans la géométrie en transmission. En effet, puisqu'il est difficile de réaliser des particules parfaitement centrosymétriques, une rupture faible de la symétrie plane d'inversion aurait permis la mesure d'un signal SHG non nul en transmission. En fait, ceci exigera un dipôle non linéaire orienté dans une direction autre que la direction en transmission. Cette condition peut être obtenue pour une particule unique. Mais dans le cas d'un réseau de nanoparticules, si le dipôle non linéaire résulte des défauts dans la morphologie des particules, la distribution aléatoire de l'orientation de ce dipôle d'une particule à une autre devrait donner une intensité SHG totale nulle.

Afin de déterminer le poids des différentes contributions, déjà discutées dans les sections précédentes, dans la réponse SHG totale, deux configurations expérimentales ont été proposées. La première configuration est celle de la SHG à deux faisceaux. Dans ce cas, les contributions à la polarisation non linéaire de la forme $(\vec{E} \cdot \vec{\nabla})\vec{E}$ peuvent être excitées par $(\vec{E}_1 \cdot \vec{\nabla})\vec{E}_2$ ou $(\vec{E}_2 \cdot \vec{\nabla})\vec{E}_1$, offrant une plus grande liberté pour le choix du poids des différentes contributions [119.120]. Cette méthode a été utilisée, en particulier, dans l'étude de la réponse SHG des nanocristaux de diamant et des surfaces métalliques. Les auteurs pouvaient alors séparer en partie les contributions de surface et de volume. La deuxième méthode est basée sur la comparaison des signaux SHG émis dans les géométries en réflexion et en transmission, en utilisant les différentes propriétés de radiation du dipôle électrique, du quadrupole électrique et du dipôle magnétique. Cette méthode a été utilisée par le groupe de Kujala et al. [121] avec un réseau régulier de particules non centrosymétriques d'or déposées sur un substrat en verre, élaboré par lithographie électronique. Ils ont ainsi montré que la différence

entre les diagrammes de rayonnement mesurés en réflexion et en transmission, permet de déterminer le poids de chaque contribution. Puisqu'il est difficile de décrire la réponse SHG du réseau en termes d'origine microscopique de la polarisation non linéaire, ils ont discuté leurs résultats en termes du tenseur de la susceptibilité non linéaire. Ils ont également observé que la partie dominante de ce tenseur provenait de la contribution du dipôle électrique permis, ce qui est en accord avec notre discussion pour des particules de matériau centrosymétrique mais de forme non centrosymétrique (sous forme d'un L). Le poids des autres contributions (dipôle magnétique et multipôles d'ordre élevé), comparé à la contribution de dipôle électrique, était seulement de 20 %.

Dans une analyse détaillée de ces réseaux de particules en forme de L , Canfield et al. [122] ont également étudié les règles de sélection pour les différents éléments du tenseur de la réponse non linéaire. Ils n'ont pas pu observer de contribution dominante, par contre, ils ont observé que la contribution des éléments de la forme A_{xy} est également permise, avec une amplitude plus forte que celle associée au dipôle électrique permis. Ce résultat a été attribué à la chiralité des particules ou à leur organisation sur le substrat.

Les expériences utilisant la lumière de polarisation circulaire ont clairement soutenu l'analyse des données en termes de chiralité. Néanmoins, ces systèmes nécessitent des études plus raffinées. En effet, la contribution chirale à la réponse SHG d'un réseau de nanoparticules avec des propriétés chirales, ne présente pas d'éléments du tenseur de la réponse non linéaire avec des amplitudes dominantes. Les travaux sur la diffusion SHG induite par les défauts est toujours d'actualité. Dans un avenir proche, il sera peut être possible que les différentes approches théoriques convergeront avec les géométries expérimentales [123, 124].

2.6 Conclusion du chapitre

Dans ce second chapitre, nous avons introduit les notions et les outils nécessaires qui nous seront utiles lors de l'étude des propriétés optiques non linéaires de nos échantillons. On s'est intéressé plus particulièrement à la génération de second harmonique, qui est un processus optique non linéaire d'ordre deux interdit dans les milieux centrosymétriques dans l'approximation dipolaire. Pour l'étude de l'interaction d'une onde électromagnétique avec un milieu matériel, nous avons introduit deux approches. La première est basée sur la notion de couplage entre les ondes fondamentale et harmonique au travers d'une équation de propagation, ce traitement étant réservé à l'étude de la réponse non linéaire d'un milieu optiquement épais. La deuxième approche stipule que le signal de second harmonique détecté

en un point M de l'espace situé loin du milieu non linéaire, correspond tout simplement à la somme des champs rayonnés dans le vide par les différents dipôles induits dans le milieu par l'excitation. Justement, c'est cette seconde approche qui est adaptée pour l'étude de la diffusion non linéaire du second ordre par les nanoparticules. Cette diffusion peut être de nature incohérente et elle dite, dans ce cas, diffusion Hyper Rayleigh, par contre le terme de génération de second harmonique est réservé au processus cohérent.

Chapitre 3

Techniques expérimentales

3.1 Introduction

Les réseaux réguliers de nanoparticules peuvent exhiber des propriétés physiques intéressantes résultant du comportement collectif des nanoparticules en interaction. Par conséquent, la fabrication de réseaux périodiques de nanoparticules ayant une taille, une forme, et un espacement souhaités, par des techniques applicables à une large gamme de matériaux, reste l'un des défis de la nanotechnologie.

Pour étudier une large variété de réseaux de nanoparticules, une méthode de fabrication, qui maîtrise l'emplacement des nanoparticules, est nécessaire. Il existe beaucoup de techniques courantes de fabrication [125-127] et chacune de ces méthodes possède ses propres avantages et inconvénients. Cependant, pour des expériences impliquant un positionnement précis des nanoparticules sur une surface, la lithographie électronique [127] (EBL pour acronyme anglais de Electron Beam Lithography) est un excellent outil. En effet, elle permet de synthétiser des réseaux bidimensionnels de nanoparticules de différente forme, taille, espacement et orientation. Une revue de cette technique est donnée par Canfield et al. [128]. Les nanostructures périodiques bidimensionnelles synthétisées par lithographie électronique ont été utilisées dans la recherche fondamentale sur l'interaction entre nanoparticules [127,129] et dans les applications telles que la détection environnementale ou biologique [130].

Pour caractériser de tels réseaux de nanoparticules métalliques, des mesures de propriétés optiques linéaires et non linéaires peuvent être réalisées [1,131]. Les propriétés optiques des particules métalliques à base d'or ou d'argent sont en effet particulièrement sensibles à la polarisation et la longueur d'onde de la lumière incidente.

Les échantillons étudiés dans ce travail sont des nanostructures bidimensionnelles composées de nanoparticules métalliques d'or de forme cylindrique, de différents diamètres de base et disposées suivant différents arrangements géométriques (réseau carré, hexagonal ou aléatoire).

Dans ce chapitre, on exposera la technique d'élaboration des échantillons ainsi que les différentes techniques de caractérisation morphologique et optiques de ses derniers.

3.2 Fabrication des réseaux

Les réseaux de nanocylindres d'or ont été fabriqués par lithographie électronique suivie d'une procédure de « lift-off », en collaboration avec Pierre-Michel Adam, au Laboratoire LNIO de l'Université Technologique de Troyes dirigé par Renaud Bachelot. Ce processus est schématisé sur la Figure 3.1.

Du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est tout d'abord déposé par la technique de "spin-coating" sur un substrat de silice fondue. Pour réduire l'influence de la déflexion d'un faisceau de charges accumulées dans le substrat irradié, une fine couche métallique est déposée au dessus du PMMA. L'exposition est ensuite réalisée en utilisant un microscope électronique à balayage (Hitachi, SEM S3500) équipé d'un système de génération de motif nanométrique (J.C. Naby Lithography Systems, NPGS). Suite à des études en résistance, une couche de chrome d'une épaisseur de 1 nm et différentes couches d'or d'une épaisseur de 15, 27 et 60 nm sont déposées alternativement par évaporation à l'aide d'un faisceau électronique. Une procédure de "lift-off" est enfin mise en œuvre pour enlever la couche de polymère non irradiée. Finalement, l'échantillon est recouvert d'une fine couche protectrice de silice fondue de 20 nm. Les échantillons sont préparés sur le même substrat ce qui permet un traitement rapide, identique et simultané ainsi qu'une comparaison entre les échantillons. A la fin du processus, on obtient trois types de réseaux d'organisation variable (carré, hexagonal et aléatoire) pour des nanocylindres de trois différents diamètres de la base (80, 120 et 160 nm) pour chaque réseau.

Le choix de la silice, dont la formule chimique est SiO_2 , comme substrat est dû à plusieurs facteurs. C'est un matériau diélectrique isolant et surtout transparent dans le visible (environ de 200 à 800 nm). Son coefficient de transmission élevé, sa facilité de fabrication par différentes techniques, sa stabilité chimique et environnementale, de même que sa disponibilité, et par conséquent, son faible coût en font un matériau de choix pour une vaste gamme d'application. Le SiO_2 est très largement utilisé dans les applications optiques et constitue, dans la majeure partie des cas, le matériau de base entrant dans la fabrication des substrats et systèmes optiques. De manière générale, la silice possède une absorption très faible dans le visible ($k < 10^{-5}$). L'absorption intrinsèque de la silice est de loin très fortement inférieure à l'absorption générée par le dopage avec les nanoparticules métalliques. Enfin, de

façon générale, la susceptibilité non linéaire d'ordre deux $\chi^{(2)}$ est nulle, car c'est un matériau centrosymétrique.

La technique de lithographie électronique est une méthode de fabrication versatile. Son avantage premier est qu'elle permet la génération de motif ainsi que leur structuration au-delà de la limite de diffraction caractéristique des systèmes classiques, imposés par les outils de la lithographie optique conventionnelle. Les tailles disponibles par la technologie EBL peuvent ainsi atteindre quelques dizaines de nanomètres. Cependant dans ce travail, les tailles utilisées sont de l'ordre d'une centaine de nanomètres.

La limitation majeure de la lithographie électronique est sa lenteur. En effet, l'exposition d'une surface de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ d'un échantillon peut prendre plusieurs heures. D'ailleurs, l'équipement peut être particulièrement sensible au calibrage précis, qui est nocif à la reproductibilité des échantillons.

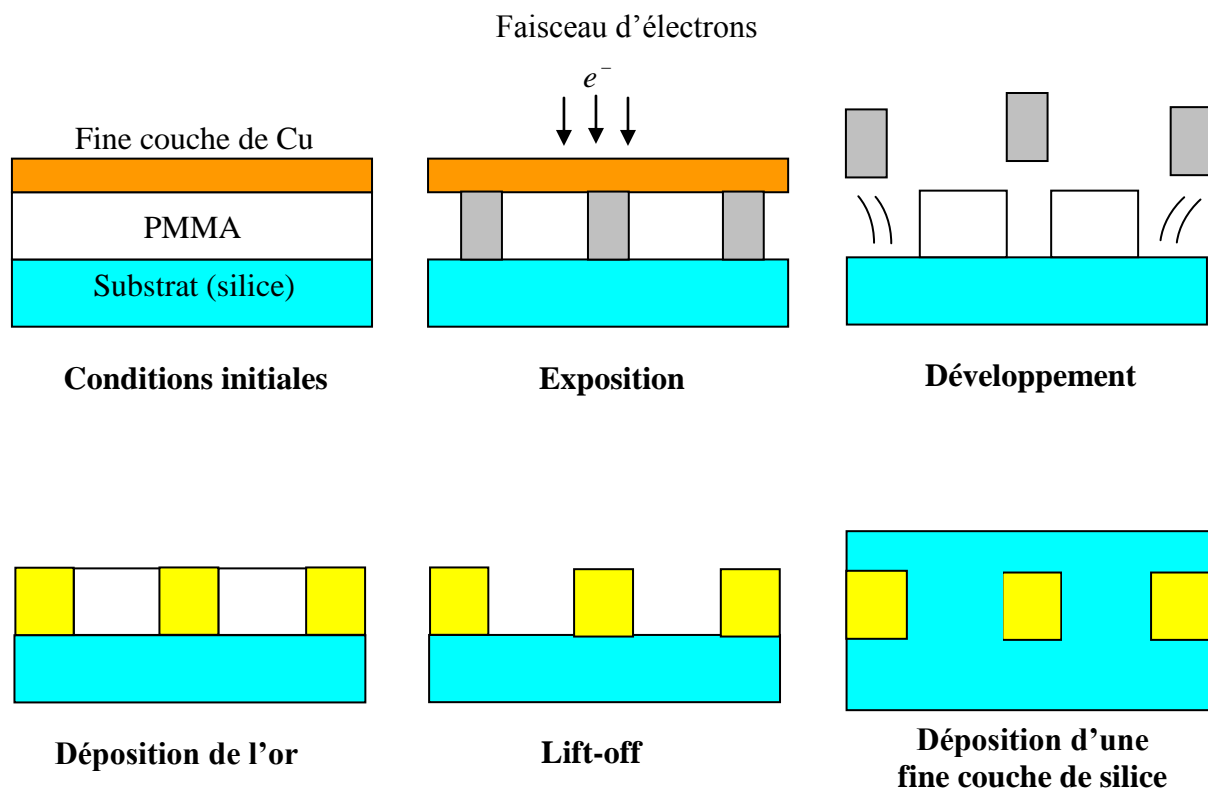


Figure 3.1 : Illustration schématisée des différentes étapes du processus de fabrication des échantillons.

Il y a plusieurs étapes cruciales qui doivent être soigneusement négociées afin de fabriquer un échantillon satisfaisant. L'épaisseur de la couche de PMMA doit être adaptée à l'épaisseur de la couche en métal exigée pour la structure de la nanoparticule. Par exemple, si la couche de PMMA est seulement de 50 nm, l'épaisseur maximum du métal qui peut être déposée est de 50 nm. L'épaisseur de PMMA qui est déposée est liée à la concentration de la solution et à la vitesse de rotation du spineur. Un rapport (concentration / vitesse du spineur / épaisseur de la couche métallique) est souvent fourni par les fabricants.

Un autre facteur important est la dose, qui est le produit du courant d'électrons et de la vitesse avec laquelle le faisceau irradie la surface. Si la dose est trop grande, les particules métalliques finales seront plus grandes que prévu. Cependant si la dose est trop petite, seule la couche résistive est partiellement exposée et le processus ne produira aucune particule. La fonction de diffusion ponctuelle liée à la distribution de l'intensité du faisceau d'électrons mène à un canal légèrement conique d'exposition, par opposition à un canal de bords parfaitement droits. Ceci devient plus prononcé en fonction de la profondeur et pendant l'étape de dépôt du métal. Il est essentiel que les centres du filament d'évaporation et de la région d'exposition soient alignés pour éviter une distorsion de la forme des particules.

3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique est un outil fondamental pour l'observation des matériaux à l'échelle nanométrique. Elle permet en effet d'avoir assez rapidement accès à la taille, à la forme, à la polydispersité et, dans le cas d'un travail à haute résolution, à la structure cristalline d'une particule isolée, généralement par transformée de Fourier au carré de l'image haute résolution de la nanoparticule.

La microscopie électronique à balayage (acronyme anglais SEM pour Scanning Electron Microscopy) est parmi, les différentes techniques, la plus performante pour l'observation de la texture et l'étude de la qualité optique de la surface des couches minces. Cette technique est non destructive et permet des observations de surface avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Son grand avantage est la diversité des informations fournies.

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV). La surface de l'échantillon est balayée ligne par ligne par le faisceau d'électrons à l'aide d'un système de

lentilles électroniques. Le diamètre du faisceau varie de 30 à 200 Å suivant la tension d'accélération appliquée sur les électrodes. La présentation schématique du principe est illustrée sur la Figure 3.2. Le microscope électronique à balayage que nous avons utilisé est un Hitachi, modèle SEM S3500.

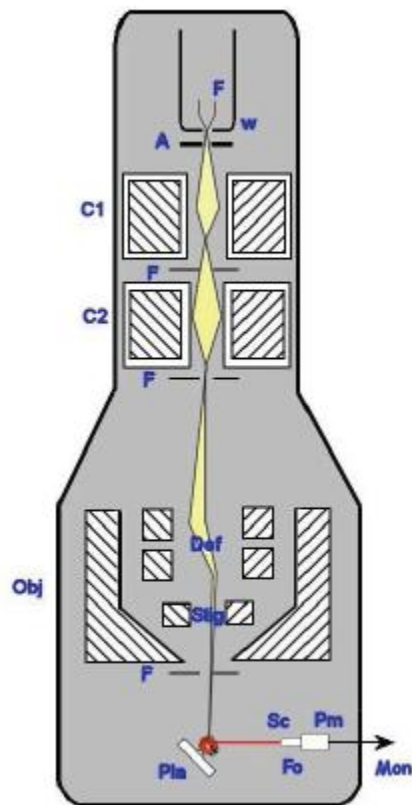


Figure 3.2 : Schéma du montage d'un Microscope Electronique à Balayage (MBE).

3.4 Mesure optiques linéaires

Nos expériences de caractérisation optique des échantillons commencent par un ensemble d'expériences simples mais très importantes : les mesures des propriétés optiques linéaires des échantillons en utilisant la spectroscopie de photoabsorption UV-visible. Ces propriétés sont très importantes car elles peuvent directement influencer les propriétés optiques non linéaires : les absorptions aux longueurs d'onde fondamentale et harmonique jouent un rôle important dans les mesures SHG, dans le sens où elles permettent de déterminer si le processus non linéaire est résonant ou pas. Elles sont aussi, généralement, sensibles aux fins détails de la structure, comme nous allons le montrer dans le chapitre suivant.

3.4.1 Principe

Le principe de la méthode consiste à éclairer l'échantillon de nanoparticules par un faisceau lumineux polychromatique ou monochromatique de longueur d'onde balayable et à mesurer l'intensité lumineuse transmise.

Quand on s'intéresse aux propriétés optiques linéaires d'un système de nanoparticules, les quantités classiques de reflectance et transmittance d'un solide macroscopiques doivent être remplacées par l'absorption, la diffusion et l'extinction des nanoparticules, décrites par les sections efficaces dépendantes de la fréquence C_a, C_d et $C_{ext} = C_a + C_d$, respectivement. La transmittance et la reflectance retrouvent leur sens de nouveau quand le système de nanoparticules forme un solide macroscopique, en d'autres termes, lorsque le système est formé d'un très grand nombre de particules. La réponse optique linéaire correspondante du système de nanoparticules est le résultat de divers facteurs qui doivent être pris en compte. Ces derniers sont la taille, la forme et la composition des nanoparticules, les constantes optiques des nanoparticules et du milieu environnant et les paramètres structuraux du système comme la distance entre les nanoparticules, la distribution en taille etc.... Ces facteurs sont généralement gouvernés par des lois statistiques complexes qui varient d'un échantillon à un autre. Il existe peu de cas d'échantillons où les constituants ont des paramètres identiques comme par exemple les cristaux photonique.

Considérons une assemblée de nanoparticules illuminée par une onde plane. La lumière incidente est diffusée et absorbée par chaque nanoparticule ou agrégats de nanoparticules. La lumière transmise diminue le long de la direction de propagation à cause de ces processus d'absorption et de diffusion. De plus, si cette assemblée est contenue dans un milieu transparent solide (matrice, cellule), des pertes par réflexion diminuent d'avantage l'intensité de la lumière transmise, qui est donnée, dans ce cas, par la relation :

$$I_t(\lambda) = [1 - R_1(\lambda)]^2 [1 - R_2(\lambda)]^2 A(\lambda) I_{inc}(\lambda) \quad (3.1)$$

pour chaque longueur d'onde λ , en négligeant les réflexions multiples.

Le facteur $A(\lambda)$ contient toutes les pertes par absorption ou diffusion dans l'échantillon. Les pertes par réflexion à la face d'entrée $R_1(\lambda)$ et de sortie $R_2(\lambda)$ de l'échantillon influencent sérieusement les mesures et doivent être éliminées par une mesure de référence sur le système sans nanoparticules :

$$I_{ref}(\lambda) = [1 - R_1(\lambda)]^2 [1 - R_2(\lambda)]^2 I_{inc}(\lambda) \quad (3.2)$$

Le rapport entre l'intensité transmise et l'intensité de référence définit la transmittance :

$$T(\lambda) = \frac{I_t(\lambda)}{I_{ref}(\lambda)} \quad (3.3)$$

qui est égale au facteur $A(\lambda)$ dans l'équation (3.1).

Notons que pour déterminer correctement la transmittance, il est important que la lumière transmise soit collectée uniquement à travers une petite ouverture le long de la direction de propagation de la lumière incidente (soit approximativement $\Omega = 0^\circ$).

La transmittance est reliée à la densité optique $A(\lambda)$ (souvent appelée extinction ou absorbance) via le logarithme décimal :

$$A(\lambda) = -\log_{10}(T(\lambda)) \quad (3.4)$$

Les définitions de $T(\lambda)$ et $\tau(\lambda)$ dans les équations (3.3) et (3.4) sont valables pour toutes les assemblées de nanoparticules, même en présence de diffusions multiples dominantes. Mais le point crucial de la démarche est de déterminer $T(\lambda)$ et $\tau(\lambda)$ en fonction des propriétés optiques et topologiques de l'assemblée des nanoparticules.

La procédure rigoureuse de détermination de la réponse optique d'une assemblée de nanoparticules nécessite la prise en compte de toutes les contributions à la polarisation totale de l'échantillon, incluant les interactions multipolaires électrodynamiques retardées des particules voisines, la taille, la forme des nanoparticules et la distance inter-particule.

Cependant, si la fraction volumique f , appelé aussi facteur de remplissage, est très inférieur à 10^{-2} et l'échantillon isotrope et statistiquement désordonné, les propriétés optiques du milieu composite se ramène à celles de la nanoparticule unique, en d'autre terme l'échantillon est dilué. Par conséquent, la loi phénoménologique de Lambert-Beer peut être appliquée. Elle donne une relation assez simple entre $T(\lambda)$ et $\tau(\lambda)$ et les propriétés optiques de la particule unique :

$$T(\lambda) = \exp\left[-C_{ext}(\lambda)\frac{N}{V}d\right] \quad (3.5)$$

En utilisant l'équation (3.4), l'absorbance est alors définie par :

$$A(\lambda) = C_{ext}(\lambda)\frac{N}{V}d \quad (3.6)$$

Dans ces équations, nous avons supposé par simplicité que l'échantillon est formé de N particules identiques de même section efficace d'extinction C_{ext} . Le rapport N/V définit la densité volumique de nanoparticules où V est le volume de l'échantillon. La quantité d est une distance latérale caractérisant le volume d'interaction dans la direction de propagation,

par exemple l'épaisseur de l'échantillon. Dans ce cas, il est aussi facile de relier N/V au facteur de remplissage f et le volume de la particule V_p : $N/V = f/V_p$. Notons que dans le cas de nos échantillons, le rapport d/V dans les équations (3.5) et (3.6) est égale à la surface de l'échantillon et le rapport Nd/V représente, dans ce cas, la densité de nanoparticules.

On peut aussi obtenir le coefficient ou facteur d'extinction Q_{ext} en utilisant la relation (1.78). On définit également le rendement quantique radiatif, qui est égale au rapport de la section efficace de diffusion à celle de l'extinction :

$$\eta = \frac{C_{dif}}{C_{ext}} \quad (3.7)$$

Il est clair que η dépend du rayon de la particule. Pour des nanoparticules métalliques de faible rayon, typiquement inférieur à 10 nm, il tend presque vers zéro (diffusion faible, pour une absorption qui peut être forte autour de la résonance de plasmon). Pour des nanoparticules de plus grandes tailles, il peut rapidement s'approcher de 1 (la diffusion est beaucoup plus forte que l'absorption).

Il est à souligner que les nanoparticules d'or ne montrent pratiquement aucune luminescence. En d'autres termes, la diffusion de la lumière observée est élastique. Il est important de garder ce point à l'esprit lors de l'analyse des spectres d'extinction présentés dans le chapitre suivant. Ceux-ci seront observés pour une excitation avec la lumière blanche. Aucune émission de lumière ne sera présente dans les spectres.

Rappelons que loi (3.6) n'est toutefois valide que pour des milieux dilués. En effet, pour des échantillons denses, elle n'est plus valable à cause des phénomènes de diffusion multiple et d'interaction entre particules.

3.4.2 Dispositif expérimental

La Figure 3.3 représente le dispositif expérimental pour la détermination du spectre d'extinction des échantillons. Les spectres d'extinction ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Raman modifié (Jobin-Ivon, LabRam), couvrant une gamme spectrale allant de 350 nm à 1650 nm, à l'Université Technologique de Troyes. Les spectres ont été mesurés en transmission en utilisant une source de lumière blanche (Deutérium Tungstène Halogène), ayant un spectre couvrant notamment la région 200-800 nm et dont le spectre est donné sur Figure 3.4, collimatée et focalisée à l'aide d'un objectif de microscope (X10, NA 0.25). Des polariseurs ont été ajoutés sur le trajet du faisceau incident pour contrôler l'état de polarisation du faisceau incident. Cette polarisation est importante compte tenu de la structure

en réseau bidimensionnel des échantillons. La bonne disposition de l'échantillon dans le faisceau est réalisée en utilisant l'image récoltée en réflexion inverse par une caméra CCD.

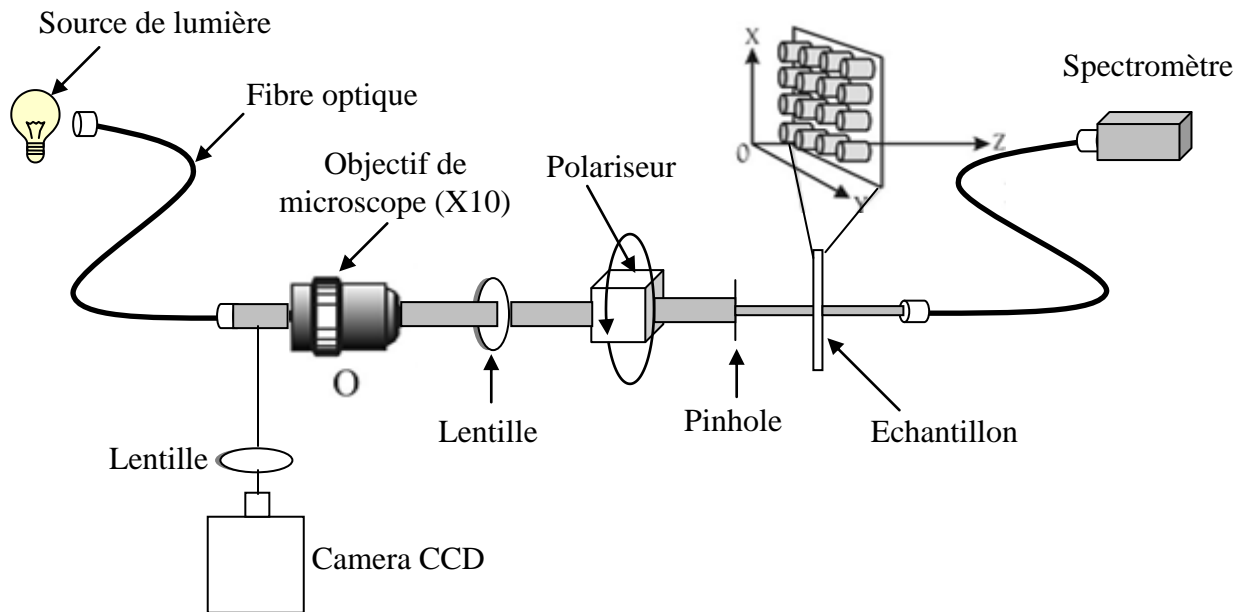


Figure 3.3 : Le dispositif expérimental pour la mesure du spectre d'extinction.

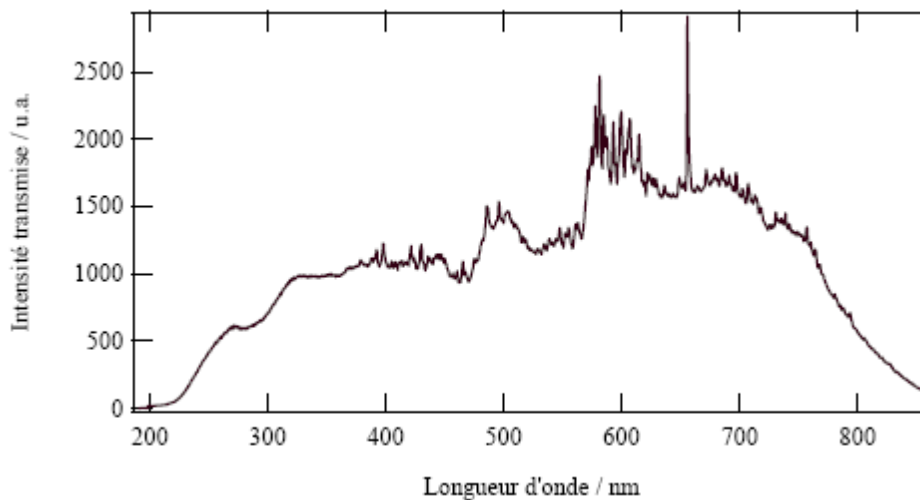


Figure 3.4 : Spectre de la lampe blanche.

La mesure de l'absorbance (extinction) des nanoparticules s'effectue en deux étapes. On enregistre dans un premier temps le spectre en longueur d'onde du faisceau transmis par le substrat, qui est représenté sur la Figure 3.5. Cette mesure sert de référence car elle correspond à l'intensité transmise par l'échantillon en l'absence des nanoparticules, soit I_{ref} . Ensuite, on enregistre le spectre d'absorption de l'échantillon. On divise enfin ce dernier

spectre par le spectre obtenu pour le substrat pour obtenir l'absorbance A à partir de la relation (3.5).

Expérimentalement, cette procédure permet de s'affranchir en particulier des modulations spectrales du faisceau de la lampe de lumière blanche. De même, une procédure de moyennage en temps permet de s'affranchir des fluctuations temporelles. On réalise cette caractérisation pour chacun des échantillons qui sont l'objet d'expériences ultérieurs.

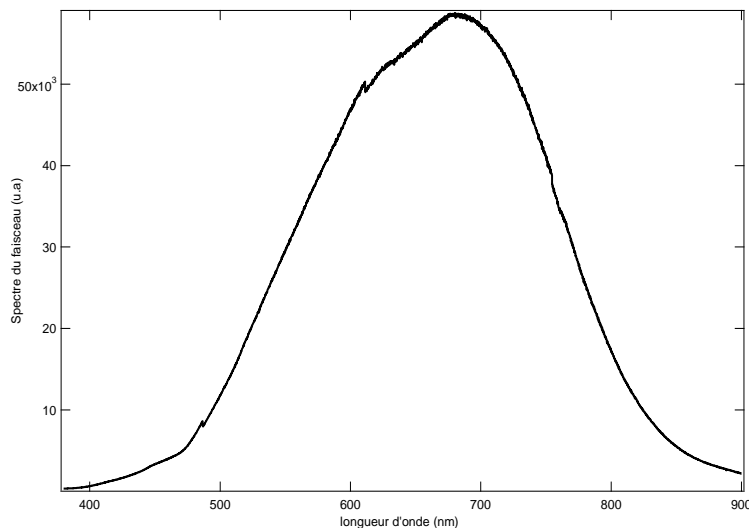


Figure 3.5 : *Spectre de référence du faisceau de la lampe transmis par le substrat.*

3.5 Mesures optiques non linéaires

Après la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie de photoabsorption UV-visible, nous poursuivons la caractérisation de nos échantillons en utilisant la technique de la SHG. Nous avons réalisé trois types d'expériences : monochromaticité, SHG-scan et SHG résolue en polarisation. Toutes les expériences sont effectuées dans une configuration en transmission. Elles ont été réalisées dans le laboratoire LASIM de l'Université Claude Bernard de Lyon 1 au sein de l'équipe *Optique Non Linéaire et Interfaces* (ONLI).

Nous commençons par décrire le dispositif expérimental commun à ces trois expériences. Ensuite, on donnera le principe de chacune de ces mesures.

3.5.1 Dispositif expérimental général

3.5.1.1 Introduction

Grâce notamment aux travaux de A. Persoons *et al.* [132], le dispositif expérimental de diffusion de second harmonique est très bien documenté et a subi peu de modification dans son principe à travers les années. L'expérience consiste à faire diffuser un faisceau laser de fréquence fondamentale par un échantillon contenant les composés à étudier et de récolter le rayonnement diffusé à la fréquence harmonique dans une direction particulière. Les différences observées entre chaque dispositif SHG sont particulièrement localisées au niveau de la source laser, qui peut avoir des propriétés différentes en fonction de l'échantillon étudié et de la détection, qui est adaptée aux propriétés du rayonnement harmonique (dépendance en longueur d'onde, flux de photons, ...). Néanmoins, dans chaque dispositif SHG, la source laser est une source pulsée de forte puissance crête de sorte à obtenir des effets non linéaires du second ordre. Le système de détection est très sensible car on s'attend à un faible signal en raison des propriétés d'incohérence du signal SHG et de la symétrie globalement centrosymétrique de certaines nanoparticules. On note enfin que la plupart du temps, l'observation du rayonnement harmonique est réalisée à 90° par rapport à l'axe du faisceau incident. C'est la configuration de la mesure classique dite HRS. Néanmoins, on peut aussi observer le rayonnement harmonique dans une configuration en transmission, mais les propriétés du signal observé seront différentes [133]. Dans ce cas, on parle beaucoup plus de mesure SHG et c'est la configuration que nous allons utiliser dans nos expériences.

3.5.1.2 Laser et optique

Nous débutons par la description de la source laser. Pour réaliser les expériences SHG, nous avons utilisé comme source laser un oscillateur femtoseconde Titane-Saphir (Cohérent, Mira 900) pompé par un laser continu (Coherent, Verdi) délivrant une puissance de 5 W à 532 nm. En sortie d'oscillateur, nous obtenons des impulsions d'une durée d'environ 180 fs et d'une puissance moyenne d'environ 500 mW autour de 800 nm à la fréquence de répétition de 76 MHz. Il est possible de travailler dans deux zones spectrales différentes : d'une part 750-900 nm avec un optimum à 800 nm et d'autre part 950-1050 nm avec un optimum à 970 nm en utilisant un jeu d'optiques propre au domaine spectral.

Dans le cadre de ce travail, le laser a été utilisé dans la première zone spectrale autour de 800 nm, l'énergie par impulsion étant alors de l'ordre de 10 nJ en sortie de cavité. A la sortie de l'oscillateur, la puissance moyenne est de 170 mW.

L'utilisation de ce type de source est motivée par plusieurs raisons. Tout d'abord, comme établi précédemment, la diffusion de second harmonique dépend quadratiquement de l'intensité d'excitation. Il est donc nécessaire d'avoir une intensité crête la plus importante possible. Notre source laser délivre ainsi une puissance crête de l'ordre de 60 kW. Ensuite, il faut également que l'énergie absorbée par l'échantillon soit la plus faible possible afin de ne pas détruire les nanoparticules ou provoquer des échauffements dommageables au bon déroulement de l'expérience.

A la sortie du laser, nous avons disposé un isolateur de Faraday qui permet d'éviter des retours du faisceau vers la cavité. Un hacheur optique (Stanford Research Systems, SR540) permet de réaliser un comptage de photons à portes dans le but d'éliminer en temps réel le bruit de fond, le principe étant détaillé dans le paragraphe suivant. Ce hacheur optique est une roue alternativement et régulièrement pleine et évidée tournant à une fréquence de 130 Hz environ.

Le faisceau est ensuite focalisé au moyen d'un objectif de microscope avec une ouverture numérique de 1.2 sur l'échantillon et le faisceau harmonique généré dans l'échantillon est collecté par un deuxième objectif de microscope avec une ouverture numérique de 0.32. Une lame demi-onde permet de faire varier l'angle de polarisation du faisceau fondamental. Cette lame est montée sur une platine de rotation motorisée, automatisée et contrôlée, par un programme développé sous LabView au sein de l'équipe ONLI, avec une précision au dixième de degré. A la suite de celle-ci, nous avons disposé un cube polariseur (CP) dans le but de faire varier la puissance du faisceau incident. La polarisation du signal SHG généré par les nanocylindres est sélectionnée à l'aide d'un ensemble lame demi-onde - cube polariseur optimisés à 400 nm (analyseur).

Un filtre rouge, dont le spectre de transmission est donné sur la Figure 3.6, est disposé avant le premier objectif de microscope dans le but d'éliminer tout signal harmonique parasite généré avant l'échantillon par les éléments optiques précédant l'échantillon ainsi que les résidus du faisceau de la pompe à 532 nm. En particulier, la lame demi-onde a une forte section efficace pour la génération de second harmonique car elle est constituée pour une grande partie d'une lame de quartz cristalline. Un filtre bleu, dont le spectre de transmission est donné sur la Figure 3.7, est placé après le deuxième objectif dans le but d'éliminer le signal fondamental. L'intensité SHG est focalisée par une lentille de distance focale 2.5 cm à l'entrée d'un monochromateur (ACTON, SP150). Cette lentille est destinée à former une image du point focal sur la fenêtre d'entrée du monochromateur, dont les fentes sont ouvertes à environ 1.5 mm. Elle est située à une distance du point focal dans l'échantillon égale à la

distance focale afin d'obtenir un faisceau parallèle. Le monochromateur est couplé à un photomultiplicateur (Hamamatsu R943-02) refroidi par effet Peltier à -20°C lui-même couplé à un compteur de photons (Stanford Research Systems, SR400). L'échantillon est disposé sur une platine se déplaçant dans les trois dimensions, elle-même contrôlée par un programme développé sous LabView au sein de l'équipe ONLI de l'Université Claude Bernard Lyon 1, de manière à pouvoir aligner l'échantillon sur le point de focalisation du faisceau incident. La bonne disposition de l'échantillon dans le faisceau est réalisée en utilisant l'image récoltée en réflexion inverse par une caméra CCD. Enfin, l'alignement du faisceau laser avec la normale à l'échantillon est soigneusement réglé à l'aide de la réflexion sur une grande distance. L'angle est estimé inférieur à 0.05° , soit moins d'un millimètre pour un mètre de distance. Tout ce dispositif est représenté sur la Figure 3.8.

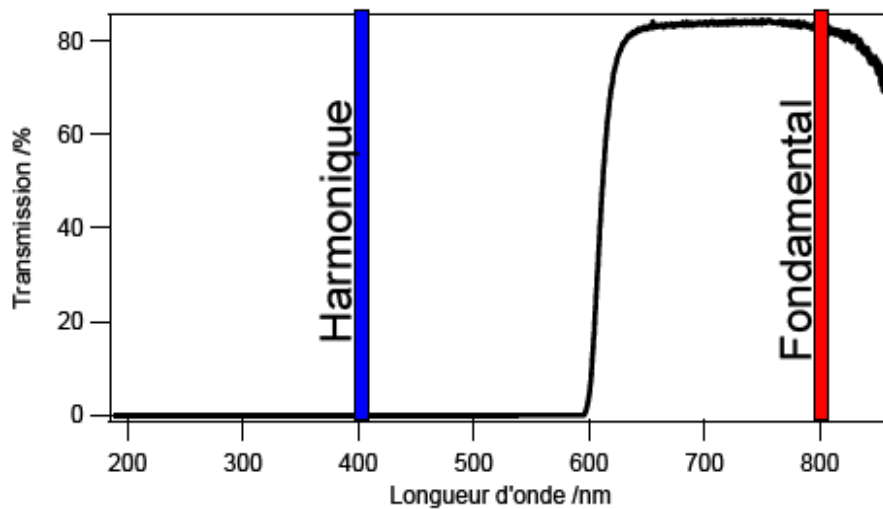


Figure 3.6 : Transmission du filtre rouge.

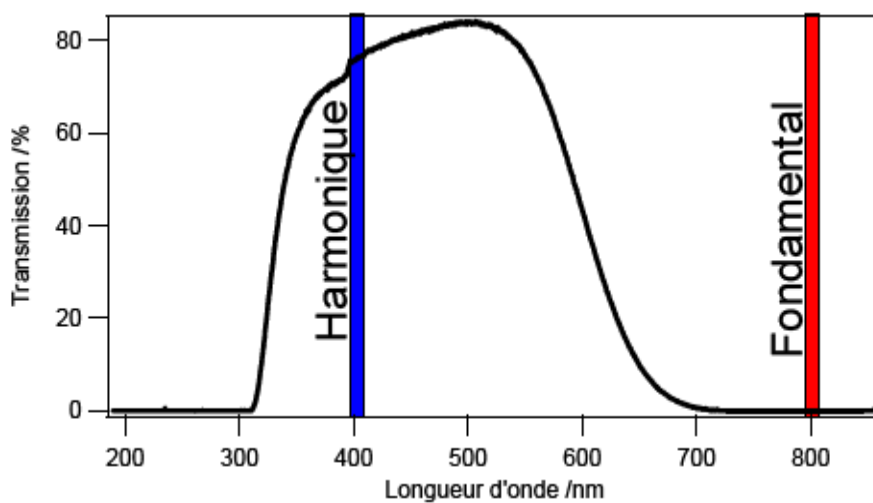


Figure 3.7 : Transmission du filtre bleu.

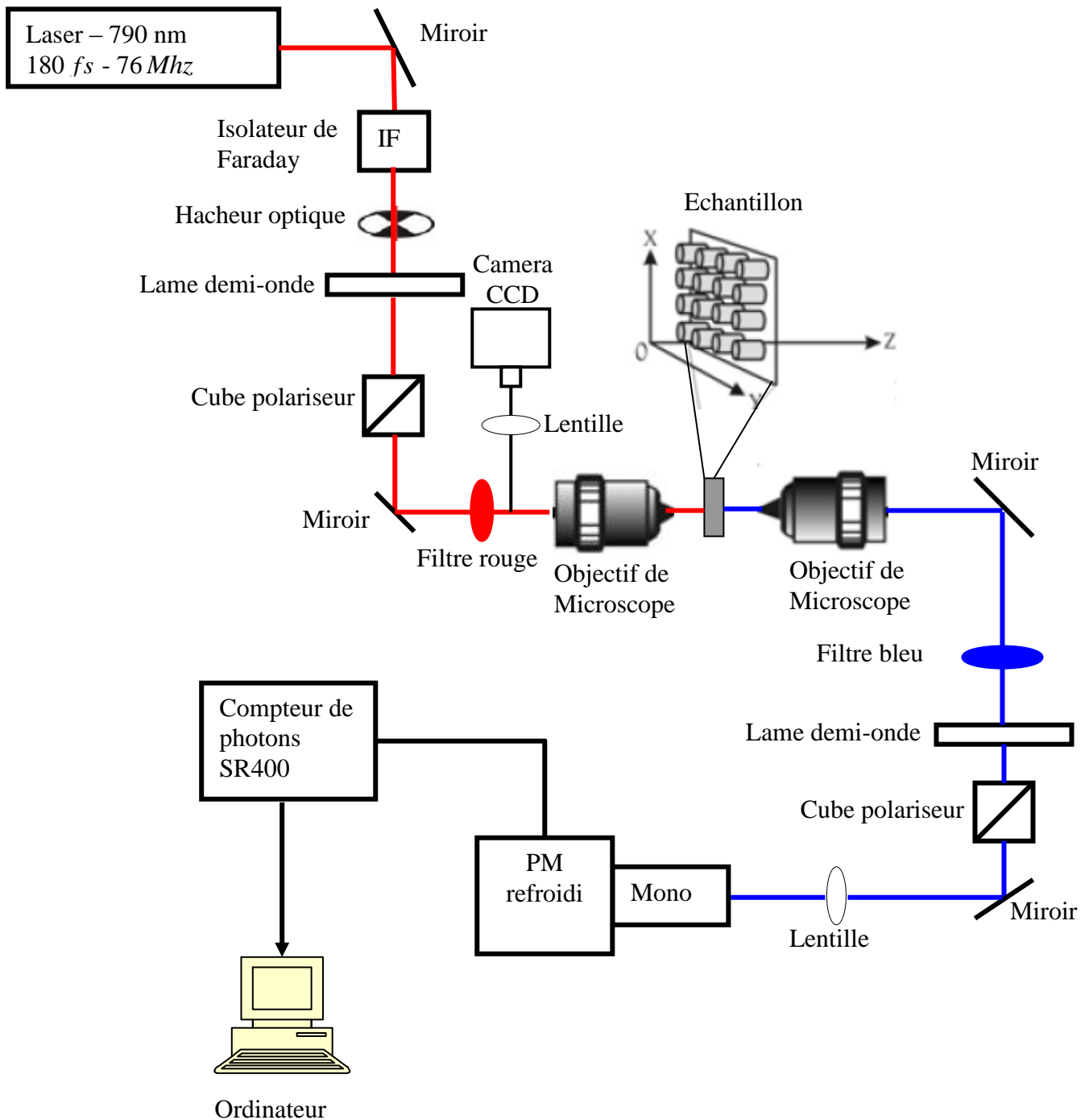


Figure 3.8 : Dispositif expérimental pour les mesures SHG.

3.5.1.3 Appareils de détection

Le monochromateur est composé d'un réseau blazé à 500 nm comportant 1200 traits/mm, d'une résolution maximale de 0.1 nm et dont la transmission est proche de 80 % pour cette longueur d'onde puis diminuant jusqu'au bord du domaine spectral vers 350 et 800 nm. Il permet une sélection spectrale du signal non linéaire dans la zone spectrale correspondant à la raie SHG, autour de 400 nm. Le signal ainsi sélectionné est détecté par un

photomultiplicateur refroidi (Hamamatsu R943-02) puis envoyé dans un compteur de photons (Stanford Research Systems, SR400). Le compteur de photon réalise un comptage à porte sur 2 voies, l'une pour le signal et le bruit, l'autre pour le bruit uniquement.

Etant données les longueurs d'onde utilisées pour l'excitation, les flux lumineux correspondant à la fréquence harmonique sont constitués de photons visibles, c'est-à-dire dont l'énergie est grande par rapport à l'énergie d'agitation thermique ambiante ($kT = 0.0259$ eV à $T = 300$ K). De plus, on s'attend à un faible taux d'émission pour les raisons expliquées précédemment. La technique de détection la mieux adaptée pour ce faible débit de photons est celle du comptage de photons. En fait, la technique du comptage de photons n'est réalisable qu'avec l'utilisation d'un photomultiplicateur. Celui-ci est l'un des détecteurs photoélectriques les plus sensibles pour la détection d'un faible flux de photons et est réellement adapté à la détection de signaux faibles dans l'UV et le Visible.

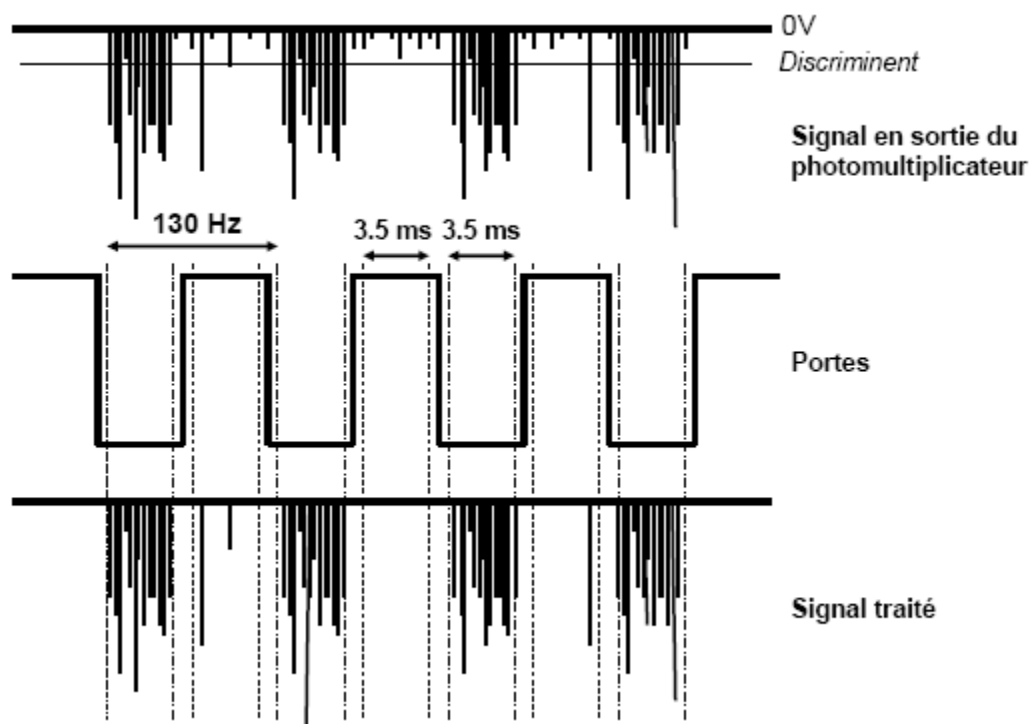


Figure 3.9 : Principe du comptage de photons avec système de portes.

Le compteur de photons reçoit une série de pulses correspondant aux photons de signal ou de bruit. Le compteur de photons étant synchronisé avec le hacheur optique, l'ouverture de portes sur deux voies indépendantes réalise un comptage à deux voies, l'une pour le signal total (quand la porte du hacheur est ouverte, le laser produit des photons de signal à la fréquence harmonique en plus du bruit) et l'autre pour le bruit uniquement (quand

la porte du hacheur est fermée, seuls les photons de bruit sont comptés), voir Figure 3.9. Il suffit ensuite de soustraire le comptage de la première et de la seconde voie pour obtenir le signal vrai. Il faut cependant être attentif car les deux mesures ne sont pas simultanées et le niveau de bruit peut être différent entre deux ouvertures de porte du hacheur. C'est pour cela qu'il est préférable de prendre la moyenne des deux voies sur un grand ensemble de tirs laser. Ce qui se révèle nécessaire compte tenu de la faiblesse des signaux enregistrés.

Le photomultiplicateur convertit les photons en impulsions de courant électrique mais il existe toujours des impulsions parasites. Afin d'être sûrs que le pulse de courant détecté provient bien d'un photon, un seuil est fixé au dessus duquel toute impulsion est attribuée au comptage d'un photon. En dessous, le comptage est attribué à un événement de bruit. Le but de cette opération est de supprimer toutes les contributions photoniques, thermiques ou électriques qui peuvent contribuer au bruit. L'étape de fixation de ce seuil doit donc être réalisée avec précautions pour ne pas placer le seuil trop haut et considérer comme étant du bruit des photons associés au signal. Le photomultiplicateur peut être utilisé avec plusieurs tensions d'amplification différentes, plus la tension est élevée et plus le signal est amplifié. Il faut cependant faire attention à bien rester dans les limites de linéarité du photomultiplicateur afin d'éviter toute distorsion du signal. C'est pourquoi le photomultiplicateur n'a pas été utilisé au delà de 2100 V. Lorsque le seuil, encore appelé discriminant, est proche de zéro, le signal est très important car tous les coups comptés sont associés au signal, y compris le bruit. En revanche, lorsque le discriminant augmente, le signal tend à disparaître car de moins en moins de coups sont associés aux photons du signal. On notera enfin que le signal de sortie du photomultiplicateur étant négatif, le discriminant est aussi négatif. En déterminant le seuil de détection et la largeur temporelle des portes, le montage expérimental a été optimisé pour obtenir le rapport signal sur bruit maximal.

Avant de réaliser les expériences sur des échantillons dont les propriétés optiques linéaires et surtout non linéaires sont mal connues, il est nécessaire de tester le bon fonctionnement et d'optimiser le dispositif expérimental avec un matériau non linéaire de référence dont les propriétés optiques sont bien connues. Nous avons choisi comme référence un cristal de quartz de type z-cut de 0.5 mm d'épaisseur. Le quartz est un cristal biréfringent uniaxial positif. Sa transmission est excellente de l'ultraviolet à l'infrarouge proche. De par ses propriétés biréfringentes, le cristal de quartz est très utilisé notamment pour les lames d'onde. Ses indices optiques ordinaires et extraordinaires sont accessibles dans les tables [134]. Les conditions expérimentales pour les différents échantillons sont presque identiques entre les différentes mesures (tension d'alimentation du PM, puissance laser).

3.5.2 Expérience de monochromaticité

La génération d'une onde de fréquence harmonique résulte de la conversion de deux photons à la fréquence fondamentale en un photon de fréquence harmonique. Le signal SHG à la fréquence harmonique est donc monochromatique. Cette propriété permet de faire la distinction à la fréquence harmonique entre le signal SHG et les autres signaux diffusés à cette fréquence.

L'expérience de monochromaticité est destinée à mettre en évidence l'existence du processus SHG dans les échantillons en enregistrant la raie SHG à la longueur d'onde moitié de la longueur d'onde fondamentale. Dans cette expérience, le signal SHG est collecté en balayant la longueur d'onde de détection de 385 nm à 396 nm autour de la longueur d'onde harmonique en conservant la longueur d'onde fondamentale fixe.

Pour s'assurer de l'origine de la réponse mesurée, des spectres larges ont été aussi réalisés. L'intérêt de ces mesures réside dans la distinction qu'il sera possible de faire à la fréquence harmonique entre le signal SHG et les autres signaux produits à cette fréquence comme la photoluminescence à plusieurs photons. Pour chaque échantillon, nous avons donc effectué un balayage en longueur d'onde de 385 nm à 450 nm. Par ailleurs, il faut vérifier aussi qu'aucun signal ne peut être collecté en provenance du substrat de silice.

3.5.3 Expérience SHG-scan

Le principe de l'expérience est de mesurer l'intensité SHG générée par l'échantillon en fonction du déplacement de l'échantillon le long de trois directions de l'espace : la direction de propagation (Z) et les directions transversales (X et Y). Cette mesure consiste à déterminer le spectre enregistré autour de la fréquence harmonique pour chaque pas de déplacement de l'échantillon à une fréquence fondamentale fixe. La mesure du signal SHG à travers le col du faisceau laser fondamental est donc très similaire à une expérience classique de Z-scan [135,136], pour laquelle la mesure est effectuée à la fréquence fondamentale et permet en particulier d'obtenir l'indice complexe non linéaire du milieu. Dans notre cas, en raison d'un détecteur peu adapté à cette mesure (le monochromateur est adaptée à une détection dans le visible proche de 400 nm et non pas à 800 nm), nous avons choisi de réaliser une expérience similaire mais avec une détection à la fréquence harmonique, d'où le nom donné ici à cette expérience.

3.5.4 Expérience SHG résolue en polarisation

Les mesures de l'intensité SHG peuvent s'effectuer dans différentes configurations de polarisation pour le faisceau fondamental et pour le faisceau harmonique, permettant ainsi de mesurer les différents éléments du tenseur de susceptibilité d'ordre deux ou d'hyperpolarisabilité et ainsi déterminer la symétrie de l'échantillon étudié [137]. En particulier, la mesure de l'intensité SHG en fonction de la polarisation du champ incident pour les deux composantes, verticale (V) et horizontale (H), de la polarisation de l'onde à la fréquence harmonique. Sur la Figure 3.10, γ est l'angle de polarisation du champ incident à la fréquence fondamentale. Il est fixé par la lame demi-onde disposée avant l'échantillon sur un dispositif motorisé. Cet angle est défini par rapport à la direction verticale, c'est-à-dire l'axe X du laboratoire. La rotation de la lame demi-onde fait tourner la polarisation incidente du double de l'angle de rotation de l'axe optique de la lame. L'angle Γ est celui de la polarisation du champ diffusé à la fréquence harmonique. Il est défini aussi par rapport à la direction verticale. La polarisation verticale (selon l'axe OX) correspond à un angle $\Gamma = 0^\circ$ et la polarisation horizontale (selon l'axe OY) correspond à l'angle $\Gamma = 90^\circ$.

Dans ces expériences, nous avons effectué deux types de mesures. Une mesure où la lumière diffusée à la fréquence harmonique est collectée suivant la direction d'incidence, c'est-à-dire suivant l'axe Z du laboratoire. Ce sont les mesures dites « en transmission ». Dans la seconde mesure, la lumière diffusée à la fréquence de second harmonique est collectée à un certain angle θ , défini dans le plan (YZ) , de l'axe optique, ce sont les mesures dites « hors axe optique ». Les mesures hors axes sont réalisées en faisant tourner l'échantillon d'un angle θ autour de l'axe X dans le plan (YZ) , voir Figure 3.11. Cette manœuvre est physiquement équivalente à écarter le détecteur de l'axe optique du même angle.

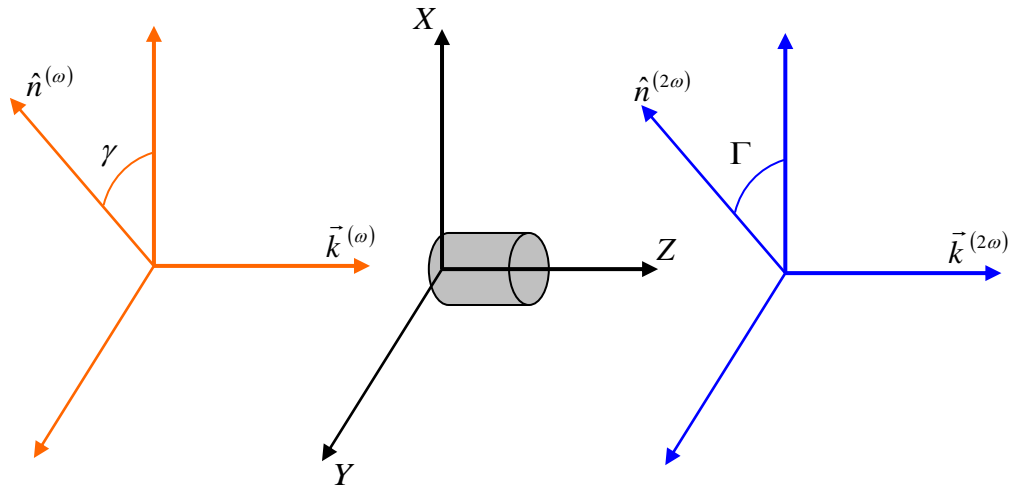


Figure 3.10 : Représentation schématique des angles de polarisation des faisceaux fondamentale et harmonique.

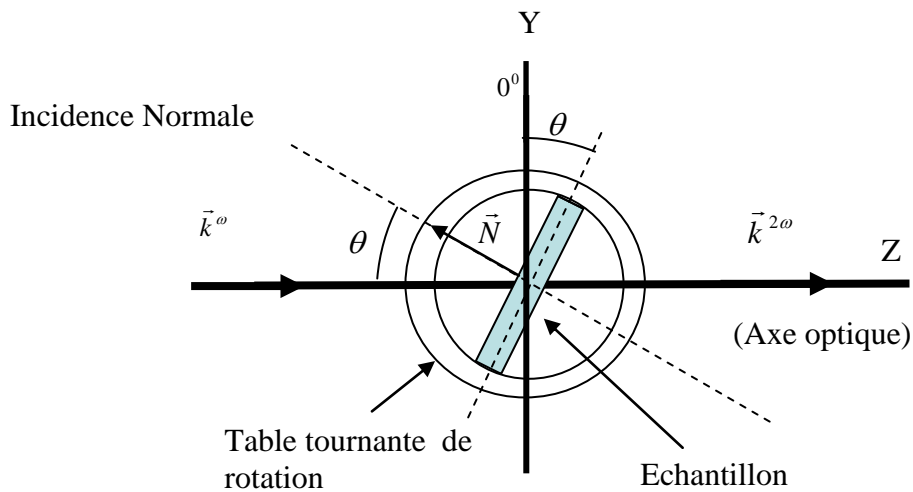


Figure 3.11 : Représentation schématique du principe des mesures hors axe optique.

3.6 Conclusion du chapitre

Dans ce troisième chapitre, nous avons décrit les techniques d'élaboration et de caractérisation des réseaux de nanocylindres d'or. Nos échantillons ont été élaborés par la technique de lithographie électronique. La caractérisation morphologique a été réalisée en utilisant la microscopie électronique à balayage. Pour les caractérisations optiques, nous avons fait appel aux techniques de la spectroscopie UV-visible et de la génération de second harmonique.

Chapitre 4

Résultats et interprétations

4.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter et interpréter les résultats des diverses expériences que nous avons décrites dans le chapitre précédent.

Dans la première partie, on s'intéressera à la morphologie des échantillons par le biais des observations effectuées en microscopie électronique à balayage. Cette phase de la caractérisation des échantillons est primordiale pour la suite de notre étude car elle fournit des informations sur la forme, la taille et la disposition des nanoparticules.

La deuxième section de ce chapitre sera consacrée aux résultats des expériences de spectroscopie UV-visible dont on fait l'objet nos échantillons. Dans le cas des réseaux de nanocylindres d'or, une résonance de plasmon de surface se manifeste sur les spectres d'extinction par la présence d'une bande d'absorption dans le domaine du visible – proche UV, domaine auquel se limitera notre investigation. La réponse électromagnétique d'un réseau régulier de nanoparticules, à travers un traitement basé sur la modification de la réponse de la nanoparticule individuelle, sera présentée et les différents régimes d'interaction entre particules seront discutés. La sensibilité de la réponse optique aux changements dans la taille des nanoparticules, leur arrangement géométrique ainsi que la polarisation de la lumière incidente sera étudiée.

Dans la troisième partie, on présentera un calcul théorique sur la génération de second harmonique par les faisceaux gaussiens, cadre général indispensable pour déterminer les caractéristiques générales du faisceau laser utilisé. Des ajustements avec les données expérimentales des mesures SHG-scan seront effectués et les valeurs du col et des dimensions transversales du faisceau seront déterminées, ainsi que le nombre de nanocylindres contenus dans une section transverse du faisceau.

Dans la dernière partie, nous nous attacherons aux résultats expérimentaux des mesures SHG résolues en polarisation des réseaux de nanocylindres d'or. Leur réponse optique non linéaire sera étudiée dans une configuration en transmission et hors axe optique,

pour différents états de polarisation des faisceaux incident et harmonique. On s'intéressera plus particulièrement aux nanocylindres de 80 et 120 nm de diamètre, disposés régulièrement selon un motif hexagonal pour les deux configurations expérimentales. L'effet de l'organisation des nanocylindres sera étudié en analysant les mesures SHG résolues en polarisation pour des réseaux carré, hexagonal et aléatoire de nanocylindres de 80 nm de diamètre. Les différents résultats seront analysés et interprétés dans le cadre d'un modèle théorique exposé au préalable. Enfin, l'origine et la nature de la réponse SHG seront également explorées sur la base de ce modèle. Nous terminerons ce chapitre par une conclusion.

4.2 Propriétés morphologiques des réseaux de nanocylindres d'or

Il est capital de bien connaître les caractéristiques morphologiques de l'échantillon pour en interpréter la réponse optique. En effet, la densité, la taille, la forme et l'arrangement géométriques sont autant de paramètres qui vont influencer sur la réponse optique de l'échantillon. Nous nous sommes donc attachés à déterminer de façon systématique les caractéristiques des échantillons qui nous ont semblé les plus importantes pour l'étude des propriétés optiques.

La Microscopie Electronique à Balayage (acronyme SEM) permet de recueillir de nombreuses informations. Les images de SEM ont été réalisées au Laboratoire LNIO de l'Université Technologique de Troyes dirigé par le Professeur Renault Bachelot.

La Figure 4.1 représente les images SEM de trois dispositions géométriques des nanocylindres d'or de 80 nm de diamètre. Il s'agit de surfaces partielles de réseaux carré, hexagonal et aléatoire. Dans le cas présenté sur ces images SEM, on remarque que chaque nanocylindre a une base de forme circulaire et donc une surface identique pour tous les nanocylindres de même diamètre. On remarque aussi que, dans le cas du réseau carré et hexagonal, la distance inter-particule (distance surface – surface entre deux nanocylindres voisins) est identique suivant les deux directions principales du réseau.

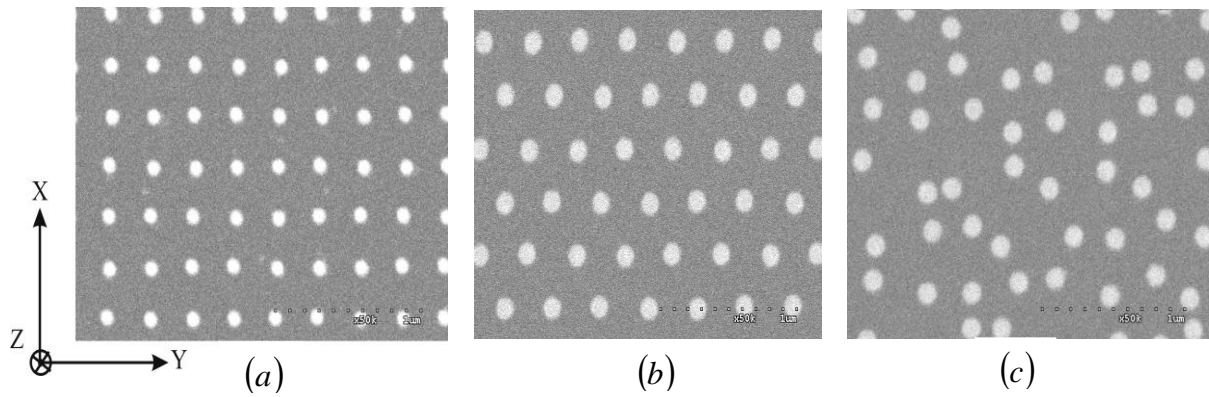


Figure 4.1 : Images SEM de réseaux de nanocylindres de 80 nm de diamètre: (a) réseau carré, (b) réseau hexagonal et (c) réseau aléatoire.

Pour comprendre la nature et l'origine physique des réponses linéaire et non linéaire de nos échantillons, nous avons fait varier deux paramètres. Tout d'abord, nous avons étudié l'effet de la taille en faisant varier le diamètre de la base des nanocylindres à partir d'un diamètre initial de 80 nm avec un pas de 40 nm, soit en tout trois diamètres : 80 nm, 120 nm et 160 nm. Ensuite, nous avons étudié l'effet de l'organisation des nanoparticules en faisant varier leur disposition géométrique suivant trois types de réseaux : carré, hexagonal et aléatoire. Donc pour chaque diamètre, nous avons trois configurations géométriques. La distance inter-particule (surface – surface) est la même pour tous les réseaux de type carré et hexagonal et elle est égale à 200 nm. Cette distance varie naturellement dans le cas d'un arrangement géométrique aléatoire. Tous les réseaux ont la même surface totale de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Notons aussi que la hauteur des nanocylindres a été réajustée de sorte que le volume soit conservé pour tous les diamètres. Ces différentes caractéristiques sont résumées dans le Tableau 4.1.

Notons enfin que l'effet du réseau ne sera pas abordé dans l'optique de la rotation de l'échantillon et que, dans les cas des réseaux aléatoires, la densité de nanocylindres est variable localement et paraît, d'après les images SEM, la plus élevée. D'après le tableau 4.1, cette densité est beaucoup plus fonction du diamètre des nanocylindres.

Arrangement géométrique	Base (nm)	Hauteur (nm)	Densité (plots/ nm^2)	Volume (nm^3)	Nombre de nanocylindres
Carré	80	60	12.76	301440	127600
Hexagonal					
Aléatoire					
Carré	120	27	9.77	305208	97700
Hexagonal					
Aléatoire					
Carré	160	15	7.72	301440	77200
Hexagonal					
Aléatoire					

Tableau 4.1 : *Caractéristiques des réseaux de nanocylindres d'or.*

4.3 Les spectres d'extinction des réseaux de nanocylindres d'or

4.3.1 Introduction

Dans le Chapitre 1, nous avons donné un exposé de la réponse optique de nanoparticules métalliques uniques ou des assemblées (arrangements) de nanoparticules métalliques. Il a été montré que ces nanoparticules manifestent une résonance de plasmon de surface (RPS) dépendante de la taille, de la forme des nanoparticules, de leur permittivité et celle du milieu environnant. Dans les ensembles de deux nanoparticules ou plus, les propriétés de la RPS sont aussi modifiées par les interactions en champ proche, phénomène décrit d'une manière classique dans le premier chapitre. En outre, il a été montré que la spectroscopie UV-visible est une technique délicate pour la caractérisation optique des nanoparticules uniques car la lumière diffusée possède une intensité très faible devant celle transmise pour les plus petites tailles. Cependant, quand les nanoparticules sont arrangées en réseaux réguliers (réseaux carrés par exemple) avec une surface plus grande, une proportion significative de la lumière incidente peut être diffusée ou absorbée. Il est alors possible d'utiliser la spectroscopie UV-visible pour déterminer la section efficace d'extinction des particules dans de tels réseaux. Dans les réseaux réguliers de nanoparticules, il existe plusieurs régimes dans lesquels l'interaction entre les nanoparticules peut se produire. Par exemple, quand la distance inter-particule, qu'on nommera la périodicité, est suffisamment petite devant la longueur d'onde incidente, des interactions en champ proche peuvent

provoquer un décalage de la RPS vers le rouge par rapport à celle de la particule isolée [1]. Réciproquement, quand la périodicité est comparable à la longueur d'onde incidente ou supérieure, la lumière peut être diffractée à des longueurs d'onde proches de celle de la RPS, et il y a une possibilité d'interactions cohérentes entre les champs électromagnétiques diffusés. Lors de sa propagation dans le plan du réseau, la lumière diffusée subira aussi des diffusions multiples par les particules métalliques régulièrement espacées.

4.3.2 La réponse optique linéaire d'un réseau de nanocylindres d'or

Dans notre étude, les nanoparticules cylindriques sont modélisées par des ellipsoïdes. La polarisabilité d'une nanoparticule ellipsoïdale a été précédemment obtenue dans le cas d'une illumination en incidence normale avec un champ électrique polarisé suivant chacun de ses axes principaux (dans notre cas, c'est l'axe Z). Rappelons que, dans l'équation (4.1), les paramètres L_i sont des facteurs géométriques liés à la forme des nanoparticules qui dépendent des longueurs relatives des demi-axes de l'ellipsoïde et $\varepsilon, \varepsilon_m$ sont les permittivités électriques relatives de la nanoparticule et du milieu environnant.

$$\alpha_i = 4\pi abc \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_i(\varepsilon - \varepsilon_m)} \quad (4.1)$$

La polarisabilité donnée par l'équation (4.1) est valable pour une particule individuelle qui obéit à l'approximation électrostatique, c'est-à-dire que $a, b, c \ll \lambda$.

Quand une particule est illuminée avec une onde électromagnétique, l'oscillation de ses charges rayonne un champ électromagnétique proportionnel au moment dipolaire induit. Par définition, un réseau de nanoparticules est un ensemble de particules (entités polarisables) réparties selon un arrangement géométrique spécifique. Puisque les dimensions de la nanoparticule sont petites devant la longueur d'onde incidente, on peut représenter chaque particule par un dipôle ponctuel. La méthode DDA développée dans le chapitre 1 peut donc être utilisée pour interpréter la réponse optique des nos réseaux de nanocylindres. Rigoureusement, pour obtenir les effets plasmoniques des chacune des particules, il faut associer un grand nombre dipôles à chaque particule. Dans notre cas, le dipôle associé à chaque nanocylindre représente la somme de ces dipôles élémentaires. Dans un réseau de nanoparticules, le champ électrique subit par chaque particule est la somme du champ incident et du champ diffusé par les particules voisines. Pour déterminer les caractéristiques de l'onde diffusée, chaque particule dans le réseau possède un dipôle induit, dont l'expression

est donnée par l'équation (1.131). La matrice d'interaction (A_{ij}) , intervenant dans la relation (1.133) caractérise la somme des champs diffusés retardés de tous les autres dipôles.

Pour un réseau infini de dipôles, il a été montré par Schatzet et al. [138] qu'il est possible de générer une solution analytique pour l'équation (1.133) quand le vecteur d'onde incident est perpendiculaire au plan du réseau en supposant que la polarisation induite dans chaque élément du réseau est la même, en d'autres termes, toutes les nanoparticules ont le même champ local $\vec{E}_{loc,i} = \vec{E}_{loc,j} = \vec{E}_{loc}$. Il est clair, d'après le Tableau 4.1, que le nombre de nanocylindres dans les réseaux que nous étudions est suffisamment grand pour considérer, avec une très bonne approximation, que ces réseaux sont infinis. Schatz et al. ont montré que le moment dipolaire de chaque particule est donnée par :

$$\vec{P} = \frac{\alpha \vec{E}_{inc}}{1 - \alpha S} \quad (4.2)$$

et par conséquent, le champ local est donné par :

$$\vec{E}_{loc} = \frac{\vec{E}_{inc}}{\epsilon_0 (1 - \alpha S)} \quad (4.3)$$

où \vec{E}_{inc} représente le vecteur champ incident, α est la polarisabilité de la nanoparticule, donnée par l'équation (4.1) dans l'approximation dipolaire et S est le facteur du réseau qui représente la contribution des particules voisines. Le facteur du réseau est égal au terme somme (incluant le signe négatif) dans l'équation (1.132). La polarisation de la particule ainsi que du réseau est exprimée en termes d'une polarisabilité effective α^* :

$$\vec{P} = \alpha^* \vec{E}_{inc} \quad (4.4)$$

$$\alpha^* = \frac{\alpha}{1 - \alpha S} \quad (4.5)$$

Ainsi, les interactions entre particules sont décrites à travers une polarisabilité effective.

Considérons un dipôle individuel i positionné dans un réseau carré infini de dipôles j identiques, comme illustré sur la Figure 4.2. Quand le réseau est illuminé en incidence normale, tous les dipôles sont alignés dans la même direction. On montre que le facteur du réseau de la structure représentée dans la Figure 4.2 est donné par la relation suivante [138] :

$$S = \sum_{dipoles} \left(\frac{e^{ikr_{ij}} k^2 \sin^2 \theta_{ij}}{r_{ij}} \right) + \left(\frac{(1 - ikr_{ij}) [3 \cos^2 \theta_{ij} - 1] e^{ikr_{ij}}}{r_{ij}^3} \right) \quad (4.6)$$

où θ_{ij} est l'angle entre les vecteurs \vec{r}_{ij} et \vec{p}_j .

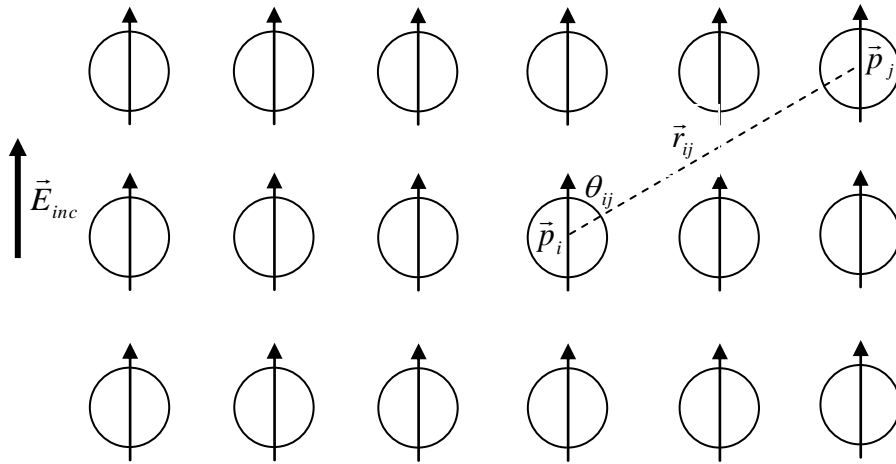


Figure 4.2 : Représentation schématique du principe de la méthode DDA.

Une fois que les interactions dues aux particules adjacentes ont été considérées, la section efficace optique d'extinction peut être calculée. En effet, cette dernière peut être obtenue à partir de la partie imaginaire de la polarisabilité effective, en utilisant le théorème optique :

$$C_{ext} = k \text{Im}(\alpha^*) \quad (4.7)$$

On peut aussi trouver un maximum d'extinction en minimisant le dénominateur de la partie réelle de l'équation (4.7). L'intensité du pic d'extinction dépend de la composante imaginaire du facteur du réseau S .

4.3.3 Les régimes d'interactions entre les nanocylindres

Si la périodicité des réseaux de nanoparticules est assez grande de telle sorte que les interactions entre ces nanoparticules sont faibles ou négligeables, la réponse optique de ces structures est gouvernée par celle de la nanoparticule unique. Cependant en modifiant cette périodicité, il est possible d'explorer les différents régimes pour différentes forces d'interactions entre particules. Ceci peut être expliqué en détail en se référant à l'expression du facteur du réseau S qui a été donnée par l'équation (4.6) et que nous récrivons sous la forme suivante :

$$S = e^{-ikd} \sum_{particules} \left(\frac{k^2 \sin^2 \theta}{d} \right) + \left(\frac{(1 - ikd)(3 \cos^2 \theta - 1)}{d^3} \right) \quad (4.8)$$

où d représente la périodicité du réseau régulier de particules et θ représente l'angle azimutal entre la $i^{\text{ème}}$ et la $j^{\text{ème}}$ particule. Cet angle est défini dans le plan parallèle au substrat.

D'après la relation (4.8), le facteur du réseau est la somme de deux termes. Le premier dépend de $1/d$ et le second de $1/d^3$. Chacun de ces termes a une indépendance additionnelle en d à travers le terme e^{-ikd} , qui représente l'effet retardé entre les particules. Ainsi les deux termes présentent une contribution complexe à S [139]. Cependant en première approximation, on peut considérer le terme $1/d^3$ comme la contribution aux interactions à courte échelle et le terme $1/d$ comme celle à grande échelle. Les régimes d'interactions entre particules dans les réseaux peuvent être classés en trois catégories :

- Lorsque la périodicité du réseau est très inférieure à la longueur d'onde incidente (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres), le terme $1/d^3$ est dominant.
- Lorsque la périodicité du réseau est plus grande que quelques dizaines de nanomètres, mais reste inférieure à la longueur d'onde incidente, le terme $1/d$ domine.
- Lorsque la périodicité du réseau est comparable à la longueur d'onde incidente ou supérieure, le terme $1/d$ est toujours dominant. Cependant, il y a une possibilité additionnelle d'interactions cohérentes lorsque la lumière est diffractée dans le plan du réseau.

En plus du rapport entre la périodicité d'un réseau de nanoparticules et la longueur d'onde incidente, on cite également un autre paramètre important. Il est lié au rapport entre la distance inter-particules et leur diamètre (ou rayon) [1]. On a montré ainsi que dans le cas des nanoparticules sphériques, pour une distance inter-particule supérieure à environs deux fois le rayon, les interactions entre particules peuvent être négligées.

4.3.3.1 Régime 1

Lorsque les effets des interactions champ proche dominant :

Il a été montré que la diminution de la périodicité d'un réseau de particules entraîne un décalage de sa RPS vers les grandes longueurs d'onde (rouge), en comparaison avec la réponse de la particule isolée. Dans ce cas, il se manifeste un couplage inter-particule intense et une forte exaltation du champ peut être observée entre les particules le long de la direction de polarisation du champ électrique incident. Les champs électromagnétiques des particules voisines réduisent la force de rappel associée au moment dipolaire induit par l'illumination du réseau. La Figure 4.3 illustre les interactions en champ proche entre les particules pour une

section contenant (3×3) nanoparticules dans un réseau carré infini. Cette section est prise dans un plan parallèle au substrat (le plan XY), c'est-à-dire, dans le plan contenant les bases des nanocylindres. Les flèches rouges représentent les moments dipolaires induits à travers les particules, tandis que les flèches bleues représentent la direction des moments dipolaires induits entre les particules. Notons que dans cette configuration, il y a un couplage champ proche significatif le long de la direction parallèle à la polarisation du champ électrique incident, tel que les deux vecteurs soient alignés dans des directions opposées. Ceci entraîne un affaiblissement de la force de rappel associée aux moments dipolaires induits, ce qui entraîne décalage vers le rouge, une diminution de l'intensité et une augmentation de la largeur de la bande RPS.

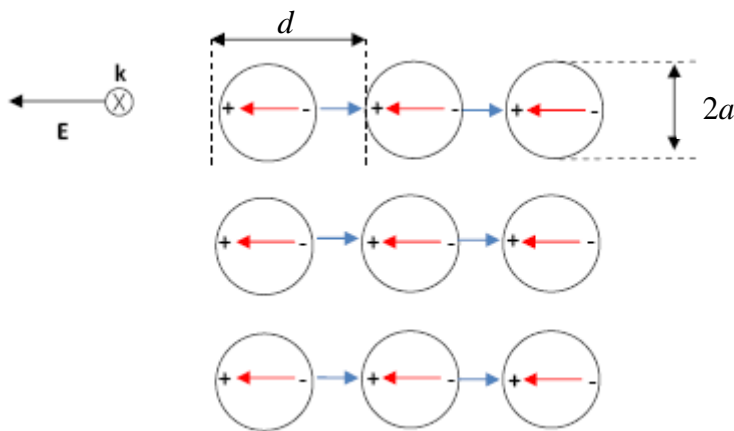


Figure 4.3 : *Couplage champ proche dans un réseau de nanoparticules.*

4.3.3.2 Régime 2

Lorsque la périodicité du réseau est plus grande que quelques dizaines de nanomètres mais toujours petite devant la longueur d'onde incidente :

A ces distances de séparation, le terme $1/d$ dans l'équation (4.8) devient le contributeur dominant dans l'expression du facteur du réseau S . Les interactions entre particules sont radiatives à caractère dipolaire, dans lesquelles les champs électriques des dipôles adjacents interfèrent constructivement. Ce phénomène a été longuement discuté dans le travail de Lamprecht et al. [140]. Ils ont montré que dans ce régime, les ordres de diffraction associés à la structure sont évanescents et les champs rayonnés par les particules voisines se superposent, entraînant une exaltation des champs locaux dans le plan du réseau et un décalage vers le bleu de la fréquence RPS. La Figure 4.4 représente le couplage radiatif entre les particules pour une section contenant (3×3) nanoparticules d'un réseau carré infini. Cette section est prise dans un plan parallèle au substrat (plan XY), c'est-à-dire, dans un plan

contenant les bases des nanocylindres .Les flèches rouges représentent la direction des moments dipolaires induits à travers les particules tandis que les flèches bleues représentent la direction du champ électrique rayonné. Puisque la direction de la radiation émise par un dipôle est perpendiculaire à la direction le long de laquelle il oscille (dans la direction perpendiculaire à l'axe du dipôle on a le maximum d'amplitude mais il y a en fait une distribution angulaire avec un nœud le long de cet axe) , le couplage radiatif se produit entre les rangées de particules qui sont perpendiculaires à la direction de la polarisation du champ électrique incident. Notons que les moments dipolaires induits et le champ rayonné sont parallèles et ont le même sens, ce qui entraîne un accroissement de la force de rappel associée aux moments dipolaires induits et par conséquent une augmentation de l'intensité RPS et une diminution de la largeur de sa bande.

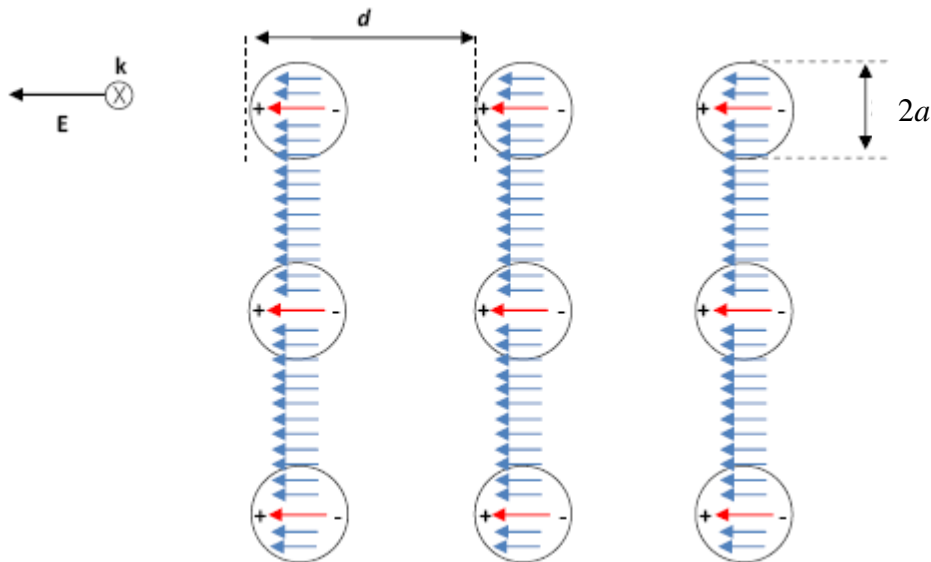


Figure 4.4 : *Couplage radiatif à caractère dipolaire dans un réseau de nanoparticules.*

4.3.3.3 Régime 3

Lorsque la périodicité est comparable ou plus grande que la longueur d'onde incidente :

Si on augmente d'avantage la périodicité, le terme $1/d$ reste toujours dominant et la fréquence de résonance oscille faiblement comme une fonction de la périodicité, dépendant des conditions d'interférence entre les champs rayonnés. On retrouve éventuellement la réponse de la particule isolée dans le cas limite $d \rightarrow \infty$. Dans ce régime, les effets retardés (ou de dépolarisation dynamique) jouent aussi un rôle significatif dans la détermination de l'amplitude de la polarisabilité des réseaux. En effet, pour certaines périodicités, les minima d'extinction associés à la diffraction de la radiation incidente sont observés dans la même

région spectrale que la RPS. Ce phénomène a été observé en particulier dans les réseaux de nanotiges rectangulaires [141], dans lesquels la périodicité est diffractive à des fréquences voisines de la RPS. Il a été prédit par Zou et Schatz [142] que, lorsque la partie imaginaire du facteur du réseau est négative, il est possible que le mécanisme d'atténuation (damping) radiatif associé à la particule isolée soit minimisé ou même supprimé par le couplage diffractif entre les particules. Ce qui entraîne une amélioration du facteur de qualité par rapport à la réponse de la particule isolée.

Avant de nous embarquer dans l'étude de l'influence de l'arrangement géométrique, de la taille des nanocylindres et de la polarisation du faisceau incident sur la réponse optique linéaire des réseaux de nanocylindres d'or, nous avons extrait de leurs spectres d'extinctions les paramètres qui nous seront utiles lors de l'analyse des résultats expérimentaux. Ces paramètres sont la fréquence RPS (λ_{SPR}), la section efficace maximale correspondante (C_{ext}^{max}) et la largeur à mi-hauteur de la bande RPS (W). Pour ce faire, nous avons ajusté les spectres d'extinctions (Figure 4.6) par une fonction gaussienne de la forme :

$$C_{ext} = C_0 + (C_{ext}^{max} - C_0) \exp\left[-((\lambda - \lambda_{SPR})/W)^2\right] \quad (4.9)$$

où C_0 représente le minimum du signal. Les résultats sont donnés dans le Tableau (4.2).

Réseau	Taille	λ_{SPR} (nm)	W (nm)	C_{ext}^{max}	λ_{SPR} (nm)	W (nm)	C_{ext}^{max}
Carré	80	585	39.40	0.49	587	38.83	0.51
Carré	120	670	33.42	1.27	673	33.74	1.29
Carré	160	810.5	57.33	1.02	814.50	56.88	1.01
Hexagonal	80	585.5	38.44	0.49	587	37.56	0.5
Hexagonal	120	668.5	34.11	1.25	673	34.64	1.27
Hexagonal	160	809	62.47	1.02	813	61.89	1.01
Aléatoire	80	594	43.69	0.47	594	42.23	0.48
Aléatoire	120	678	41.90	1.07	682	41.15	1.1
Aléatoire	160	817	65.70	0.92	821	65.03	0.92

Tableau 4.2 : Valeurs de la fréquence RPS (λ_{SPR}), la section efficace maximale correspondante (C_{ext}^{max}) et la largeur à mi-hauteur de la bande RPS (W) obtenues par ajustement des spectres d'extinctions des réseaux de nanocylindres par l'équation (4.9).

4.3.4 Influence de l'arrangement géométrique

Pour étudier l'effet de l'arrangement géométrique (ou de l'organisation) sur la réponse optique linéaire des réseaux de nanocylindres d'or, nous avons représenté sur la Figure 4.5 les spectres d'extinction des réseaux carré, hexagonal et aléatoire pour chaque diamètre des nanocylindres et pour les deux polarisations orthogonales du champ incident. Globalement, on observe un comportement identique dans tous les cas.

On remarque que les spectres d'extinction des réseaux carré et hexagonal se superposent. Ils ont la même fréquence RPS et la même largeur de la bande RPS. Ce fait indique qu'en modifiant la disposition géométrique des nanocylindres d'un réseau carré à un réseau hexagonal, tout en maintenant la périodicité du réseau constante, la réponse optique linéaire des nanocylindres n'est pas altérée. Par contre, on observe un décalage vers le rouge et une diminution de l'intensité RPS ainsi qu'un élargissement de sa bande pour les réseaux aléatoires. Cette propriété indique un couplage inter-particule en champ proche accompagné d'une exaltation du champ entre les particules le long de la direction de polarisation du champ électrique incident.

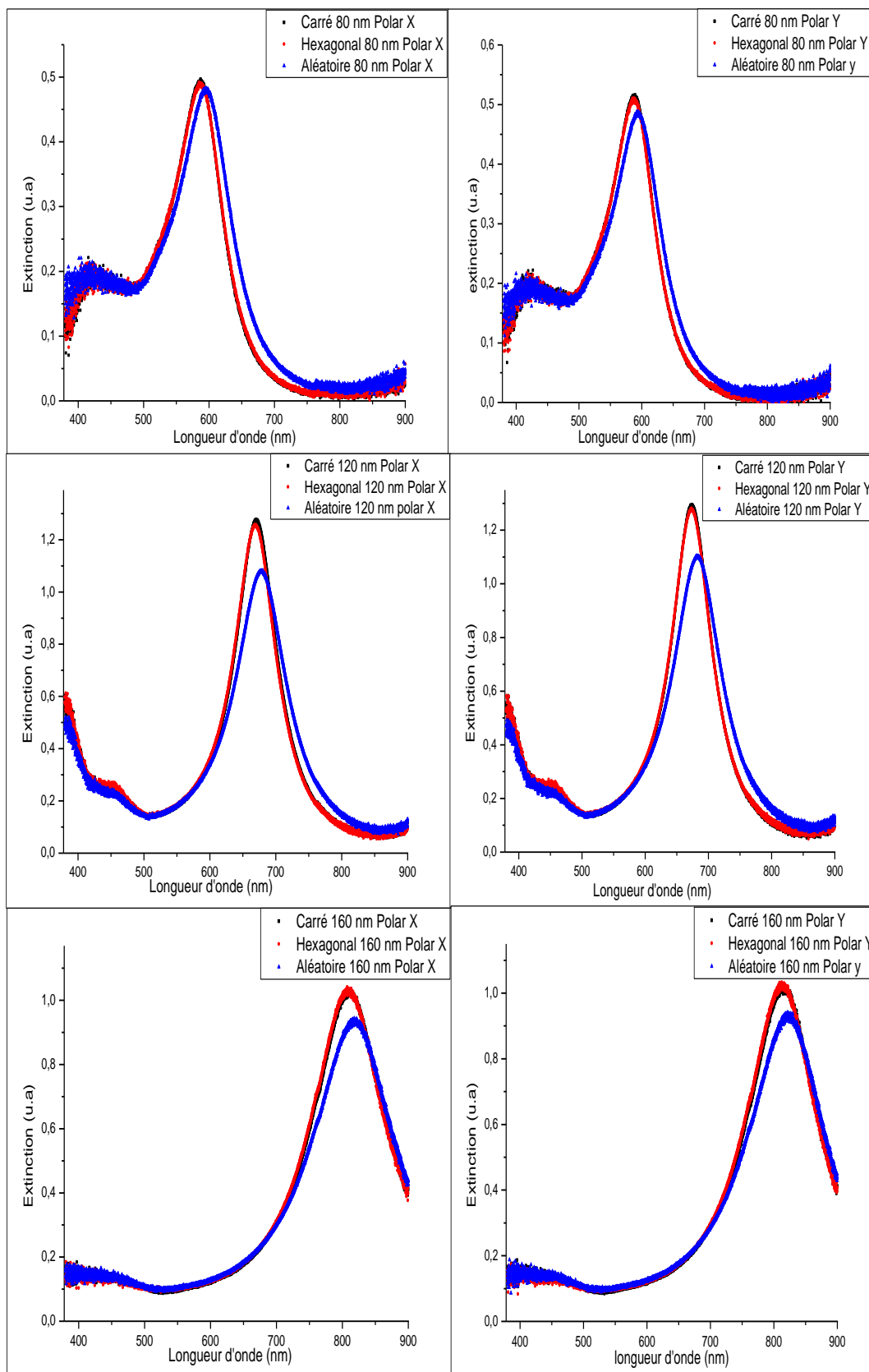


Figure 4.5 : Effet de l'arrangement géométrique sur les spectres d'extinction des nanocylindres d'or.

En effet, les champs électromagnétiques des particules voisines réduisent la force de rappel associée au moment dipolaire induit par l'illumination du réseau, ce qui entraîne un décalage vers le rouge de la fréquence RPS, une diminution de l'intensité RPS et un élargissement de sa bande (régime 1). Le décalage vers le rouge de la fréquence RPS est assez contradictoire car un frein suggère plutôt qu'il faut une énergie supplémentaire et donc aller vers le bleu plutôt que le rouge. Mais, on peut aussi considérer que l'oscillation RPS se fait sur une distance plus longue associée à toutes les particules et non plus une seule. Dans ce cas, le décalage vers le rouge est plus naturel. Sachant que la distance inter-particule est variable dans les réseaux aléatoires, on en déduit qu'elle se situe dans la gamme où les interactions entre particules sont de type champ proche. En effet, la réponse du système est fortement influencée par les quelques particules qui sont proches les unes des autres en raison du caractère aléatoire de la distribution spatiale. On remarque également, dans ces réseaux, que les taux de diminution de la fréquence RPS et d'accroissement de la largeur de sa bande augmentent avec le diamètre des nanocylindres. En effet, en augmentant le diamètre des nanocylindres, on diminue la distance inter-particule, ce qui entraîne d'avantage une diminution de l'intensité RPS et une augmentation de la largeur de sa bande.

Il a été déjà établi par Haynes et al. [139] que, pour les réseaux de nanocylindres de 72 à 82 nm de diamètre ayant des périodicités variant entre 200 et 400 nm, la réponse optique linéaire est semblable à celle de la particule isolée (régime 3). Ceci s'explique par le fait que la séparation entre les nanocylindres est suffisamment grande de telle sorte que le couplage électromagnétique en champ proche soit faible. Il y a seulement un chevauchement faible des champs électromagnétiques résonnants entre les particules voisines. La périodicité est également suffisamment petite pour que la structure puisse être considérée comme non diffractive pour des fréquences à proximité de la RPS. Enfin, il n'est pas possible que des interférences constructives se produisent entre les ondes diffusées à travers le réseau. On peut considérer donc, avec une bonne approximation, que les interactions entre particules sont absentes dans les réseaux carrés et hexagonaux de nanocylindres de 80 nm de diamètre.

4.3.5 Influence de la taille

Pour étudier l'effet de la taille (diamètre de la base des nanocylindres) sur la réponse optique linéaire des réseaux de nanocylindres d'or, nous avons représenté sur la Figure 4.6 les spectres d'extinction correspondant aux trois diamètres pour chaque réseau et pour les deux polarisations orthogonales du champ incident.

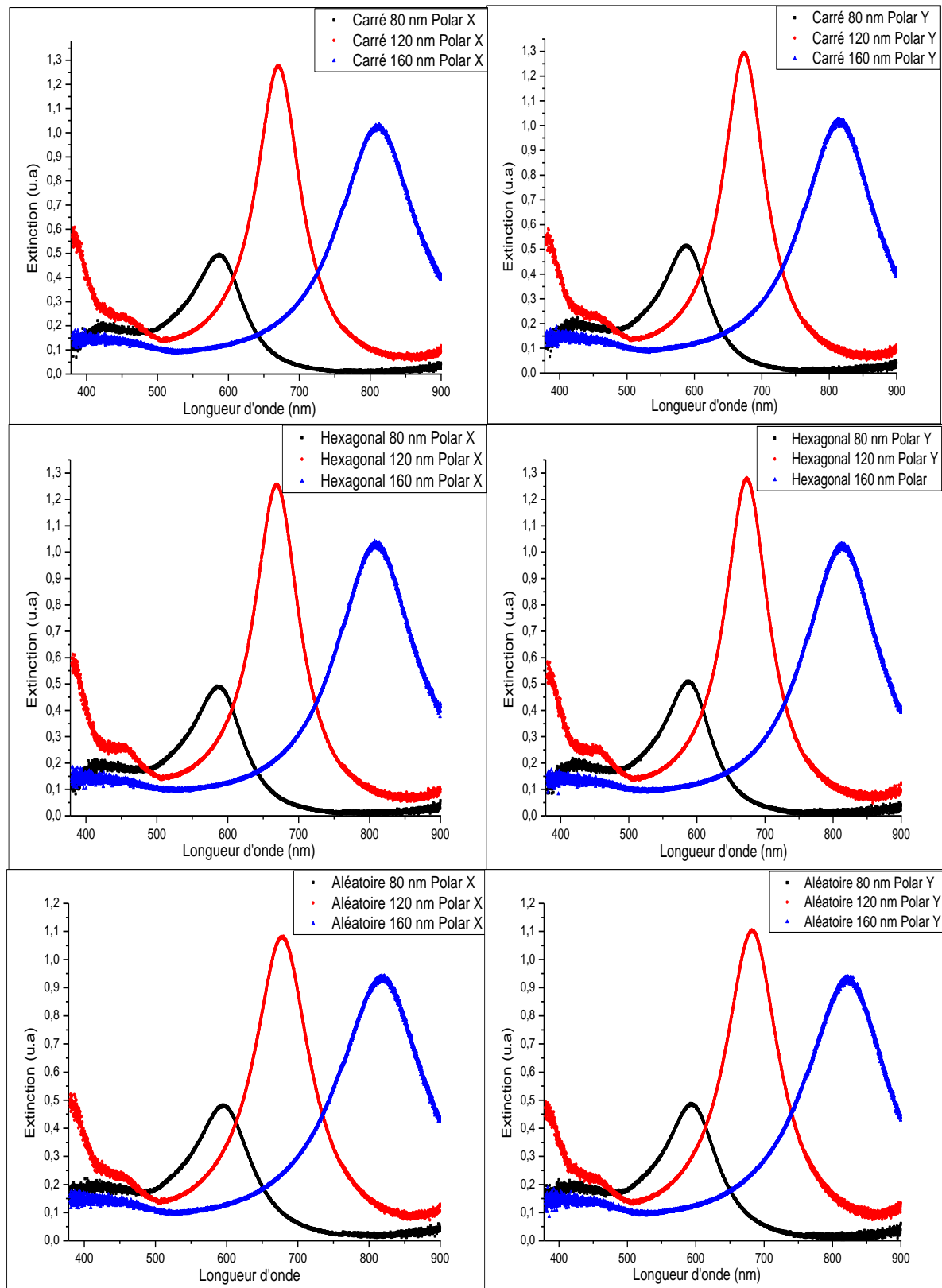


Figure 4.6 : Effet de la taille (diamètre de base des nanocylindres) sur les spectres d'extinction des réseaux de nanocylindres d'or.

Il est évident, d'après les Figures 4.6 et 4.7, que la fréquence RPS manifeste un décalage prononcé vers le rouge lorsque le diamètre des nanocylindres augmente. Cette fréquence augmente approximativement d'une manière linéaire en fonction du diamètre des nanocylindres. Ce comportement peut s'expliquer en se rapportant à la réponse optique linéaire de la particule unique (isolée), et plus spécifiquement à l'expression de la polarisabilité donnée par l'équation (4.1). En effet, pour de plus grands diamètres (lorsque la taille augmente), il y a une réduction du facteur de forme L_i associé à la composante du champ électrique incident qui est polarisé parallèlement à la base du cylindre. Ceci signifie que pour de plus grands disques (diamètre), la condition pour laquelle la composante réelle de la polarisabilité est maximale se produit à de plus grandes longueurs d'onde. Cela correspond en fait aux effets retardés (au-delà de l'approximation dipolaire). Avec l'arrivée des effets d'ordre supérieurs, le décalage se fait vers le rouge pour le maximum de la RPS.

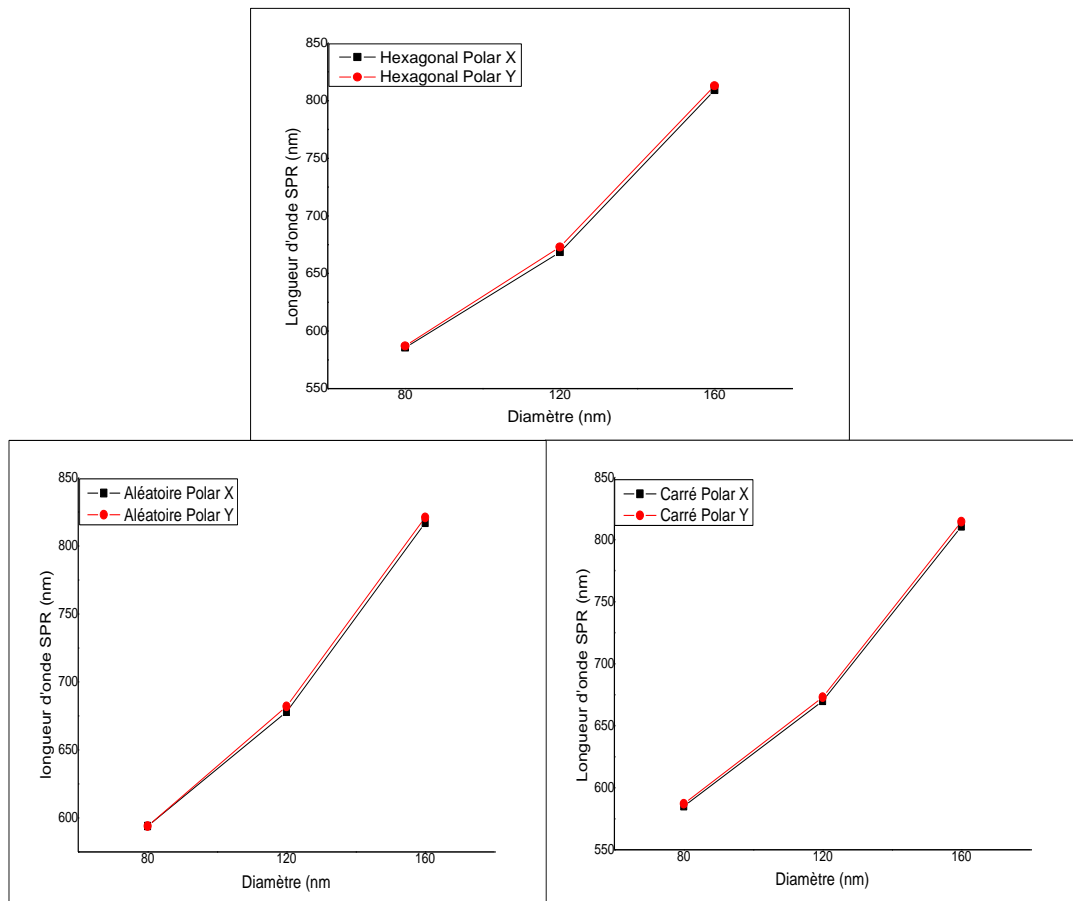


Figure 4.7 : Variation de la longueur d'onde RPS en fonction du diamètre des nanocylindres des réseaux carrés, hexagonaux et aléatoires.

Les Figures 4.8 et 4.9 représentent la variation du maximum de l'intensité et de la largeur de la bande RPS en fonction du diamètre des nanocylindres des réseaux carrés, hexagonaux et aléatoires pour les deux polarisations orthogonales du champ électrique incident, respectivement.

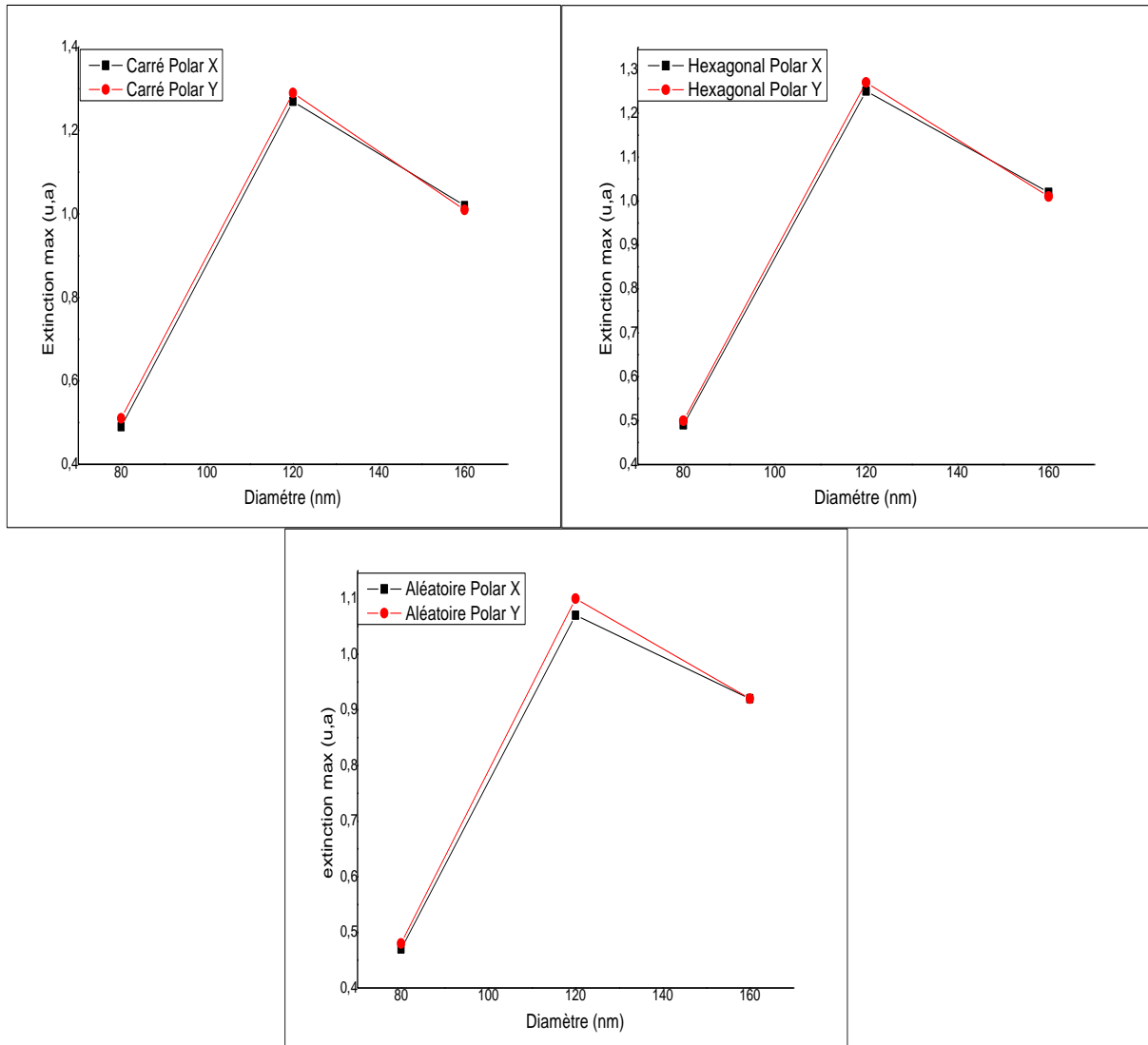


Figure 4.8 : Variation de l'intensité maximale RPS en fonction du diamètre des nanocylindres d'or des réseaux carrés, hexagonaux et aléatoires.

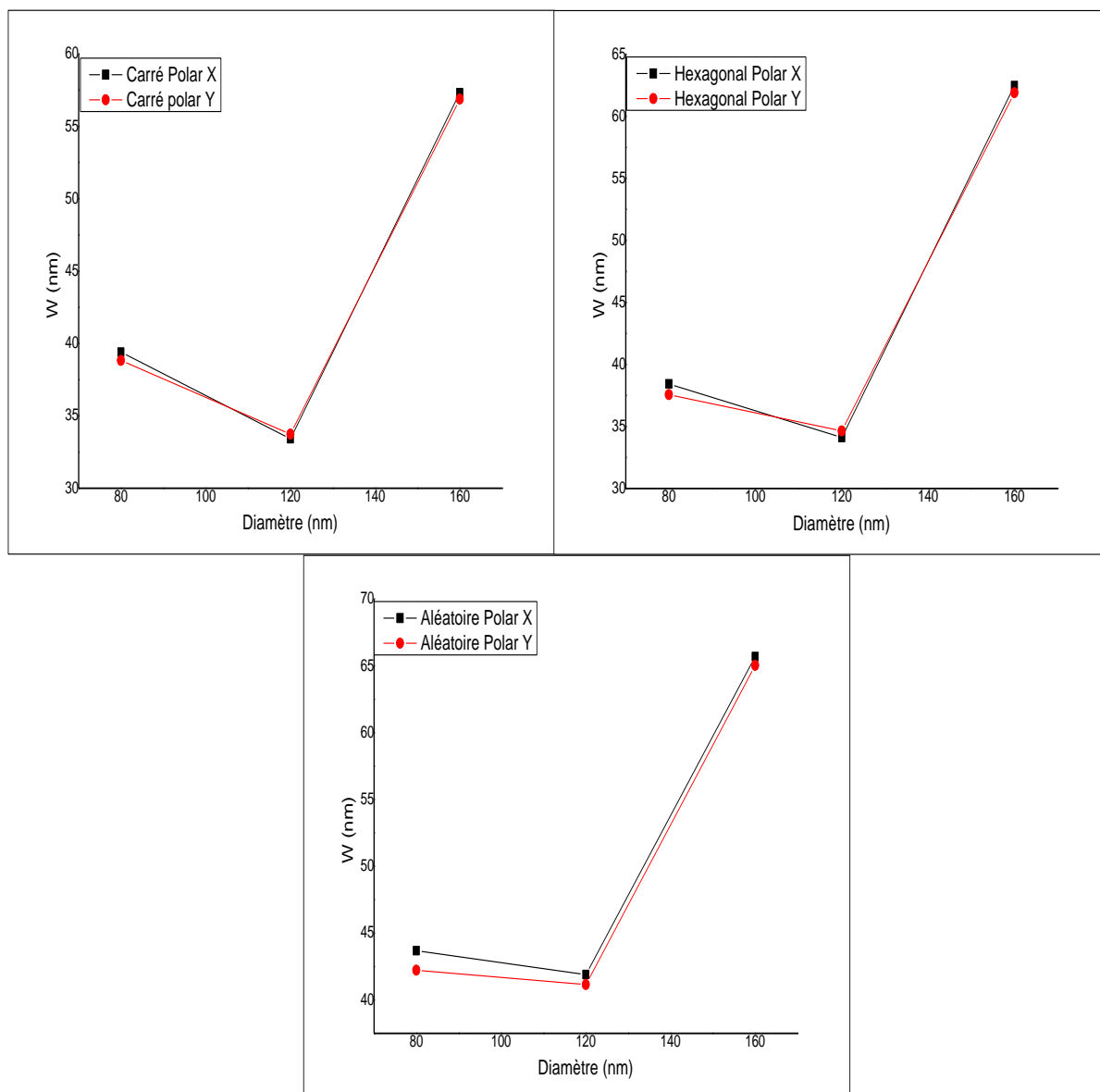


Figure 4.9 : Variation de la largeur de la bande RPS en fonction du diamètre des nanocylindres d'or des réseaux carrés, hexagonaux et aléatoires.

On remarque que la largeur de la bande RPS diminue tandis que l'intensité maximale augmente lorsqu'on accroît le diamètre des nanocylindres de 80 à 120 nm. Ceci s'explique par le fait que lorsque le diamètre des nanocylindres augmente, l'intensité de diffusion augmente aussi, ce qui implique des couplages à longue portée (radiatifs) entre les nanocylindres (régime 2).

L'augmentation de la largeur de la bande RPS et la diminution de l'intensité maximale pour les plus grands disques (160 nm de diamètre) dans les données expérimentales peut s'expliquer en termes de processus d'amortissement radiatif. En effet, dans les disques

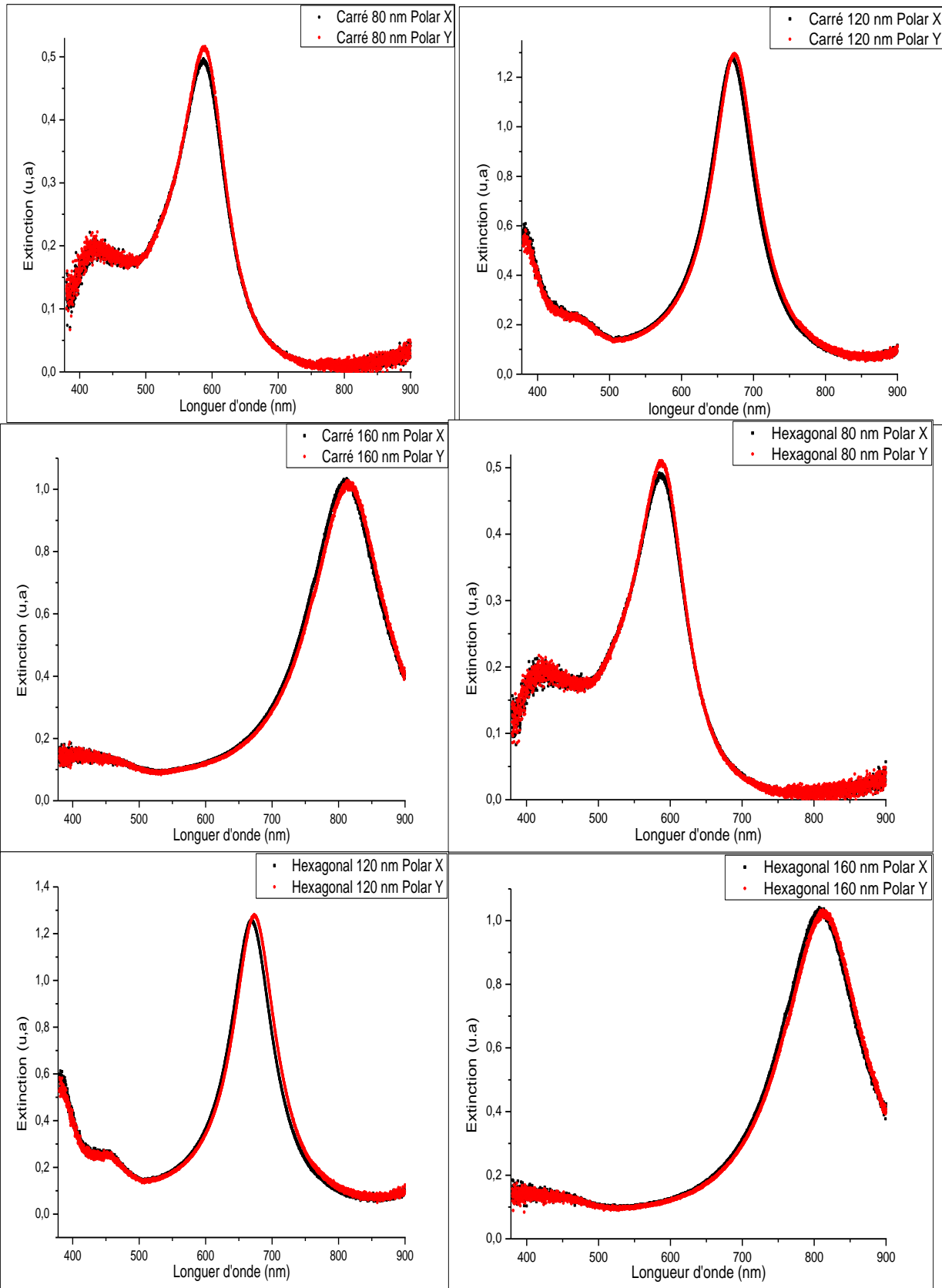
métalliques de grand diamètre, la contribution dominante à la perte d'énergie est le mécanisme d'amortissement radiatif. Le taux d'atténuation radiatif est proportionnel au nombre d'électrons dans la particule diffusante, par conséquent les plus grandes nanoparticules montreront un taux d'atténuation radiatif accru, qui mène à une augmentation de la largeur de la bande RPS et à la diminution de son maximum. L'arrivée des ordres supérieurs à l'ordre dipolaire fait apparaître les résonances d'ordre supérieur qui ne sont pas résolues spectralement mais contribuent à l'élargissement spectral de la RPS.

4.3.6 Influence de polarisation du faisceau incident

Pour étudier l'effet de la polarisation du champ incident sur la réponse optique linéaire des réseaux de nanocylindres d'or, nous avons représenté sur la Figure 4.10 les spectres d'extinction de chaque réseau et diamètre, pour les deux polarisations orthogonales du champ incident.

Un léger décalage vers le bleu du maximum du spectre d'extinction, par rapport au maximum correspondant à la polarisation du champ incident le long de la direction X , est clairement observé lorsque la polarisation du champ incident est le long de la direction Y . Ce fait indique une faible asymétrie dans la forme des nanocylindres. Pour évaluer ce déplacement et par conséquent l'étendue de la déformation potentielle, nous avons utilisé la théorie de Mie dans l'approximation dipolaire électrique pour des particules ellipsoïdales, déjà traité dans le Chapitre 1.

Le décalage vers le rouge du maximum d'intensité dans le cas d'une polarisation incidente verticale X par rapport à une polarisation incidente Y peut provenir de la non circularité de la base de chaque nanocylindre suivant ses axes principaux X et Y . Ainsi, pour évaluer cet effet et quantifier ce décalage, nous avons utilisé un modèle de calcul de la section efficace d'extinction dans l'approximation quasi-statique d'un ellipsoïde. Par conséquent, on a choisi le réseau carré de nanocylindres de 80 nm de diamètre. Supposant que chaque nanocylindre possède la forme d'un ellipsoïde, trois résonances de plasmon de surface associées aux trois axes principaux de l'ellipsoïde a, b et c suivant les axes respectifs X, Y , et Z sont observées. Pour une lumière polarisée le long de la direction i parallèle soit à l'axe X, Y ou Z , la section efficace d'extinction d'une particule est donnée par l'équation (1.117). Dans notre expérience, la matrice est de la silice fondue dont la constante diélectrique vaut $\epsilon_m = 2.25$ indépendamment de la longueur d'onde.



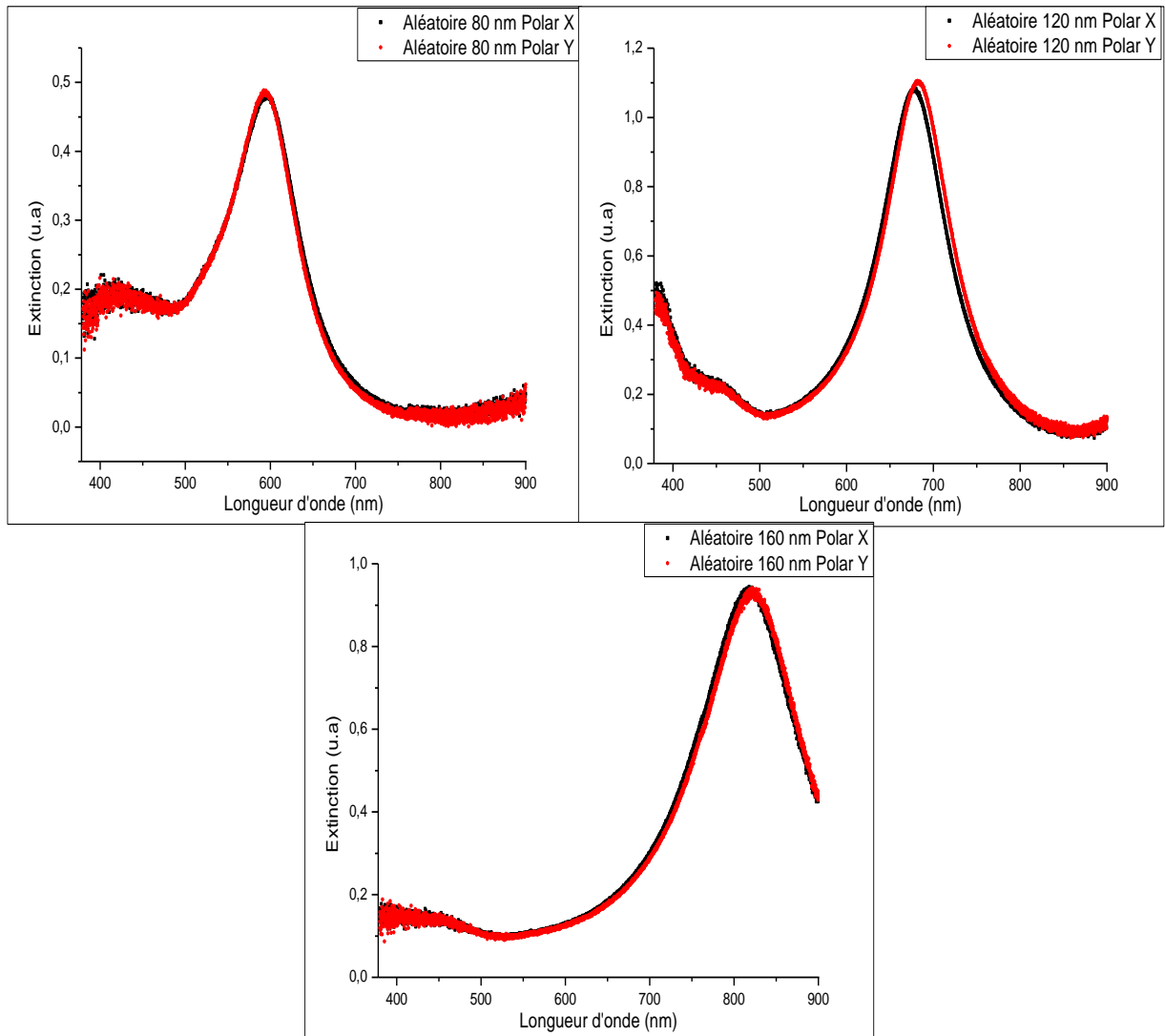


Figure 4.10 : Influence de la polarisation du champ incident sur les spectres d'extinction des réseaux de nanocylindres d'or.

La constante diélectrique du métal $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ est une fonction de la longueur d'onde λ . Les valeurs déterminées par P.B. Johnson et R.W. Christy ont été utilisées [42]. D'autre part, compte tenu de la configuration de l'expérience réalisée où la direction de propagation est parallèle à l'axe Z , nous nous intéressons uniquement aux deux axes principaux X et Y . Nous envisageons donc le cas d'un sphéroïde allongé tel que $a > b = c$. Dans ce cas, l'expression des facteurs L_i suivant les directions X et Y est donnée par l'équation (1.118). Ce modèle est décrit par la Figure 4.11.

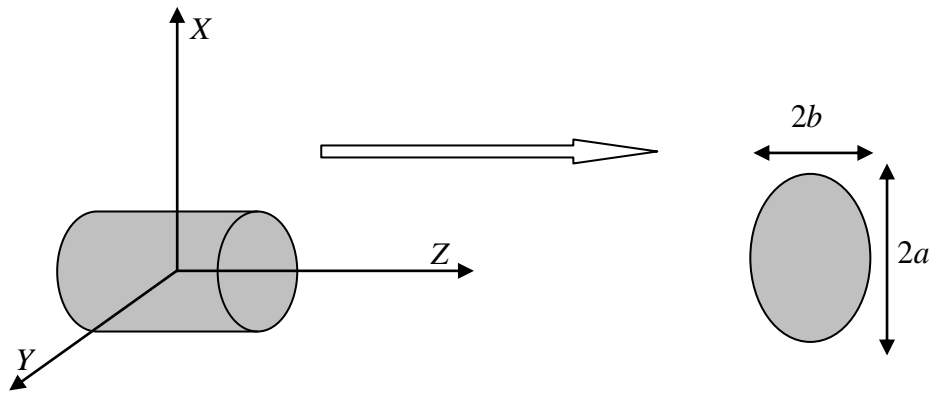


Figure 4.11 : Section déformée du nanocylindre selon la direction des axes principaux X et Y . La section est une ellipse dont les deux demi-axes sont a et b .

L'équation (1.117) permet d'évaluer la variation du décalage en longueur d'onde des spectres d'absorption pour les polarisations horizontale et verticale de la lumière incidente $\delta\lambda = \lambda_v - \lambda_H$ en fonction du rapport b/a . Cette variation est représentée sur la Figure 4.12.

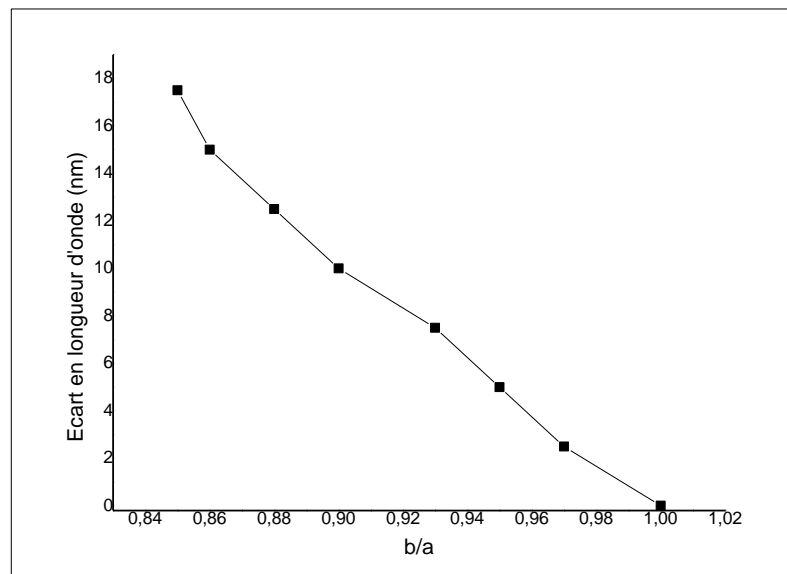


Figure 4.12 : Variation de l'écart en longueur d'onde du maximum des courbes d'extinction suivant les polarisations verticale et horizontale en fonction des rapport des axes b/a .

On constate sur cette Figure que l'écart augmente avec la diminution du facteur b/a . D'après le Tableau 4.2 et à la lumière de la Figure 4.12, une légère déformation des cylindres est suffisante pour induire le décalage observé de 2.5 nm. Nous estimons ainsi qu'un décalage

vers le rouge de l'ordre de 2.5 nm peut être expliqué par un rapport $b/a \approx 0.98$. Ce décalage est attribué à une distorsion systématique lors de la fabrication par lithographie électronique des échantillons. Il est en effet important de souligner que la déformation doit être similaire pour tous les nanocylindres car, lors des expériences, un grand nombre de nanocylindres est éclairé simultanément et ils participent donc tous au spectre d'extinction. La déformation de l'ordre de 1 nm le long de la direction verticale doit donc apparaître sur chaque nanocylindre. Néanmoins, cette déformation varie légèrement d'un réseau à un autre et même d'un diamètre à un autre pour le même réseau. La spectroscopie d'extinction UV-visible semble donc être déjà une technique adaptée pour la caractérisation de nos échantillons car l'image SEM ne permettait pas de mettre en évidence une telle déformation.

4.4 La réponse optique non linéaire des réseaux de nanocylindres d'or

4.4.1 Le signal de second harmonique

4.4.1.1 Monochromaticité du signal SHG

Les spectres de monochromaticité de la Figure 4.13 indiquent que les réseaux de nanocylindres d'or produisent bien un signal SHG sans bruit de fond notable. En effet, le balayage du monochromateur dans une gamme restreinte autour de la longueur d'onde harmonique laisse apparaître un pic d'intensité SHG qui présente un profil gaussien centré à la longueur d'onde moitié de celle de l'onde fondamentale. Cette bande est attribuée sans ambiguïté au signal SHG généré par les réseaux de nanocylindres d'or.

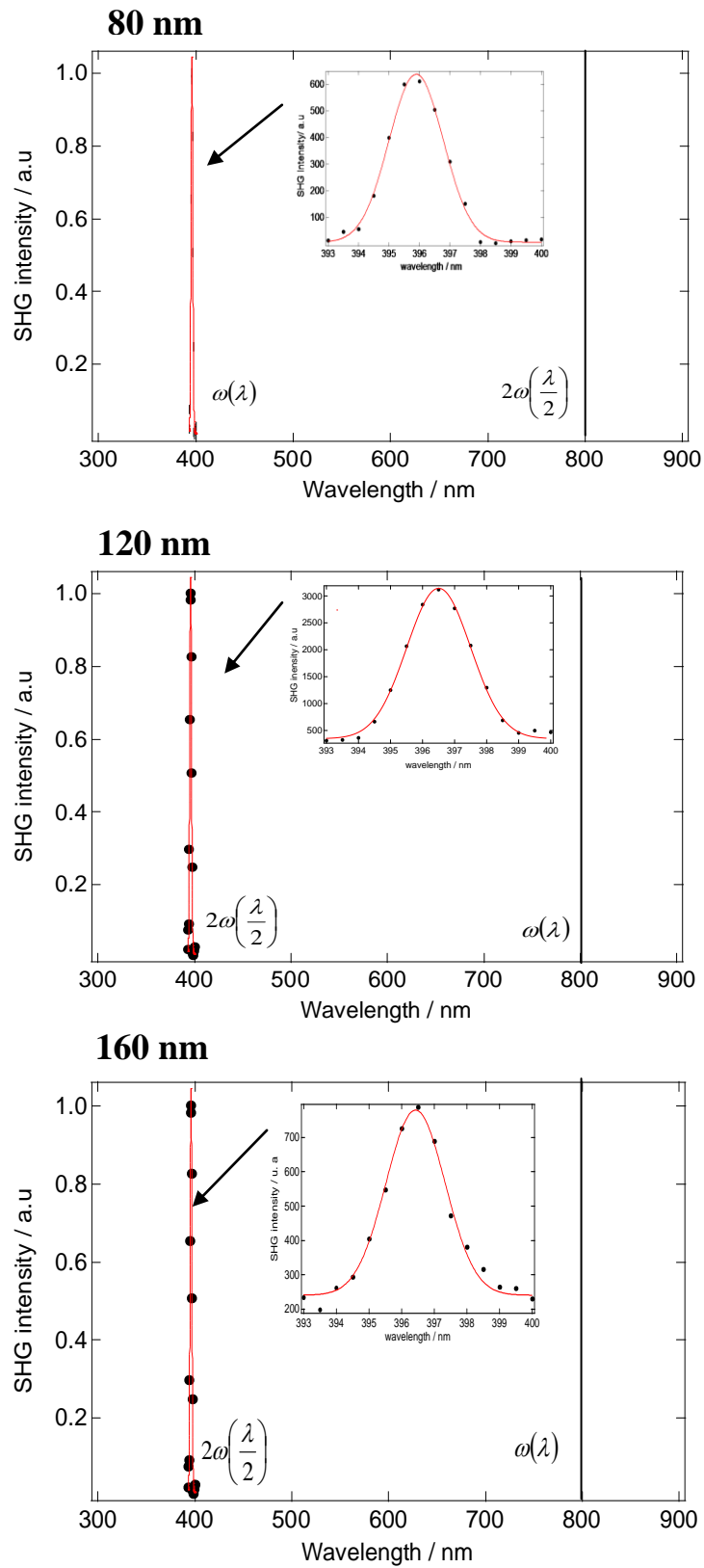


Figure 4.13 : Monochromaticité et spectre large du signal SHG généré par les réseaux carrés de nanocylindres d'or de 80 nm, 120 nm et 160 nm de diamètre.

Cette Figure ne montre, principalement autour de 395 nm, qu'une seule raie, la raie SHG, avec un bruit de fond faible. Aucun signal SHG n'a été observé pour le substrat seul et aucun signal n'a été observé aux plus grandes longueurs d'onde. Une étude de l'intensité SHG en fonction de l'intensité fondamentale incidente n'a pas pu être réalisée du fait d'une énergie fondamentale trop faible pour d'autres longueurs d'onde. L'influence du bruit de fond sur la raie SHG est négligeable et aucune étude n'a été réellement engagée pour en déterminer l'origine, que ça soit la photoluminescence ou toute autre origine, y compris le bruit lié à l'environnement de l'expérience. Ce fond est non monochromatique.

De ce fait, la mesure de l'intensité du signal SHG s'obtient par la hauteur de la raie SHG. La mesure du signal SHG à partir de la monochromaticité utilise donc un ajustement de la répartition spectrale du signal autour de la fréquence harmonique par une expression constituée d'une fonction polynomiale est d'une fonction gaussienne. Cette fonction polynomiale est destinée à modéliser le fond du signal sous la bande SHG et le retrancher car il est incohérent. A l'issue de l'ajustement, les caractéristiques du profile gaussien sont obtenus. Le signal SHG est la hauteur de la gaussienne. Dans notre cas, la fonction polynomiale est une fonction constante :

$$I_{SHG} = a + (I_{SHG}^{\max} - a) \exp\left[-\left(\frac{\lambda - \lambda^{(2\omega)}}{b}\right)^2\right] \quad (4.10)$$

où λ est la longueur d'onde du monochromateur, $\lambda^{(2\omega)}$ la longueur d'onde harmonique, a l'intensité correspondant au signal du bruit de fond et b la largeur à demi-hauteur de la gaussienne. Le Tableau 4.3 donne les valeurs de ces paramètres pour les réseaux carrés de 80 nm, 120 nm et 160 nm de diamètre. La linéarité de la fonction polynomiale, qui est une constante dans ce cas, indique que les différents processus non linéaires, à l'origine d'un signal diffusé autre que le signal SHG, n'ont aucune cohérence entre eux.

	a (u.a)	I_{SHG}^{\max} (u.a)	$\lambda^{(2\omega)}$ (nm)	b (nm)
80 nm	18.02	631.98	395.89	1.263
120 nm	455.9	2794.1	396.50	1.410
160 nm	218.14	531.86	396.43	1.282

Tableau 4.3 : Valeurs des paramètres a (u.a), I_{SHG}^{\max} (u.a), $\lambda^{(2\omega)}$ (nm) et b pour les réseaux carrés de 80 nm, 120 nm et 160 nm de diamètre.

Dans notre configuration expérimentale, la longueur d'onde fondamentale, fixée à 790 nm, et la longueur d'onde SHG, à 395 nm, sont non résonantes avec les longueurs d'onde RPS des réseaux de nanocylindres de 80 nm et 120 nm de diamètre. Par contre, pour les nanocylindres de 160 nm de diamètre, la longueur d'onde RPS, dont la valeur moyenne est d'environ 810 nm, est résonante avec la longueur d'onde fondamentale. Ce phénomène conduit à une amplification de l'intensité incidente et par conséquent de celle reçue par les nanoparticules. En général, les mesures s'effectuent hors résonance RPS pour éviter un endommagement des échantillons. Particulièrement, on cherche à éviter tout recuit thermique induit par absorption qui pourrait altérer la forme des nanoparticules. Ce phénomène est d'autant plus accentué lorsque les nanoparticules sont exposées sur une longue durée. C'est ce qu'on a observé avec les réseaux de nanocylindres d'or de 160 nm de diamètre lors des mesures résolues en polarisation.

4.4.1.2 Origine du signal SHG

Il est admis que la génération de second harmonique est interdite dans des systèmes centrosymétriques, sous la condition de l'approximation dipolaire électrique [62]. Puisque la configuration expérimentale est en transmission, avec l'axe des nanocylindres parallèle à la direction de propagation du faisceau incident, aucun signal SHG ne devrait être collecté [99,116]. En effet, en plus du fait que l'excitation est décrite par une onde plane due à l'ouverture numérique NA faible des objectifs de microscopes, les nanoparticules étudiées dans ce travail sont de forme centrosymétrique (cylindre) et élaborées à partir de l'or, un matériau de structure cristalline centrosymétrique (*cfc*). Il a été également montré qu'aucun signal ne peut être observé le long de la direction de propagation du faisceau fondamental au delà de l'approximation dipolaire électrique, lorsqu'on augmente la taille des nanoparticules [99]. Enfin, même lorsque les nanoparticules sont de forme ou de structure non centrosymétriques mais disposées de façon à ce que l'ensemble du réseau ait une symétrie d'inversion, l'intensité SHG est complètement supprimée le long de la direction de l'illumination [143]. Il est important de souligner ici que l'incidence normale ne permet pas de détecter la brisure de symétrie introduite par la présence du substrat. Il semble donc que l'origine du signal SHG observé soit due à une brisure de la centrosymétrie au niveau de la surface des nanocylindres. Cette brisure est le résultat de la déviation de la forme centrosymétrique (cylindrique) parfaite introduite par des défauts nanométriques ou des états de piégeages électroniques en surface. Cette déformation, déjà mise en évidence dans les mesures en optique linéaire, peut provoquer une asymétrie des deux bases des nanocylindres

ou de leur surface latérale et induit, par conséquent, un dipôle non linéaire. Ce dipôle est orienté dans l'espace et peut se décomposer par projection en deux dipôles : un dipôle dans le plan (XY) correspondant à une asymétrie de la surface latérale et un dipôle dans le plan (YZ) correspondant à une asymétrie des deux bases.

Une asymétrie attribuée aux faces inférieure et supérieure des nanocylindres crée un dipôle oscillant à la fréquence de second harmonique le long de l'axe Z des nanocylindres. Ce dipôle génère un maximum de signal SHG dans la direction perpendiculaire à l'axe Z et donc nulle dans la direction de cet axe [144]. A priori, cela n'est pas le cas de notre système, puisque la détection s'effectue le long de la direction de propagation du faisceau incident (suivant l'axe Z qui est l'axe optique). Si la présence du substrat est négligée, l'hyperpolarisabilité (susceptibilité non linéaire quadratique effective) des nanocylindres s'annule et aucun signal SHG n'est produit dans l'approximation dipolaire électrique. Cependant, si la présence du substrat est prise en compte, une asymétrie des deux bases des nanocylindres apparaît, étant directement en contact avec le substrat. Notons que l'anisotropie atomique de surface est négligée ici. Mais, en raison d'une excitation fondamentale avec une onde plane, le dipôle non linéaire rayonnant à la fréquence harmonique disparaît aussi. Par conséquent, même si un signal SHG résulte de l'asymétrie des deux bases, la géométrie en transmission est peu sensible à cette origine. Dans le passé, cette description de l'origine de la réponse optique non linéaire dans de tels réseaux de nanoparticules métallique a été utilisée et, en effet, aucun signal SHG n'a été rapporté dans cette configuration avec la sensibilité du dispositif expérimentale utilisé [145]. Cependant, d'autres auteurs, pareillement à nous, ont observé un signal SHG dans cette configuration expérimentale. Ces auteurs ont attribué l'origine de ce signal SHG mesuré aux défauts de surface des nanocylindres, comme dans le cas des petites particules métalliques sphériques dispersées dans des solutions [88, 146]. En dépit des grandes précautions du procédé de lithographie électronique utilisé pour la fabrication des réseaux, des défauts comme la déviation de la forme cylindrique parfaite ou des états électroniques de surface dus aux impuretés ou à d'autres défauts de structure ont été mis en lumière par l'observation d'un signal SHG non nul en transmission. Ces défauts induisent dans les nanocylindres un dipôle non linéaire dont une composante est orientée dans le plan du substrat et rayonnant une onde SHG dans la direction de propagation du faisceau incident, donc détectable dans la géométrie expérimentale choisie, voir la Figure 4.14. Cette observation montre, entre autre, la grande sensibilité du dispositif expérimental utilisée. Donc, dans la configuration expérimentale en transmission, l'origine du signal SHG observé résulte

des non linéarités dues à la brisure de la centrosymétrie aux niveaux de la surface latérale des nanocylindres.

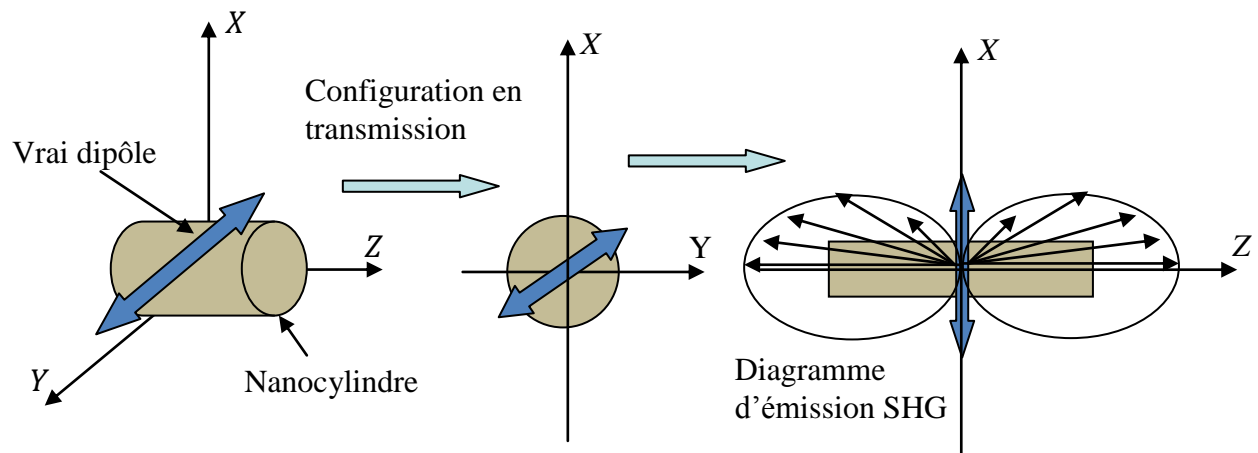


Figure 4.14 : Représentation schématique du dipôle non linéaire oscillant à la fréquence de second harmonique dans un nanocylindre.

Notons enfin, que les expériences de monochromaticité ont été réalisées sur les réseaux carrés. Des mesures similaires ont été réalisées sur les réseaux hexagonaux et aléatoires et montrent que ces derniers produisent aussi un signal SHG à la même fréquence.

4.4.2 Les mesures SHG-scan

4.4.2.1 Résultats expérimentaux

La Figure 4.15 représente l'intensité SHG des réseaux carrés de nanocylindres d'or de 80 nm, 120 nm et 160 nm de diamètre en fonction de leur déplacement le long de l'axe optique (axe Z) obtenu par SHG-scan. Pour chaque spectre décrit sur la Figure, nous avons pris une longueur d'onde de détection (harmonique) de 395 nm et une longueur d'onde d'excitation (fondamentale) de 790 nm. Nous avons déplacé l'échantillon le long de l'axe Z d'une distance de 80 μm pour le réseau de nanocylindres de 80 nm de diamètre, de 45 μm pour le réseau de nanocylindres de 120 nm de diamètre et de 100 μm pour les réseaux de nanocylindres de 160 nm de diamètre.

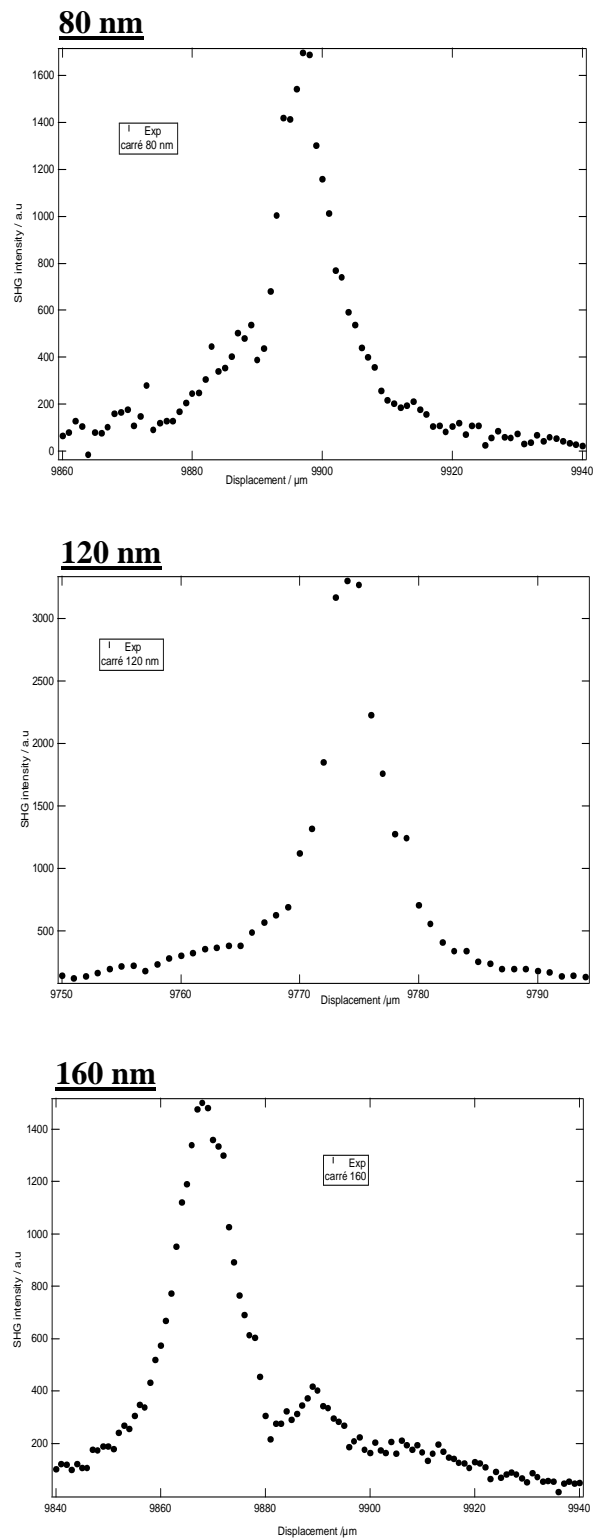


Figure 4.15 : Intensité SHG des réseaux carrés de nanocylindres d'or de 80 nm, 120 nm et 160 nm de diamètre en fonction de leur déplacement le long de l'axe Z.

En déplaçant l'échantillon, nous observons que l'intensité SHG augmente pour atteindre une valeur maximale puis diminue de nouveau. On remarque aussi que ces spectres sont quasi-symétriques par rapport à la droite parallèle à l'axe des intensités et passant par la

valeur maximale. Ces observations ainsi que l'allure générale de ces spectres seront expliquées lors de l'exposé du modèle théorique.

La Figure 4.16 représente l'intensité SHG des réseaux carrés de nanocylindres d'or de 80 nm de diamètre en fonction de leur déplacement le long des directions transversales (les axes X et Y), obtenu par SHG-scan. Pour chaque graphe décrit sur la Figure 4.16, nous avons pris une longueur d'onde de détection (harmonique) de 395 nm et une longueur d'onde d'excitation (fondamentale) de 790 nm. Nous avons déplacé l'échantillon le long de l'axe X en gardant sa position fixe par rapport aux axes Y et Z , sur une distance de $140 \mu\text{m}$. Ensuite, le long de l'axe Y en gardant sa position fixe par rapport aux axes X et Z , sur une distance de $140 \mu\text{m}$.

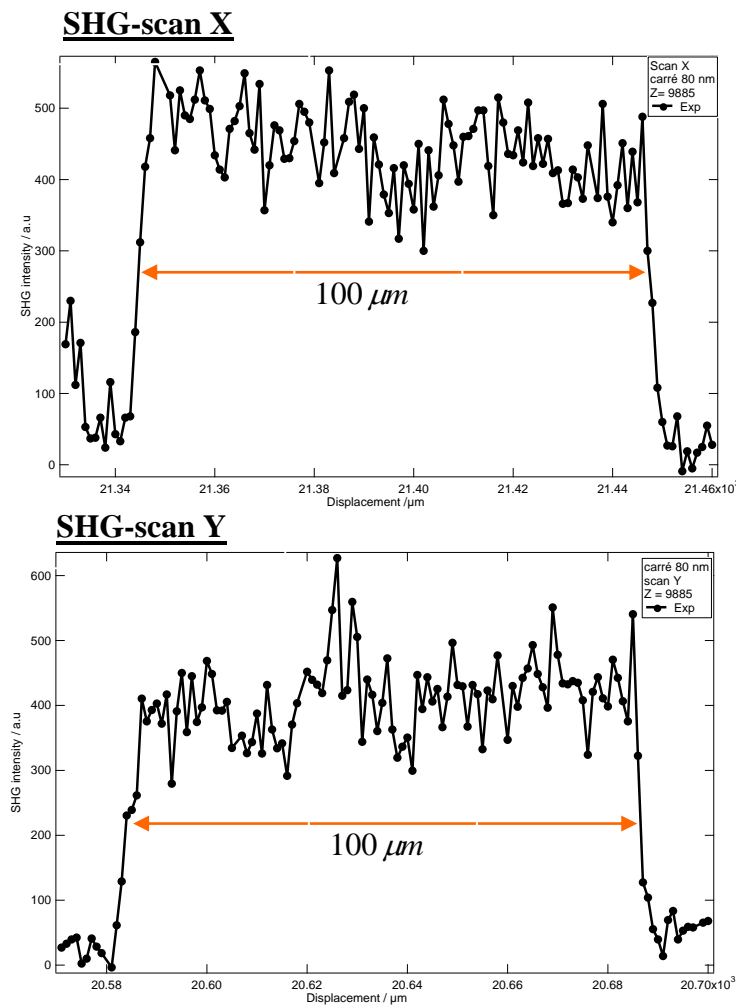


Figure 4.16 : Intensité SHG des réseaux carrés de nanocylindres d'or de 80 nm de diamètre en fonction de leur déplacement le long des directions transversales (les axes X et Y).

L'allure de ces spectres montre l'existence de cinq régions :

- La première correspond au cas où la section transverse du faisceau est à l'extérieur du réseau ou avant l'entrée de celui-ci. L'intensité SHG est constante et correspond au bruit du fond (le substrat n'émet aucun signal SHG).
- La deuxième est une montée correspondant à l'entrée de la section transverse du faisceau dans le réseau. L'intensité SHG augmente au fur et à mesure que cette section s'enfonce dans le réseau. Cette augmentation est le résultat de l'accroissement du nombre de nanocylindres illuminés. Elle atteint sa valeur maximale lorsque la section transverse est complètement entrée dans le réseau.
- La troisième est un palier où l'intensité SHG est presque constante, car le nombre de nanocylindres illuminés est constant aussi. Elle correspond à la traversée du réseau par la section transverse du faisceau.
- La quatrième est une descente correspondant à la sortie du réseau de la section transverse du faisceau. L'intensité SHG diminue au fur et à mesure que cette section sort du réseau, car le nombre de nanocylindres illuminés diminue aussi. Elle atteint une valeur minimale lorsque la section transverse est complètement sortie du réseau.
- La cinquième correspond à la sortie totale de la section transverse du faisceau du réseau. On retrouve une intensité constante et quasi-nulle comme pour la première région.

Notons que la distance entre le début de la deuxième région et la fin de la quatrième correspond à la longueur totale du réseau c'est-à-dire $100 \mu m$. Puisqu'on a des réseaux carrés, les graphes sont presque identiques car les deux directions X et Y sont équivalentes dans ce cas. La Figure 4.17 illustre ces différentes étapes.

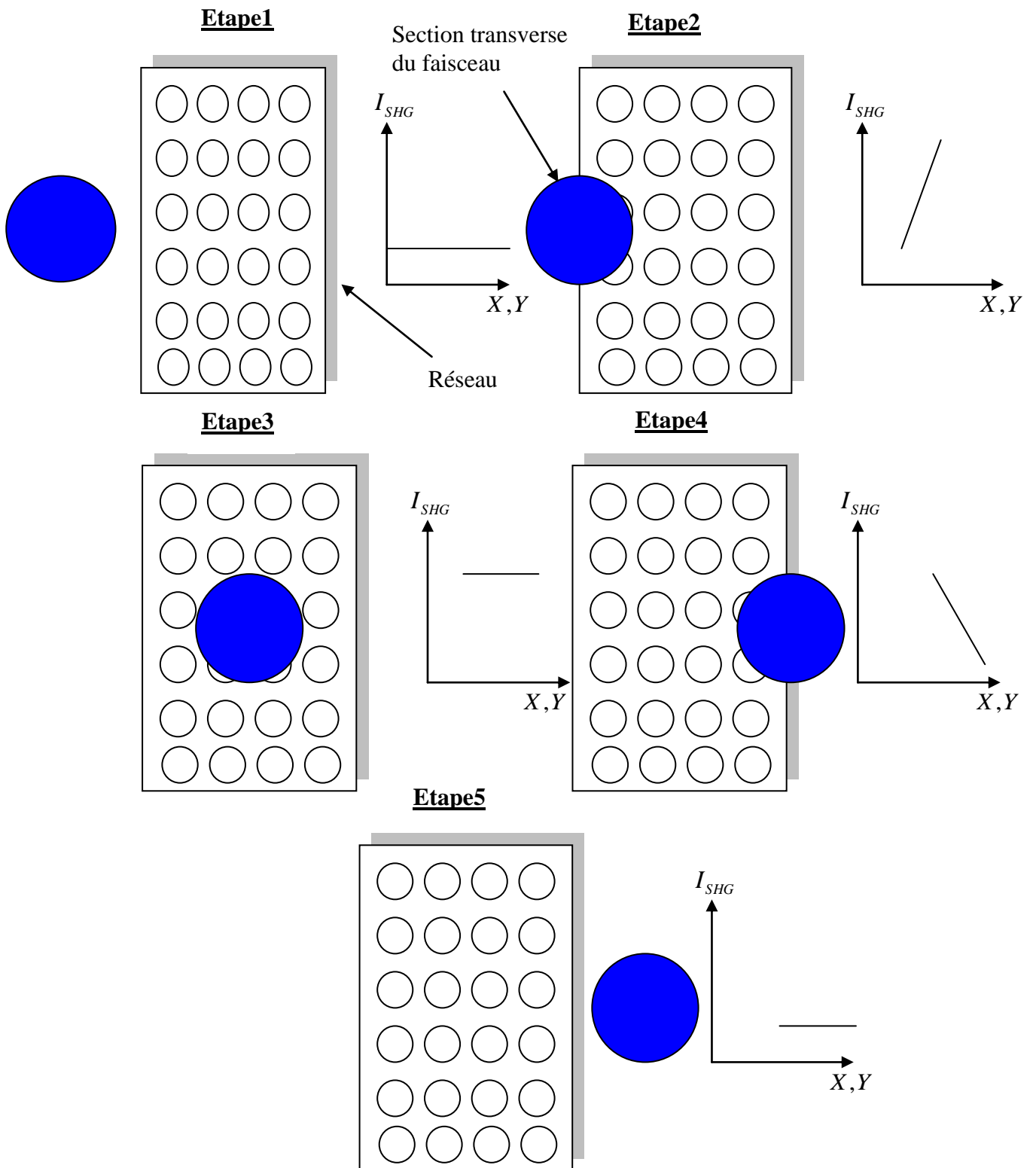


Figure 4.17 : Représentation schématique du principe du SHG-scan suivant les directions transversales X et Y .

4.4.2.2 Modèle : la SHG avec faisceaux gaussiens

Pour interpréter et ajuster les résultats expérimentaux qu'on a exposés dans le paragraphe précédent, nous avons fait appel et adapté le modèle de la génération de second harmonique par les faisceaux gaussiens [62]. On traitera le cas général de la génération de la $q^{\text{ème}}$ harmonique par un faisceau gaussien et on prendra comme application la 2^{ème} harmonique. De plus, on ne considérera que des grandeurs scalaires pour les champs et on prendra \vec{A}_n colinéaire à \vec{P}_n^{NL} . Notons aussi que le champ incident est non déplétif. Dans ce cas et en accord avec l'équation d'onde non linéaire dans le cadre de l'approximation paraxiale (2.42), l'enveloppe A_q correspondant à la fréquence $\omega_q = q\omega$ et doit obéir à l'équation suivante :

$$\left[\Delta_{\perp} A_q(\vec{r}) - 2ik_n \frac{\partial A_q(\vec{r})}{\partial z} \right] = -\frac{\omega_q^2}{\varepsilon_0 c^2} P_q^{NL}(\vec{r}) e^{-i\Delta k z} \quad (4.11)$$

où $\Delta k = qk_1 - k_q$. On pose l'amplitude complexe de la polarisation non linéaire du $q^{\text{ème}}$ ordre égale à :

$$P_q^{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(q)}(A_1)^q \quad (4.12)$$

où $\chi^{(q)}$ est la susceptibilité non linéaire d'ordre q décrivant la génération de la $q^{\text{ème}}$ harmonique. En d'autres termes, on a négligé les effets tensoriels de la réponse non linéaire. Dans ces conditions, l'équation (4.11) devient :

$$\left[\Delta_{\perp} A_q(\vec{r}) - 2ik_n \frac{\partial A_q(\vec{r})}{\partial z} \right] = -\frac{\omega_q^2}{\varepsilon_0 c^2} \chi^{(q)}(A_1)^q(\vec{r}) e^{-i\Delta k z} \quad (4.13)$$

Rappelons que A_1 est l'enveloppe complexe du faisceau fondamental donnée par l'équation (2.73).

Pour résoudre l'équation (4.13), on adopte la méthode de la solution test. On propose dans ce cas, une solution de la forme :

$$A_q(r, z) = \frac{A_q(z)}{1 - i\zeta} \exp\left[-\frac{qr^2}{w_{0f}^2(1 - i\zeta)} \right] \quad (4.14)$$

Le choix d'une telle forme est dicté par deux considérations. La première est sa dépendance radiale qui est identique à celle du terme source. La deuxième concerne son paramètre confocal qui, en admettant que l'enveloppe $A_q(z)$ varie lentement, est le même que celui du faisceau fondamental. Ceci est logique, dans le sens où le faisceau harmonique est généré

d'une façon cohérente sur une région dont l'étendue longitudinale est égale à celle de l'onde fondamentale. Pour un champ à symétrie cylindrique, l'équation (4.13) devient :

$$\left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial A_q(r, z)}{\partial r} \right) - 2ik_n \frac{\partial A_q(r, z)}{\partial z} \right] = -\frac{\omega_n^2}{\varepsilon_0 c^2} \chi^{(q)} (A_1)^q e^{-i\Delta k z} \quad (4.15)$$

En injectant l'expression (4.14) dans l'équation (4.15), on aboutit à l'équation suivante :

$$\frac{\partial A_q(z)}{\partial z} = \frac{\omega_q}{2i\varepsilon_0 n_2 c} \chi^{(q)} (A_1)^q \frac{1}{(1-i\zeta)^{q-1}} e^{-i\Delta k z} \quad (4.16)$$

ou par intégration :

$$A_q(z) = \frac{\omega_q}{2i\varepsilon_0 n_2 c} A_1^q \int_{z_0}^z \chi^{(q)}(z') \frac{1}{(1-i\zeta)^{q-1}} e^{-i\Delta k z'} dz' \quad (4.17)$$

où z_0 représente la position de la face d'entrée de l'échantillon et z une position quelconque à l'intérieur de l'échantillon. L'équation (4.17) peut se mettre aussi sous la forme :

$$A_q(z) = \frac{\omega_q}{2i\varepsilon_0 n_2 c} A_1^q J_q(z, z_0, \Delta k, \chi^{(q)}) \quad (4.18)$$

où

$$J_q(z, z_0, \Delta k, \chi^{(q)}) = \int_{z_0}^z \chi^{(q)}(z') \frac{1}{(1-i\zeta)^{q-1}} e^{-i\Delta k z'} dz' \quad (4.19)$$

Ainsi la génération de la $q^{\text{ème}}$ harmonique d'un faisceau gaussien est aussi un faisceau gaussien. Il est facile de montrer que la waist w_{oh} et la divergence θ_h du faisceau harmonique sont reliés au waist w_o et la divergence θ_f du faisceau fondamental par les relations :

$$w_{oh} = \frac{w_{of}}{\sqrt{q}} \quad (4.20)$$

$$\theta_h = \sqrt{q} \theta_f \quad (4.21)$$

Nous avons résolu l'équation (4.13) en donnant une forme particulière à la solution. Néanmoins, une solution de l'équation peut être construite. Elle a été proposée par Kleinmann et al. (1966) [147] pour la génération de second harmonique et par Ward et al. (1969) [148] pour le cas général de la génération de la $q^{\text{ème}}$ harmonique. Il a été montré que l'efficacité de la génération de la $q^{\text{ème}}$ harmonique s'annule dans le cas d'un désaccord de phase parfait ($\Delta k = 0$) et elle optimisée par l'utilisation d'un désaccord de phase positif. Ce comportement peut s'expliquer en termes d'un déphasage de π radians que n'importe quel faisceau gaussien subit à son focus. C'est le déphasage de Gouy, introduit au deuxième chapitre. Cet effet est

connu sous le nom d'anomalie de phase et a été étudié la première fois par Gouy en 1896 [149]. Dans le cadre de l'optique non linéaire, cet effet a des conséquences importantes qui vont au delà du déphasage du faisceau transmis. Car, en général, la polarisation non linéaire subira un déphasage qui est q fois plus grand que celui qui est subi par le faisceau incident. Par conséquent, la polarisation non linéaire ne sera pas en mesure de se coupler efficacement à l'onde générée, à moins qu'un désaccord de vecteur d'onde Δk soit introduit pour compenser le décalage de phase du focus du faisceau incident. C'est la raison pour laquelle Δk doit être non nul et positif.

Boyd et Kleinmann [150] ont montré comment ajuster le focus du laser incident pour optimiser l'efficacité de la génération d'harmonique (en particulier la seconde harmonique). En effet, le faisceau incident doit être focalisé de sorte que son waist se trouve au centre du cristal, le rapport L/b , où L est la l'épaisseur du cristal, doit être égale à 2.84 et le désaccord de phase Δk doit être égale à $3.2/L$. Pour que l'efficacité du processus de doublage de fréquences soit maximal, il faut que les phases de $\vec{P}^{(2)}$ et $\vec{E}^{2\omega}$ demeurent identiques au cours de la propagation dans le milieu. Dans le cas contraire, les ondes à 2ω créés en des points différents du milieu ne sont pas en phase et donnent lieu à des interférences destructives. On sait donc que :

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega} = \frac{2\omega}{c}(n_{2\omega} - n_{\omega}) \quad (4.22)$$

L'opposition de phase est obtenue après un parcours de longueur L_c (longueur de cohérence) définie pour un déphasage π :

$$\Delta k L_c = \pi \quad (4.23)$$

$$L_c = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})} \quad (4.24)$$

Donc, le processus de doublage de fréquences ne sera vraiment efficace que pour une longueur L égale à L_c . Le meilleur rendement est par contre obtenu pour une longueur de cohérence infinie, c'est ce qu'on appelle par définition l'accord de phase.

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega} = 0 \Rightarrow k_{2\omega} = k_{\omega} \Rightarrow n_{2\omega} = n_{\omega} \quad (4.25)$$

Le modèle que l'on vient de développer est un modèle macroscopique. Dans le cas de nos échantillons la distance inter-particule (200 nm) est très négligeable devant les dimensions du réseau et du scan (100 μ m). Par conséquent, on peut les considérer comme des milieux continus, en d'autres termes, on peut négliger la discontinuité introduite par les

nanocylindres. Dans cette approximation, les réseaux peuvent être considérés comme des solides macroscopiques continus de susceptibilité non linéaire effective d'ordre deux $\chi_{eff}^{(2)}$.

Dans le cas de la génération de second harmonique, l'équation (4.17) s'écrit :

$$A_2(z) = \frac{\omega_2}{2i\varepsilon_0 n c} A_1^2 \int_{z_0}^z \chi_{eff}^{(2)}(z') \frac{1}{(1-i\zeta)^{q-1}} e^{-i\Delta k z'} dz' \quad (4.26)$$

La susceptibilité non linéaire d'ordre deux de l'échantillon $\chi_{eff}^{(2)}(z')$ est la somme de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux des nanocylindres et celle de la matrice :

$$\chi_{eff}^{(2)}(z') = \chi_{eff,matrice}^{(2)}(z') + \chi_{eff,nanocylindres}^{(2)}(z') \quad (4.27)$$

Mais comme on l'a déjà signalé, la matrice ne génère pas de signal SHG ($\chi_{eff,matrice}^{(2)} = 0$). Par conséquent :

$$\chi_{eff}^{(2)}(z') = \chi_{eff,nanocylindres}^{(2)}(z') \quad (4.28)$$

Notons qu'il existe des modèles pour calculer la susceptibilité effective d'un milieu. Notre approche revient en fait à faire tendre cette susceptibilité vers celle du milieu métallique. Notre but est avant de trouver une expression analytique qui nous permettra, grâce à un ajustement avec les données expérimentales, de déterminer le waist du faisceau incident et non le calcul de la susceptibilité effective. D'autre part, la hauteur des nanocylindres est très négligeable devant l'épaisseur de l'échantillon (1mm) et la distance du scan, voir Figure 4.18, ce qui nous permet d'écrire :

$$\chi_{eff}^{(2)}(z') = \chi_{eff,nanocylindres}^{(2)} \delta(z' - z) \quad (4.29)$$

où $\delta(z' - z)$ est la fonction de Dirac. C'est l'approximation dite locale.

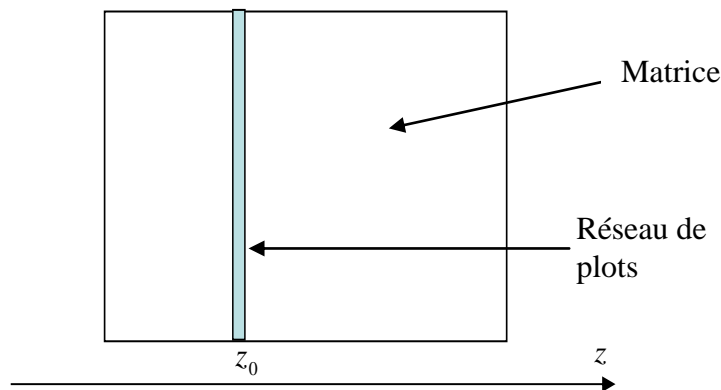


Figure 4.18 : Représentation schématique de l'approximation locale.

En injectant l'expression (4.29) dans l'équation (4.26), on obtient finalement l'enveloppe complexe de l'onde SHG :

$$A_2(z) = -i \frac{\omega}{n_2 c} \chi_{eff}^{(2)} A_1^2 \frac{\exp(-i\Delta k z)}{1 - i\zeta} \quad (4.30)$$

En remplaçant l'expression de $A_2(z)$ dans l'équation (4.19) donnant l'expression de $A_2(z, r)$ (pour $q = 2$), on obtient :

$$\begin{aligned} A_2(r, z) &= \frac{A_2(z)}{1 - i\zeta} \exp\left[-\frac{2r^2}{w_0^2(1 - i\zeta)}\right] \\ &= -i \frac{\omega}{n_2 c} \chi_{eff}^{(2)} A_1^2 \frac{\exp(-i\Delta k z)}{(1 - i\zeta)^2} \exp\left[-\frac{2r^2}{w_0^2(1 - i\zeta)}\right] \end{aligned} \quad (4.31)$$

En un point (x, y, z) de l'échantillon, l'intensité SHG est donnée par ;

$$I_2(x, y, z) = I_2(r, z) = |A_2(z, r)|^2 = \frac{\omega^2 [\chi_{eff}^{(2)}]^2 A_1^4}{n_2^2 c^2 (1 + \zeta^2)^2} \exp\left(-\frac{4r^2}{w_{0f}^2 (1 + \zeta^2)}\right) \quad (4.32)$$

Pour le SHG-scan suivant l'axe Z , l'intégration de l'équation (4.32), sur la section du faisceau en coordonnées polaires, nous donne l'intensité SHG totale en fonction de z :

$$I_2(z) = \iint_S I_2(x, y, z) dx dy = \int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} I_2(r, z) r dr d\theta = \frac{I_2^{\max}}{\left(1 + \frac{z^2}{z_r^2}\right)} \quad (4.33)$$

où

$$I_2^{\max} = \frac{\pi \omega^2 A_1^4 (\chi_{eff}^{(2)})^2 w_{0f}^2}{4 n_2^2 c^2} \quad (4.34)$$

Ainsi, en traversant le faisceau gaussien, l'échantillon génère une intensité variable en fonction de sa position longitudinale dans le faisceau gaussien. A une distance lointaine du waist, l'intensité incidente et par conséquent celle générée est faible mais à fur et à mesure que l'échantillon s'approche du waist, ces intensités augmentent et atteignent leur maximum à la position du waist. En s'éloignant de cette position, ces intensités déclinent. Ce comportement est représenté sur la Figure 4.19.

Pour les SHG-scan suivant l'axe X , l'expression de l'intensité du faisceau gaussien oscillant à la fréquence de second harmonique, donnée par l'équation (4.32), peut s'écrire aussi sous la forme :

$$I_2(x, y, z) = \frac{\omega^2 [\chi_{eff}^{(2)}]^2 A_1^4}{n_2^2 c^2 \left(1 + (z/z_r)^2\right)^2} \exp\left(-\frac{4(x^2 + y^2)}{w_f^2(z)}\right) \quad (4.35)$$

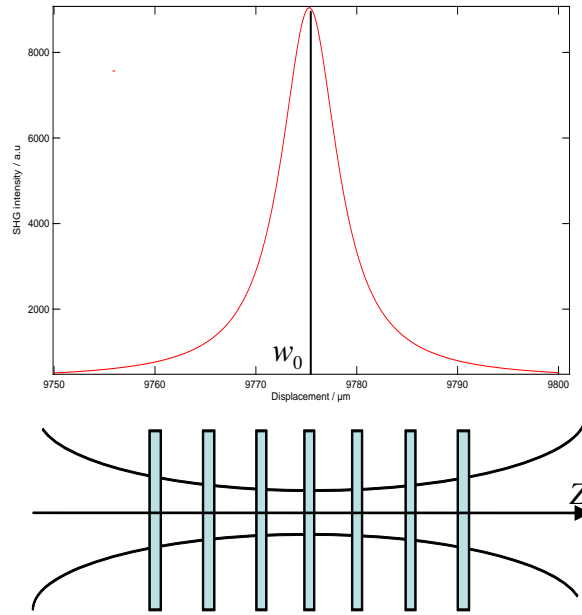


Figure 4.19 : Représentation schématique du principe du SHG-scan suivant l'axe Z .

où $r^2 = x^2 + y^2$. L'intégration de l'équation (4.35), en coordonnées cartésiennes, sur la section du faisceau nous donne l'intensité SHG totale en fonction de x :

$$I(x, z) = K_1 \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{4x'^2}{w_f^2(z)}\right) dx' \quad (4.36)$$

où

$$K_1(z) = \frac{\omega^2 [\chi_{eff}^{(2)}]^2 A_1^4}{n_2^2 c^2 (1 + (z/z_r)^2)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{4y^2}{w_f^2(z)}\right) dy \quad (4.37)$$

Notons que l'intégration effectuée dans l'équation (4.37) donne une constante. Par contre, celle de l'équation (4.36) conduit à une intensité variant en fonction du déplacement de l'échantillon x à une position z donnée et fixe.

Pour les SHG-scan suivant l'axe Y , un raisonnement analogue permet d'obtenir l'intensité SHG totale en fonction du déplacement y de l'échantillon à une position z donnée et fixe:

$$I(y, z) = K_2 \int_{-\infty}^y \exp\left(-\frac{4y'^2}{w_f^2(z)}\right) dy' \quad (4.38)$$

où

$$K_1(z) = \frac{\omega^2 [\chi_{eff}^{(2)}]^2 A_1^4}{n_2^2 c^2 (1 + (z/z_r)^2)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{4x^2}{w_f^2(z)}\right) dx \quad (4.39)$$

4.4.2.3 Mesure du col (waist) du faisceau fondamental

Nous pouvons maintenant estimer le waist du faisceau fondamental gaussien, en utilisant les mesures effectuées en SHG-scan sur les réseaux carrés de 80 nm, 120 nm et 160 nm de diamètre et l'expression de l'intensité SHG totale donnée par l'équation (4.33). Ainsi, nous avons ajusté les résultats expérimentaux par une expression de la forme :

$$I_2 = A + \frac{B}{\left[1 + \left(\frac{z - z_0}{C}\right)^2\right]} \quad (4.40)$$

où A (l'intensité du bruit de fond), $B = I_2^{\max} - A$ et $C = z_r$ sont les constantes à déterminer par l'ajustement et z_0 est la position du waist. L'ajustement par cette fonction est décrit sur la Figure 4.20 et les résultats sont portés dans le Tableau 4.4.

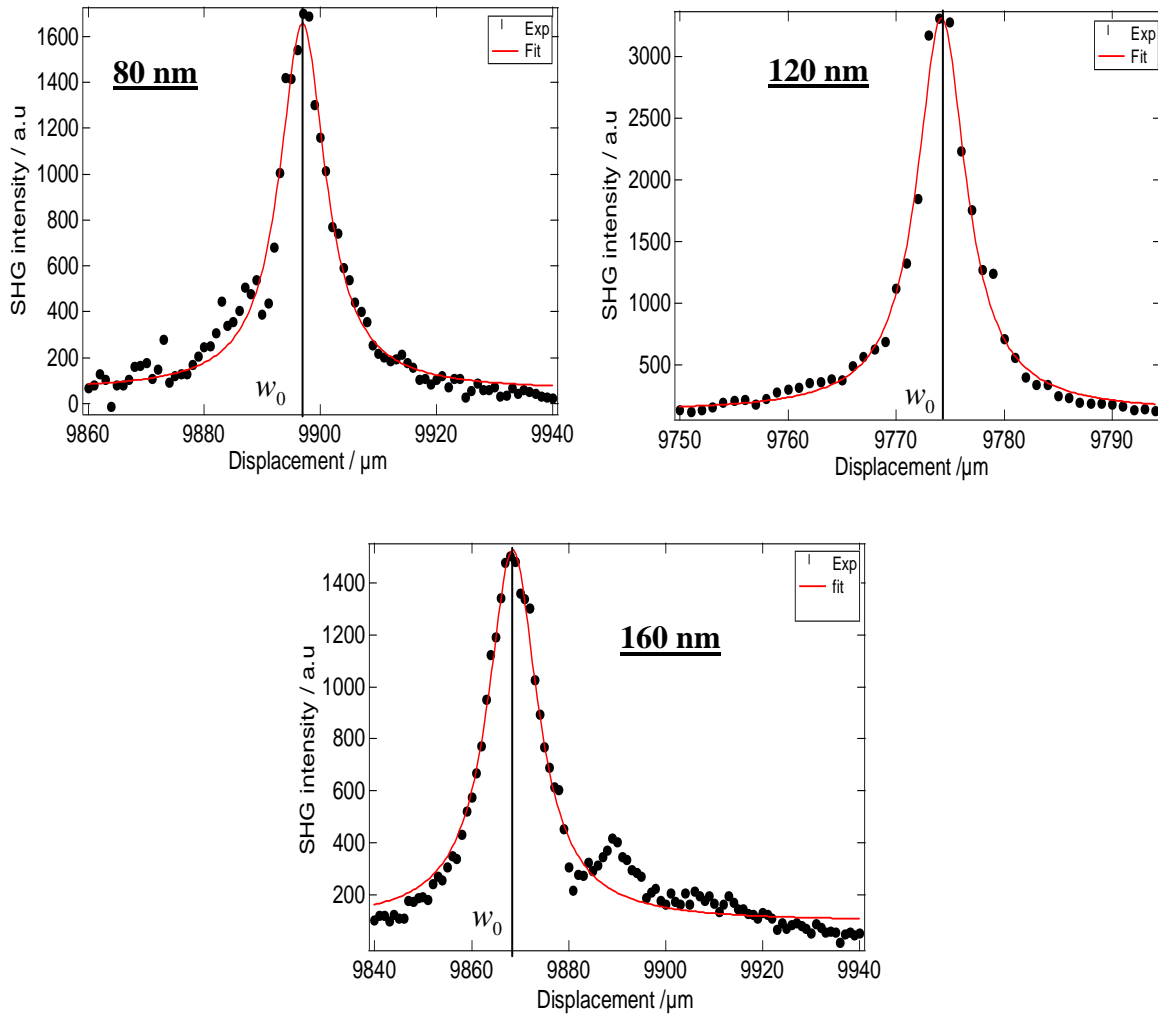


Figure 4.20 : Intensité SHG des réseaux carrés de nanocylindres d'or de 80 nm, 120 nm et 160 nm de diamètre en fonction de leur déplacement le long de l'axe Z. Les points en noir représentent les résultats expérimentaux et la courbe rouge l'ajustement numérique à l'aide de l'équation (4.40).

Diamètre de la base (nm)	z_r (μm)	w_{0f} (μm)
80	4.82	1.10
120	2.75	0.83
160	6.23	1.25

Tableau 4.4 : Valeurs du waist et de la longueur de Rayleigh du faisceau fondamental pour différents diamètres des nanocylindres des réseaux carrés, obtenus par ajustement des courbes de la Figure 4.20 par l'équation (4.40).

La légère différence entre les valeurs du waist pour les trois diamètres est due à des facteurs expérimentaux comme l'oscillation de la puissance laser et la variation de la dimension particulière mais aussi de la forme des nanocylindres introduite par la technique d'élaboration des échantillons. Cette différence est aussi imputée aux approximations du modèle théorique, en particulier la différence en hauteur des nanocylindres des trois réseaux qui n'a pas été prise en compte. Cette hauteur diminue avec le diamètre des nanocylindre, mais cette évolution est non monotone.

On a pris comme valeur de waist du faisceau gaussien fondamental la moyenne des valeurs obtenues pour les trois réseaux, c'est-à-dire $1.06 \mu m$. De la même manière, la valeur de la longueur de Rayleigh est prise égale à $4.60 \mu m$. Notons que l'ajustement nous permet d'accéder à la valeur de la longueur de Rayleigh et la valeur du waist est déduite de celle-ci en utilisant la relation (2.46).

4.4.2.4 Mesure des dimensions transversales du faisceau fondamental

Les mesures effectuées en SHG-scan le long des axes X et Y nous permettent d'estimer les dimensions transversales du faisceau fondamental gaussien à une position z donnée. La forme analytique des intensités SHG totales, données sous forme intégrale dans les équations (4.36) et (4.38), ne peut être obtenue. Par conséquent, pour ajuster les résultats expérimentaux, nous avons utilisé les dérivées de ces équations. En effet, en dérivant ces équations par rapport au déplacement de l'échantillon, on obtient une fonction gaussienne avec une largeur à mi-hauteur égale à $w_f(z)$.

Donc, à partir des mesures de l'intensité SHG en fonction du déplacement de l'échantillon, nous avons tracé la dérivée de cette intensité. Nous avons ensuite ajusté ces données par les dérivées des équations (4.36) et (4.38) qui s'écrivent :

$$\frac{dI_2}{dx} = A + B \exp\left(-4 \frac{(x - x_0)^2}{C^2}\right) \quad (4.41)$$

$$\frac{dI_2}{dy} = A' + B' \exp\left(-4 \frac{(y - y_0)^2}{C'^2}\right) \quad (4.42)$$

où $B = K_1$, $B' = K_2$, $C = w_{fx}$ est la dimension transversale suivant l'axe X du faisceau et $C' = w_{fy}$ est sa dimension transversale suivant l'axe Y . Nous avons introduit les constantes A et A' pour tenir compte du bruit du fond et (x_0, y_0) sont les coordonnées du maximum d'intensité à une position z fixée. Notons que dans ce traitement de dérivation, nous avons considéré que les données correspondant à la montée (2^{ème} étape ou la descente (4^{ème} étape), car le diamètre du faisceau suivant la direction X ou Y est égale à distance correspondant à ces étapes. Les résultats des ajustements sont donnés sur la Figure 4.21.

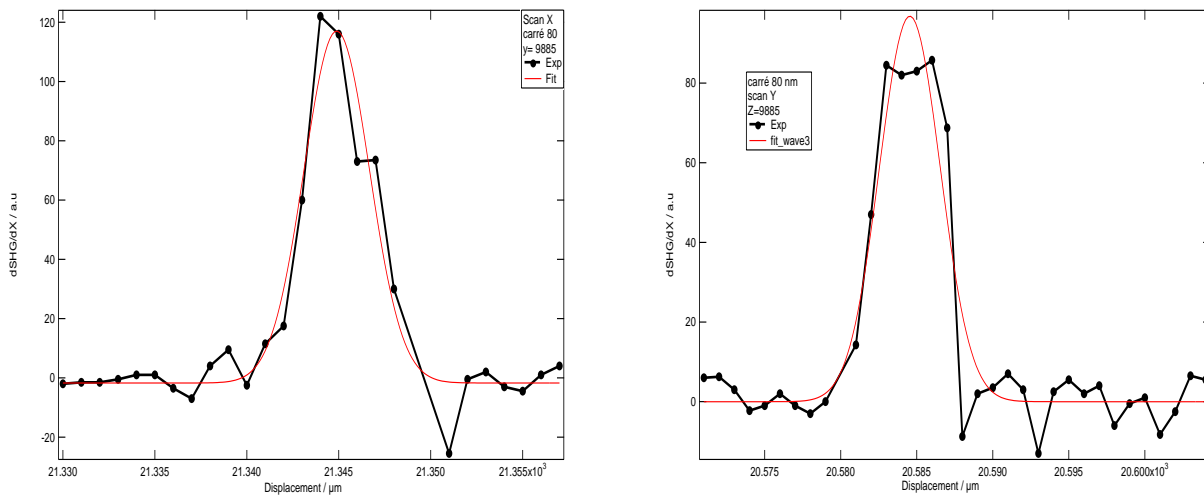


Figure 4.21 : Dérivée de l'intensité SHG du réseau carré de nanocylindre de 80 nm de diamètre en fonction de son déplacement le long des directions transversales X et Y . Les courbes noires représentent l'expérience et les courbes rouges l'ajustement numérique à l'aide des équations (4.41) et (4.42).

Après ajustement, on trouve que la dimension transversale suivant l'axe X du faisceau w_{fx} est égale à 2.51 μm et sa dimension transversale w_{fy} suivant l'axe Y est égale à 2.83 μm . Rappelons que ces valeurs sont obtenues pour une position z donnée. On remarque une légère disparité entre ces deux valeurs dues aux mêmes raisons citées pour le waist. Donc, on peut affirmer avec une bonne approximation que la section transverse du faisceau est relativement circulaire. Ce résultat est très important car c'est un préalable à toutes les expériences SHG. En effet, une section transverse non circulaire (déformée) est généralement le résultat d'un désalignement et entraîne une disparité dans l'intensité suivant les deux axes, ce qui altère les résultats expérimentaux (les courbes représentant les résultats expérimentaux

ne seront pas symétriques par exemple) et rend difficile toute tentative de détermination des différents paramètres.

4.4.2.5 Le nombre de nanocylindres dans une section transverse du faisceau

Le nombre de nanocylindres dans une section transverse du faisceau gaussien fondamentale de rayon $w(z)$ est donné par :

$$N(z) = d\pi w_f^2(z) = d\pi w_{0f}^2 \left[1 + \left(\frac{z - z_0}{z_r} \right)^2 \right] \quad (4.43)$$

où d est la densité surfacique de nanocylindres. Au waist ($z = z_0$), ce nombre est donné par la relation $N_0 = d\pi w_{0f}^2$. Dans le Tableau 4.5, on a porté les valeurs de ce nombre pour les différents diamètres (densités) des nanocylindres des réseaux carrés. Ce nombre représente le nombre de nanocylindres minimal illuminé par le faisceau fondamental.

Diamètre de la base (nm)	N_0
80	45
120	35
160	30

Tableau 4.5 : Nombre de nanocylindres dans la section transverse du faisceau gaussien fondamentale de rayon w_{0f} (waist).

Sachant que $w_f^2(z) = w_{0f}^2 \left(1 + (z/z_r)^2 \right)$, il est facile de vérifier que :

$$I_2(z)N(z) = \pi d I_2^{\max} w_{0f}^2 \quad (4.44)$$

Ainsi, à une position z donnée, l'intensité SHG et le nombre de nanocylindre contenue dans une section transverse du faisceau fondamentale sont inversement proportionnels et leur produit est une constante qui dépend uniquement de la valeur du waist du faisceau fondamental et des propriétés optiques du matériau. Par conséquent, si on connaît la valeur de l'un, la relation (4.44) nous permet d'avoir la valeur de l'autre.

Il est clair qu'en s'éloignant du waist, l'intensité fondamentale diminue. Mais on montre que sur une distance de $\sqrt{2}$ de part et d'autre du waist ($z = z_r$), le faisceau garde une taille et une puissance (intensité) relativement constante qui diminue au delà. On montre

également, qu'à une position z donnée et pour une section transverse de rayon $w_f(z)$, la puissance du faisceau est donnée par [62] :

$$P(r, z) = P_T \left[1 - \exp\left(-\frac{2r^2}{w_f^2(z)}\right) \right] \quad (4.45)$$

où P_T est la puissance du faisceau au waist, qui représenté aussi la puissance maximale du faisceau. Ainsi, pour $r = w_f(z)$ on a $P = 0.86$ et pour $r = \sqrt{2} w_f(z)$ on a $P = 0.99 P_T$, en d'autres termes, 86 % de la puissance totale est contenu dans une section transverse du faisceau de rayon $w_f(z)$ et 99% dans une section de rayon de $\sqrt{2} w_f(z)$. Par conséquent, lors de la propagation du faisceau gaussien à travers un réseau, tous les nanocylindres sont évidemment illuminés en raison de l'expansion latérale infinie du faisceau mais pas avec la même puissance. Seuls ceux contenus dans une section transverse de rayon $\sqrt{2} w_f(z)$ reçoivent le maximum de l'intensité incidente.

Les mesures SHG-scan on été réalisées exclusivement sur les réseaux carrés, car le but de ces mesures est de déterminer les caractéristiques du faisceau gaussien fondamental qui sont faiblement dépendantes de celles des échantillons.

4.4.3 SHG des réseaux de nanocylindres d'or

4.4.3.1 Introduction

Bien que la réponse non linéaire d'une particule reflète sa symétrie cristallographique, la forme de la particule joue un rôle également important dans les processus SHG d'excitation et de rayonnement [151]. Par exemple, on a montré théoriquement [99,100] et expérimentalement [102] que, dans l'approximation quasi-statique, une petite sphère composée de matériau centrosymétrique rayonne une onde SHG principalement par l'intermédiaire de deux modes : dipolaire électrique nonlocal et quadripolaire électrique local. Cependant, une légère déviation de la forme sphérique peut mener à un moment dipolaire local, avec des propriétés de rayonnement et de polarisation différentes de manière significative de celles d'une sphère [103,116]. Une étude théorique récente a établi le rapport entre la structure des particules et les règles de sélection de la diffusion SHG [152]. Tandis que les expériences optiques non linéaires du second ordre sur les particules nonsphériques continuent à se développer rapidement [118,121,153-157], la description théorique de la

diffusion optique non linéaire du second ordre a été, en grande partie, limitée aux particules sphériques [99, 100,158].

Nous commençons par décrire brièvement certaines études théoriques antérieures sur la diffusion électromagnétique SHG des particules nonsphériques. Le premier calcul de diffusion SHG a été effectué sur les cylindres pour expliquer la SHG des fibrilles de collagène [159]. Des travaux récents incluent la théorie de diffusion SHG résultant de (1) la surface d'une structure bidimensionnelle dont la section transverse est de forme arbitraire [160] ou circulaire [161], (2) de la réponse nonlocale de volume d'un nanofil infini de matériau centrosymétrique [162] et (3) de la réponse locale de volume d'un nanofil de matériau noncentrosymétrique déposé sur une surface métallique [153]. Les études en rapport incluent aussi la SHG des structures métalliques bidimensionnelles exaltée par la résonance de plasmon de surface [163], ainsi que des calculs de la réponse optique non linéaire des nanotubes en utilisant les principes premiers [164]. Les traitements théoriques de la diffusion SHG décrits ci-dessus sont basés sur des géométries bidimensionnelles, c'est-à-dire une structure infiniment longue avec une excitation incidente le long ou transversalement à l'axe de cette configuration. En dépit de ces développements, la SHG des cylindres de dimensions finies, d'orientation et de symétrie cristalline arbitraire n'a pas été largement explorée. La longueur d'une particule cylindrique, par exemple, joue un rôle important dans la diffusion SHG de telles particules, comme il a été récemment démontré [156]. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes basé sur le travail de J. I. Dadap [114] qui fournit les rudiments de base d'une description théorique de la réponse optique non linéaire du second ordre des particules anisotropes finies, comme par exemple un cylindre de longueur finie.

Pour le cas général de la diffusion d'une onde électromagnétique par un cylindre fini ayant une constante diélectrique différente de celle de son environnement, il n'y a aucune solution analytique aux équations de Maxwell [35,165]. Cependant, il existe une solution approchée lorsque les indices de réfraction des deux milieux sont presque identiques et la phase accumulée par la lumière lors de sa propagation dans la particule est très petite. Une telle condition s'applique à une grande classe des particules qui incluent des structures biologiques, macromoléculaires et d'autres structures à faible contraste d'indice [35,165,166]. De plus, les méthodes approximatives deviennent nécessaires, particulièrement dans le traitement des structures complexes où la théorie rigoureuse et les techniques numériques deviennent impraticables ou fastidieuses. Généralement, deux approximations sont utilisées : l'approximation de Rayleigh-Gans-Debye (RGD), qu'on a introduit dans le premier chapitre, et celle de Wentzel – Kramers – Brillouin (WKB) [35,165,166]. Comme on l'a déjà signalé,

dans l'approximation RGD, on suppose que le champ interne est identique au champ d'incident. Ce modèle est basé sur deux conditions : (1) $|m_r - 1| \ll 1$ où m_r est l'indice de réfraction relatif entre la particule et son environnement, et $4\pi R|m_r - 1|/\lambda \ll 1$ où R est une dimension caractéristique de la particule. Dans l'approximation WKB, le champ interne est égal au champ incident modulé par un facteur de retard de phase qui correspond à un déphasage additionnel de l'onde qui se propage à l'intérieur de la particule. Par conséquent, l'approximation WKB est un raffinement de l'approximation RGD. On a montré que ces deux approximations sont relativement efficaces dans la prédiction des diagrammes de diffusion par les objets nonsphériques [166].

À la différence de la diffusion optique linéaire, un faible contraste entre les fonctions diélectriques de la particule et du milieu environnant n'implique pas une réponse faible pour la diffusion optique non linéaire. Ainsi, le modèle RGD a un large intervalle d'applicabilité aux problèmes de diffusion non linéaires d'intérêt pratique. Par exemple, plusieurs expériences récentes sur les particules sphériques de matériau centrosymétrique, de contraste d'indice faible ou absent avec leur environnement, par exemple les liposomes, les vésicules, les cellules, des émulsions d'huile ou de polystyrène dans les liquides, ont démontré la sensibilité intrinsèque de la SHG aux surfaces de ces particules [76,167]. Pour décrire la réponse optique non linéaire des systèmes de particules de faible contraste d'indice, beaucoup d'auteurs ont utilisé les approximations RGD et WKB. L'approximation RGD a été utilisée dans le cas de la SHG et de la SFG d'une sphère de matériau centrosymétrique [74,100,168-171] avec un excellent accord avec l'expérience [74,170,171]. Initialement, l'approximation WKB a été développée pour décrire la SFG d'une sphère qui a une légère disparité d'indice avec son environnement [169]. En raison de la simplicité inhérente de l'approximation RGD et de son succès dans la prédiction des diagrammes d'émission angulaire du rayonnement SHG des particules sphériques, nous utiliserons ce modèle pour étudier la diffusion SHG des cylindres finis. En plus, ce modèle permet d'obtenir une forme analytique du champ SHG diffusé.

En appliquant le modèle RGD pour décrire la SHG d'un cylindre fini, J. I. Dadap [114] a considéré des particules formées de matériaux noncentrosymétrique et centrosymétrique. Pour les particules composées de matériaux non centrosymétriques, il a obtenu les résultats suivants :

(1) La réponse non linéaire du second ordre est locale et elle est décrite par le tenseur de susceptibilité non linéaire de volume.

(2) Le vecteur facteur de forme non linéaire peut s'exprimer comme le produit du facteur de forme linéaire et du vecteur de susceptibilité non linéaire dérivé d'une contraction du tenseur de susceptibilité optique non linéaire avec les deux polarisations orthogonales du champ fondamental. Ainsi, un facteur de forme non linéaire simple et unique régit le processus de diffusion SHG pour tous les éléments du tenseur de la susceptibilité non linéaire.

(3) Pour la géométrie de diffusion SHG en transmission (dite aussi vers l'avant), le facteur de forme non linéaire est indépendant des dimensions de la particule et dépend seulement de l'orientation cristallographique et de la polarisation du champ fondamental.

(4) Dans la limite de Rayleigh d'un petit cylindre, le champ SHG ($E^{(2\omega)}$) est proportionnel à a^2L/λ^2 , où a et L sont le rayon et la longueur du cylindre respectivement et λ la longueur d'onde fondamentale.

Pour le cas d'un cylindre de matériau centrosymétrique, il a obtenu les résultats suivants :

(1) La réponse non linéaire du second ordre est le résultat d'une contribution locale de surface et d'une contribution volumique non locale.

(2) Contrairement au cas noncentrosymétrique, chaque élément du tenseur de susceptibilité optique non linéaire de surface a son propre facteur de forme.

(3) Le tenseur de susceptibilité non linéaire effectif de la particule [169], qui peut être considérée comme le tenseur d'hyperpolarisabilité optique non linéaire de la particule, possède 18 éléments indépendants même pour une surface isotrope de symétrie locale sans plan miroir. En revanche, une sphère composée en volume d'un matériau centrosymétrique et de symétrie de surface arbitraire a seulement quatre éléments effectifs indépendants.

(4) Dans la configuration de diffusion SHG en transmission, la réponse optique non linéaire du cylindre correspond à une symétrie effective C_∞ , de sorte que le tenseur de susceptibilité effective non linéaire a seulement quatre éléments indépendants pour une surface de symétrie arbitraire. Ces quatre éléments résultent d'une combinaison linéaire de sept éléments indépendants. Les 11 éléments indépendants restants ne contribuent pas dans la diffusion SHG dans la configuration en transmission.

(5) Dans la limite de Rayleigh, le champ SHG ($E^{(2\omega)}$) est proportionnel à a^2L/λ^3 .

Quant à l'effet de la longueur finie du cylindre, le signal SHG s'avère être une fonction oscillante de la longueur du cylindre dans les deux cas noncentrosymétrique et centrosymétrique.

4.4.3.2 Description théorique

Le point de départ pour la dérivation du champ SHG est le potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r})$. Dans la jauge de Lorentz, le potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r})$ pour la SHG résultant d'une source de courant de densité $\vec{J}(\vec{r}')$ ou d'une polarisation non linéaire $\vec{P}^{(2\omega)}(\vec{r}')$ est donné par [4] :

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\exp(iK_1|\vec{r} - \vec{r}'|)\vec{J}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \frac{K}{i} \int \frac{\exp(iK_1|\vec{r} - \vec{r}'|)\vec{P}^{(2\omega)}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (4.46)$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide, \vec{r} et \vec{r}' dénotent les positions du champ et de la source SHG, respectivement. La quantité $K_1 = n(2\omega)2\omega/c = n(2\omega)K$ représente le module du vecteur d'onde diffusé $\vec{K}_1 = K_1\hat{r}$, où K est le module du vecteur d'onde SHG dans vide et n est l'indice de réfraction du milieu. La deuxième égalité résulte de la relation $\vec{J}(\vec{r}', t) = \partial\vec{P}^{(2\omega)}(\vec{r}', t)/\partial t$. Les quantités vectorielles $\vec{J}(\vec{r})$, $\vec{P}^{(2\omega)}(\vec{r})$ et $\vec{A}(\vec{r})$ représentent les amplitudes spatiales complexes des quantités physiques correspondantes selon la relation $\vec{G}(\vec{r}, t) = 2\text{Re}[\vec{G}(\vec{r})\exp(-im\omega t)]$ où $m=1$ ou 2 correspondant à la fréquence fondamentale ou SHG, respectivement. Par simplicité, nous supposons une excitation à onde plane. L'analyse peut être étendue au cas de géométrie focalisée avec des faisceaux gaussiens, comme ce fut le cas pour les sphères [172] et les membranes [173]. La polarisation optique non linéaire peut s'exprimer comme [143]:

$$\vec{P}^{(2\omega)}(\vec{r}') = \varepsilon_0 \left[\vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}^{(\omega)}(\vec{r}')\vec{E}^{(\omega)}(\vec{r}') + \vec{\chi}_s^{(2)} : \vec{E}^{(\omega)}(\vec{r}')\vec{E}^{(\omega)}(\vec{r}') \times \delta(r' - h(r')) + \vec{\chi}_b^{(2)} : \vec{E}^{(\omega)}(\vec{r}')\vec{\nabla}\vec{E}^{(\omega)}(\vec{r}') \right] \quad (4.47)$$

où $\vec{E}^{(\omega)}(\vec{r}')$ est le champ fondamental au point source \vec{r}' . A partir de ce point, nous utilisons l'approximation RGD dans nos calculs. En particulier, le champ source $\vec{E}^{(\omega)}(\vec{r}')$ est égal au champ incident $\vec{E}_0^{(\omega)}(\vec{r}) = E_0^\omega \exp(i\vec{k}_1 \cdot \vec{r})\hat{e}$ où $\vec{k}_1 = k_1\vec{k}$ et $k_1 = n(\omega)\omega/c = n(\omega)k_f$ est le module du vecteur d'onde fondamental, k_f est le module du vecteur d'onde fondamental dans le vide et \hat{e} un vecteur unitaire indiquant la polarisation du champ incident. Ainsi $\vec{E}^{(\omega)}(\vec{r}') = \vec{E}_0^{(\omega)}(\vec{r}')$. La réponse locale du milieu est décrite par les tenseurs de susceptibilité non linéaire de volume et de surface $\vec{\chi}^{(2)}$ et $\vec{\chi}_s^{(2)}$ respectivement. La réponse nonlocale est décrite par le tenseur de susceptibilité non linéaire de volume $\vec{\chi}_b^{(2)}$. La fonction $h(r')$ définit les frontières de la surface du cylindre. En injectant l'expression du champ

$\vec{E}_0^{(\omega)}(\vec{r}) = E_0 \exp(i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}) \hat{e}$ dans l'équation (4.47), nous pouvons écrire la polarisation non linéaire comme suit :

$$\vec{P}^{(2\omega)}(\vec{r}') = E_0^2 \vec{\chi}(\vec{r}') \exp(i2\vec{k}_1 \cdot \vec{r}') \quad (4.48)$$

où $\vec{\chi}(\vec{r}')$ est le vecteur de polarisation non linéaire définie par :

$$\vec{\chi}(\vec{r}') = \varepsilon_0 \left[\vec{\chi}^{(2)} : \hat{e}\hat{e} + \vec{\chi}_s^{(2)} : \hat{e}\hat{e}\delta[r' - h(r')] + i\vec{\chi}_b^{(2)} : \hat{e}\vec{k}_1\hat{e} \right] \quad (4.49)$$

Dans la zone du champ lointain $r \gg r'$ ($r = |\vec{r}|$ et $t|\vec{r}'| = r'$), le terme $\exp[iK_1(\vec{r} - \vec{r}')] dans l'intégrale de l'équation (4.46) est approximativement égale à $\exp[iK_1(r - \hat{r} \cdot \vec{r}')] . Par conséquent, en substituant l'équation (4.48) dans l'équation (4.46), nous obtenons :$$

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{K \exp(iK_1 r) V E_0^2 \vec{p}}{ir} \quad (4.50)$$

où V est le volume de la particule et \vec{p} est le facteur de forme non linéaire, qui est proportionnel au moment dipolaire effectif. Il est donné par :

$$\vec{p} = \frac{1}{V} \int_V \vec{\chi}(\vec{r}') \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}') d\vec{r}' \quad (4.51)$$

où $\vec{q} = 2\vec{k}_1 - \vec{K}_1$ est le désaccord de vecteur d'onde (dit aussi le vecteur d'onde de transfert). Le champ SHG est obtenu en utilisant la relation $\vec{E}^{(2\omega)}(\vec{r}) = (1/4\pi\varepsilon_0) iK [\hat{r} \times \vec{A}(\vec{r})] \times \hat{r}$ [4], où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide et $\vec{A}(\vec{r})$ est donné par l'équation (4.50), ce qui donne finalement :

$$\vec{E}^{(2\omega)}(\vec{r}) = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \right) \frac{K^2 \exp(iK_1 r) V E_0^2}{r} (\hat{r} \times \vec{p}) \times \hat{r} \quad (4.52)$$

4.4.3.3 Les structures à faible contraste d'indice

Avant de calculer le champ SHG diffusé par une particule cylindrique en utilisant l'approximation RGD, nous donnons une brève description de la méthode WKB dans le cas d'un faible contraste d'indice entre la particule et son environnement. Dans l'approximation WKB, on suppose que le champ incident est non déplétif par la particule mais lui permet d'acquérir une phase proportionnellement au degré de sa pénétration dans la particule, pendant qu'il se propage d'une position d'entrée \vec{r}'_1 à une position intérieure \vec{r}' . De même, on peut également stipuler que l'onde SHG se propage linéairement et accumule un retard de phase local pendant qu'elle se propage d'un point source \vec{r}' à un certain point \vec{r}'_2 juste à l'extérieur de la particule. Ainsi, le terme de phase donnée par $\vec{q} \cdot \vec{r}'$ dans l'équation (4.51) peut être

remplacé par $\vec{q} \cdot \vec{r}' + \Delta\vec{k}_1 \cdot (\vec{r}' - \vec{r}_1') - \Delta\vec{K}_1 \cdot (\vec{r}' - \vec{r}_2)$, où le deuxième terme est le double du retard de phase local de l'onde fondamentale et le troisième terme correspond au retard de phase de l'onde SHG quand elle est émise par la particule.

Les quantités $\Delta\vec{k}_1$ et $\Delta\vec{K}_1$ sont données par $\Delta\vec{k}_1 = \Delta n_{\omega} k_f \hat{k}$ et $\Delta\vec{K}_1 = \Delta n_{2\omega} K \hat{r}$, où $\Delta n_{m\omega} = n_p(m\omega) - n_{ext}(m\omega)$ est la différence entre les indices de réfraction de la particule (indice p) et l'environnement (indice ext) à la fréquence $m\omega$, avec $m=1, 2$ correspondant à la fréquence fondamentale ou SHG, respectivement. Le facteur de phase peut s'écrire comme $\phi = \vec{q}' \cdot \vec{r}' + \left[(2\Delta\vec{k}_1 - \vec{K}_1) \cdot (\vec{r}_2' - \vec{r}_1') \right]$ où $\vec{q}' = 2(\vec{k}_1 + \Delta\vec{k}_1) - (\vec{K}_1 + \Delta\vec{K}_1)$. Notons qu'en l'absence du deuxième terme dans ϕ , qui est proportionnel à $(\Delta n_{\omega} \hat{k} - \Delta n_{2\omega} \hat{r}) \cdot (\vec{r}_2' - \vec{r}_1')$, le problème est mathématiquement identique au modèle RGD avec \vec{q} remplacé par \vec{q}' . La présence de ce deuxième terme, cependant, peut de manière significative compliquer l'intégration dans l'équation (4.51) et mener à une expression non analytique pour le champ SHG. Par conséquent, dans ce travail, nous avons limité notre étude au cas du modèle RGD qui, à notre sens, est suffisant pour décrire le comportement d'ordre zéro de la réponse optique non linéaire d'une particule cylindrique finie. Il convient de noter que d'autres auteurs ont considéré les structures avec un contraste d'indice non négligeable comme les structures bidimensionnelles infinies [160] ou les nanofils [153,162], mais avec une restriction sur la propagation de l'onde fondamentale qui est parallèle ou orthogonale à l'axe. Notons enfin que dans notre cas, le contraste d'indice entre les nanocylindres métalliques et leur environnement (matrice, air) n'est pas négligeable. Un traitement rigoureux nécessitera l'utilisation de l'approximation WKB. Mais comme on l'a déjà souligné, cette approche conduit à une expression non analytique de l'intensité SHG. En plus, notre but est d'interpréter les diagrammes de rayonnement SHG et l'approche RGD est largement suffisante.

4.4.3.4 La géométrie et les paramètres de la diffusion SHG

Le schéma de la Figure 4.22 montre la géométrie de diffusion SHG. Le plan de diffusion, selon notre configuration expérimentale est défini par la direction de l'onde incidente fondamentale $\vec{k}_1 = k_1 \vec{k}$ et celle de l'onde SHG diffusée $\vec{K}_1 = K_1 \hat{r}$ où $\hat{r} = \sin \theta \vec{j} + \cos \theta \vec{k}$. Dans le cas des milieux centrosymétriques, le référentiel cristallographique coïncide avec le référentiel lié à la particule. Nous supposons, en outre, que ces référentiels coïncident aussi avec le référentiel de laboratoire ($OXYZ$) de base $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$.

L'axe Z est aussi l'axe du cylindre. Enfin, nous avons introduit les coordonnées cylindriques pour repérer les points de la surface latérale (incurvée) du cylindre.

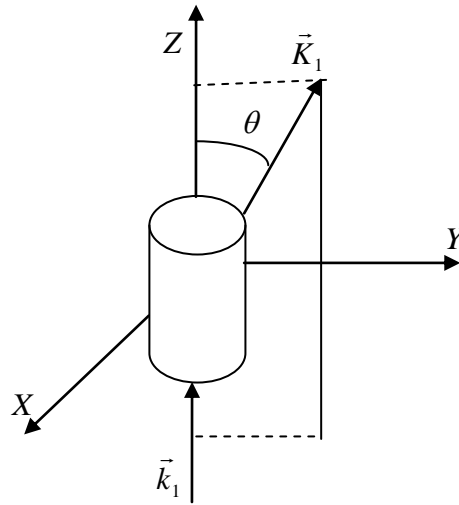


Figure 4.22 : Géométrie de la diffusion de second harmonique d'un cylindre fini.

Le vecteur source \vec{r}' peut s'écrire en coordonnées cartésiennes (x', y', z') ou cylindriques (ρ', φ', z') (liées à la particule) comme suit:

$$\vec{r}' = x'\vec{i} + y'\vec{j} + z'\vec{k} = \rho'\vec{e}_{\rho'} + z'\vec{k} \quad (4.53)$$

Le système cylindrique fournit un ensemble naturel de coordonnées pour les points source situés sur la surface latérale du cylindre. En particulier, les vecteurs unitaires $\vec{e}_{\rho'} = \cos \varphi' \vec{i} + \sin \varphi' \vec{j}$, $\vec{e}_{\varphi'} = -\sin \varphi' \vec{i} + \cos \varphi' \vec{j}$ et \vec{k} seront utilisés pour décrire le vecteur champ électrique incident et la polarisation non linéaire de la surface latérale du cylindre. Pour une radiation incidente se propageant le long de la direction \vec{k} , son vecteur unitaire de polarisation peut s'exprimer dans le référentiel du laboratoire ou de la particule (en coordonnées cylindriques) comme suit :

$$\vec{e} = e_1 \vec{i} + e_2 \vec{j} = \varepsilon_{\rho'} \vec{e}_{\rho'} + \varepsilon_{\varphi'} \vec{e}_{\varphi'} \quad (4.54)$$

où ces composantes sont reliées par $\varepsilon_{\rho'} = (e_1 \cos \varphi' + e_2 \sin \varphi')$ et $\varepsilon_{\varphi'} = (e_2 \cos \varphi' - e_1 \sin \varphi')$.

Un paramètre important est le terme de phase $\vec{q} \cdot \vec{r}'$ qui est introduit dans l'équation (4.51). Nous supposons que le milieu est non dispersif, c'est-à-dire $|2\vec{k}_1| = |\vec{K}_1| = K_1$, de sorte que :

$$\vec{q} = K_1 (\vec{k} - \hat{r}) \quad (4.55)$$

dont le module est donné par $|\vec{q}| = q = 2K_1 \sin(\theta/2)$. Le vecteur d'onde de transfert peut s'exprimer dans le référentiel du laboratoire et de la particule comme suit:

$$\vec{q} = q_1 \vec{i} + q_2 \vec{j} + q_3 \vec{k} \quad (4.56)$$

où $q_1 = 0$, $q_2 = -K_1 \sin \theta$, $q_3 = K_1(1 - \cos \theta)$. Ainsi, en utilisant les équations (4.53) et (4.56), nous obtenons :

$$\vec{q} \cdot \vec{r}' = x'q_1 + y'q_2 + z'q_3 = q_2 \rho' \sin \varphi' + q_3 z' \quad (4.57)$$

4.4.3.5 Cas des milieux centrosymétriques

4.4.3.5.1 Les facteurs de forme non linéaires

Nous considérons maintenant le cas d'un cylindre fini isotrope et de structure cristalline centrosymétrique. Donc, le premier terme dans l'équation (4.49) disparaît de sorte que nous pouvons écrire $\vec{\chi} = \vec{\chi}_s + \vec{\chi}_b$ où $\vec{\chi}_s$ et $\vec{\chi}_b$ sont égaux aux deuxième et troisième termes de l'équation (4.49), respectivement. Le facteur de forme non linéaire correspondant résulte alors d'une contribution de surface et d'une source de polarisation non locale de volume que nous notons par \vec{p}_s et \vec{p}_b , respectivement, c'est-à-dire :

$$\vec{p} = \vec{p}_s + \vec{p}_b = \vec{p}_s^{base} + \vec{p}_s^{latérale} + \vec{p}_b \quad (4.58)$$

où nous avons posé $\vec{p}_s = \vec{p}_s^{base} + \vec{p}_s^{latérale}$. Les termes \vec{p}_s^{base} et $\vec{p}_s^{latérale}$ sont les contributions provenant des bases circulaires plates et de la surface latérale du cylindre, respectivement. Considérons d'abord le vecteur \vec{p}_b car il est la plus simple à évaluer. Son terme correspondant dans l'équation (4.49) se réduit à l'expression simple $\vec{\chi}_b = 2\varepsilon_0 i \gamma (\hat{e} \cdot \hat{e}) \vec{k}_1$ où $\gamma = \chi_{b,ijij}^{(2)} / 2$. Ici, $\chi_{b,ijij}^{(2)} = \chi_{b,1212}^{(2)}$ est l'un des éléments indépendants de tenseur $\chi_b^{(2)}$ (sans sommation). Notant que $\vec{\chi}_b$ est un vecteur constant, nous obtenons $\vec{p}_b = i\varepsilon_0 \gamma (\hat{e} \cdot \hat{e}) f K_1 \vec{k}$, où f est le facteur de forme linéaire du cylindre de rayon de base a et de longueur L donné par [35,165] :

$$f = 2 \frac{\sin(q_3 \Lambda a) J_1(q_2 a)}{q_3 \Lambda a \quad q_2 a} \quad (4.59)$$

où les deux bases sont définies par $z' = \pm L/2$, $\Lambda = L/2a$ est le rapport de forme et J_n est la fonction de Bessel du premier type d'ordre n . Ce facteur a été déjà introduit dans le chapitre 1 via l'équation (1.127). Il est très connu et utilisé dans la diffusion optique linéaire et possède la propriété $f = 1$ dans le cas de la diffusion dans la configuration en transmission ($\vec{q} = \vec{0}$). Il

dépend des dimensions, de l'orientation de la particule et des angles de diffusion. En outre, si nous ajoutons à \vec{p}_b un terme proportionnel à \hat{r} , le champ SHG résultant dû à \vec{p}_b n'est pas modifié comme on peut le vérifier d'après l'équation (4.52). Ainsi, nous pouvons écrire $\vec{p}_b = i\varepsilon_0\gamma(\vec{e} \cdot \vec{e})fK_1(\vec{k} - \hat{r})$ ou

$$\vec{p}_b = i\varepsilon_0\gamma(\vec{e} \cdot \vec{e})f\vec{q} \quad (4.60)$$

en utilisant l'équation (4.55). Evaluons maintenant la contribution de surface, donnée par :

$$\vec{p}_s = \frac{1}{V} \int_V \vec{\chi}_s^{(2)} : \vec{e}\vec{e} \delta[r' - h(r')] \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}') d\vec{r}' \quad (4.61)$$

L'intégration par rapport à \vec{r}' réduit l'intégrale de volume dans l'équation (4.61) à une intégrale de surface qui se décompose de trois régions : les deux bases, qui correspondent aux termes $\delta(z - L/2)$ et $\delta(z + L/2)$, respectivement et la surface latérale du cylindre, qui correspond au terme $\delta(\rho' - a)$. Pour les deux bases ($z' = \pm L/2$), le vecteur $\vec{\chi}_s^{(2)} : \vec{e}\vec{e}$ est constant et peut ainsi être pris hors de l'intégrale dans l'équation (4.61). En intégrant l'équation (4.61) sur les surfaces correspondant à $z' = \pm L/2$ et en combinant les deux termes, nous obtenons :

$$\vec{p}_s^{base} = i\varepsilon_0 q_3 \vec{\chi}_s^{(2)} : \hat{e}\hat{e} f \quad (4.62)$$

Le vecteur $\vec{p}_s^{latérale}$ résulte de la partie incurvée du cylindre correspondant à $\rho' = a$. Pour cette surface, le terme $\vec{\chi}_s^{(2)} : \vec{e}\vec{e}$ est un vecteur dont la direction dépend de la position du vecteur source $\vec{\rho}' = a\vec{e}_{\rho'}$, c'est-à-dire, de l'angle azimutal φ et, par conséquent, ne peut pas être pris hors de l'intégrale dans l'équation (4.61). L'intégration directe de l'équation (4.61) sur la surface latérale de la particule donne :

$$\vec{p}_s^{latérale} = \frac{1}{\pi a} \frac{\sin(q_3 \Lambda a)}{q_3 \Lambda a} \vec{\Gamma} \quad (4.63)$$

où

$$\begin{aligned} \vec{\Gamma} &= \varepsilon_0 \int_0^{2\pi} \vec{\chi}_s^{(2)} : \vec{e}\vec{e} \exp(ia\vec{q} \cdot \vec{e}_{\rho'}) d\varphi' \\ &= \varepsilon_0 \int_0^{2\pi} \vec{\chi}_s^{(2)} : \vec{e}\vec{e} \exp(ia(q_1 \cos \varphi' + q_2 \sin \varphi')) d\varphi' \\ &= \varepsilon_0 \int_0^{2\pi} \vec{\chi}_s^{(2)} : \vec{e}\vec{e} \exp(ia(q_2 \sin \varphi')) d\varphi' \end{aligned} \quad (4.64)$$

4.4.3.5.2 Le tenseur de susceptibilité effective non linéaire

Rappelons que dans notre cas, les nanocylindres sont de structure et de forme centrosymétriques, correspondant à la classe de symétrie C_∞ . Pour obtenir la réponse non linéaire, nous devons exprimer les diverses composantes de l'équation (4.51) ou l'équation (4.61) en termes des coordonnées locales de la surface. Les éléments de la susceptibilité non linéaire de surface sont donnés par [114]:

$$\begin{aligned} \chi_{s,\rho'\rho'\rho'}^{(2)} , \quad \chi_{s,\rho'\phi'\phi'}^{(2)} &= \chi_{s,\rho'z'z'}^{(2)} \\ \chi_{s,\phi'\rho'\phi'}^{(2)} &= \chi_{s,z'\rho'z'}^{(2)} , \quad \chi_{s,\phi'z'\rho'}^{(2)} = \chi_{s,z'\phi'\rho'}^{(2)} \end{aligned} \quad (4.65a)$$

$$\begin{aligned} \chi_{s,z'z'z'}^{(2)} , \quad \chi_{s,z'x'x'}^{(2)} &= \chi_{s,z'y'y'}^{(2)} \\ \chi_{s,x'z'x'}^{(2)} &= \chi_{s,y'z'y'}^{(2)} , \quad \chi_{s,x'y'z'}^{(2)} = \chi_{s,y'x'z'}^{(2)} \end{aligned} \quad (4.65b)$$

pour la surface latérale et les bases plates du cylindre, respectivement. Bien que les indices des éléments du tenseur puissent être utilisés pour les distinguer s'ils résultent de la surface latérale ou des bases du cylindre (en utilisant les coordonnées cylindrique ou cartésiennes, respectivement), une source possible de confusion peut résulter du terme $\chi_{s,z'z'z'}^{(2)}$. En effet, dans le cas d'une symétrie de surface arbitraire, ce terme est présent dans les deux régions du cylindre. Cette ambiguïté peut être éliminée en exprimant les éléments indépendants du tenseur de susceptibilité non linéaire comme suit $\chi_{s,\perp\perp\perp}^{(2)}$, $\chi_{s,\perp\Pi\Pi}^{(2)}$, $\chi_{s,\Pi\perp\Pi}^{(2)}$, et $\chi_{s,\Pi\Pi\perp}^{(2)}$ où les symboles Π et \perp dénotent les coordonnées locales parallèle et perpendiculaire à la surface, et le symbole $\Pi\Pi$ est utilisé en plus du symbole Π pour distinguer les deux coordonnées orthogonales parallèles à la surface. Nous utilisons ces symboles pour décrire les coordonnées locales de la surface latérale ou des bases du cylindre. Le système de coordonnées $\{\Pi, \perp, \perp\}$ forme un trièdre direct, on a alors $\chi_{s,\Pi\Pi\perp}^{(2)} = -\chi_{s,\perp\Pi\Pi}^{(2)}$.

Le concept de la susceptibilité effective $\tilde{\chi}_{eff}^{(2)}$ a été introduit dans la référence [169] pour décrire la polarisabilité non linéaire dans le référentiel de la nanoparticule. Cette quantité utile dépend non seulement des susceptibilités matérielles de surface mais également des dimensions de la particule et de la différence entre les vecteurs d'onde incident et diffusé. Pour calculer le tenseur de susceptibilité effective, il faut exprimer le tenseur de susceptibilité locale de surface (hyperpolarisabilité) dans le référentiel de la particule. Pour passer du référentiel local $\{\Pi, \perp, \perp\}$ au référentiel de la particule, défini en termes des coordonnées cartésiennes (x', y', z') pour les surfaces des deux bases ou polaires (ρ', ϕ', z') pour la surface incurvée du cylindre, la prise en compte de l'orientation de la source dans l'espace est

nécessaire. Pour définir une orientation, trois angles habituels d'Euler sont introduits. Dans la convention $z-x-z$, en utilisant les angles d'Euler, nous pouvons définir une matrice de transposition $T(\alpha, \beta, \xi)$ qui permet le passage du référentiel local au référentiel de la particule, voir Figure 4.23.

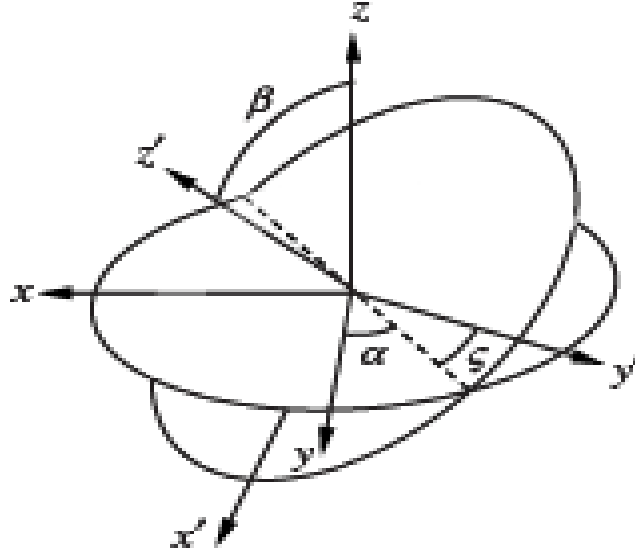


Figure 4.23 : Les trois rotations d'Euler (α, β, ξ) dans la convention $z-x-z$ où, le repère locale est désigné par (x', y', z') et le repère de la particule par (x, y, z) .

$$\vec{T}(\alpha, \beta, \xi) = \begin{pmatrix} -\sin \beta \sin \xi + \cos \alpha \cos \beta \cos \xi & -\sin \beta \cos \xi - \cos \alpha \cos \beta \sin \xi & \sin \alpha \cos \beta \\ \cos \beta \sin \xi + \cos \alpha \sin \beta \cos \xi & \cos \beta \cos \xi - \cos \alpha \sin \beta \sin \xi & \sin \alpha \sin \beta \\ -\sin \alpha \cos \xi & \sin \alpha \sin \xi & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (4.66)$$

A cause de la symétrie axiale d'un cylindre, la définition et le choix de l'angle ξ est arbitraire. Par conséquent, on peut poser $\xi = 0$. Le passage aux éléments du tenseur dans le référentiel de la particule comme transformés des éléments du tenseur dans le référentiel local par les trois rotations d'Euler définies par les trois angles (α, β, ξ) est réalisée selon la règle suivante :

$$\chi_{eff,ijk}^{(2)} = \sum_{l,m,n} T^{il}(\alpha, \beta, \xi) T^{jm}(\alpha, \beta, \xi) T^{kn}(\alpha, \beta, \xi) \chi_{local,lmn}^{(2)} \quad (4.67)$$

En dépit du fait que pour une surface isotrope sans symétrie plan miroir, où seulement quatre éléments indépendants du tenseur de susceptibilité non linéaire de surface existent, le passage au référentiel de la particule révèle que le tenseur de susceptibilité effective non

linéaire possède 18 éléments indépendants et non nuls. Quand la symétrie de Kleinman est valide et $\gamma = 0$, on montre que le nombre d'éléments du tenseur de susceptibilité effective pour la SHG se réduit de 18 à 9 éléments.

Il a été montré que le terme γ peut être représenté par une susceptibilité optique non linéaire de surface équivalente avec les composantes non nulles $(\chi_{s,\gamma}^{(2)})_{\perp\perp\perp} = (\chi_{s,\gamma}^{(2)})_{\perp\perp\parallel} = \gamma$ [143,174]. Ainsi, en évaluant tout le facteur de forme non linéaire $\vec{p} = \vec{p}_s + \vec{p}_b$ (équation (4.58)), on doit seulement calculer \vec{p}_s et faire alors les changements $\chi_{s,\perp\perp\perp}^{(2)} \rightarrow \chi_{s,\perp\perp\perp}^{(2)} + \gamma$ et $\chi_{s,\perp\perp\parallel}^{(2)} \rightarrow \chi_{s,\perp\perp\parallel}^{(2)} + \gamma$ afin de tenir compte du terme de volume. Par conséquent, le terme nonlocal de volume contribue seulement à neuf éléments du tenseur de susceptibilité effective non linéaire de surface.

Le facteur de forme non linéaire de surface pour un cylindre possédant de matériau centrosymétrique, donné par l'équation (4.58), reste valable pour la réponse non linéaire d'une surface de symétrie quelconque. Notons enfin que le facteur de forme non linéaire dans le cas centrosymétrique dépend également de $\sin(Q_3 \Lambda a)$ par l'intermédiaire des équations (4.60), (4.62) et (4.63). Cette dépendance souligne l'effet de la longueur finie du cylindre sur sa réponse optique non linéaire.

4.4.3.5.3 La Diffusion SHG en transmission

Dans le cas de la diffusion SHG dans la configuration en transmission $f = 1$ et $\vec{p}_b = \vec{p}_s^{base} = \vec{0}$ puisque $\vec{q} = \vec{0}$ comme le montre les équations (4.60) et (4.62). La contribution restante est donc $\vec{p}_s^{latérale}$. Ainsi, lors d'une diffusion en transmission, le rayonnement SHG résulte de la partie incurvée du cylindre. L'ensemble des susceptibilités correspondant aux deux bases du cylindre ne contribue pas à cette diffusion puis que $q_3 = 0$ d'après l'équation (4.62) et, dans ce cas, les éléments du tenseur de susceptibilité non linéaire de surfaces sont donnés par les relations (4.65-a). Ces éléments sont exprimés dans le référentiel des coordonnées cylindriques locales de la surface. Pour passer du référentiel locale cylindrique au référentiel de la particule, il faut définir une matrice de transposition $\vec{T}(\alpha', \beta', \xi')$ telle que :

$$\chi_{eff,ijk}^{(2)} = \sum_{l,m,n} T^{il}(\alpha', \beta', \xi') \Gamma^{jm}(\alpha', \beta', \xi') \Gamma^{kn}(\alpha', \beta', \xi') \chi_{local,lmn}^{(2)} \quad (4.68)$$

4.4.3.6 Calcul du champ et de l'intensité SHG

Le champ SHG ($\vec{E}^{(2\omega)}$) est obtenu selon l'équation (4.52), où \vec{p} est donné par l'équation (4.58). L'intensité SHG peut alors être calculée en utilisant l'équation [4,35]:

$$I_2 = [r^2 \varepsilon_0 c / n^{air}(2\omega)] |\vec{E}^{(2\omega)}(\vec{r})|^2 \quad (4.69)$$

Dans le cas de la détection à travers un analyseur qui laisse passer l'état de polarisation \hat{n} , cette intensité est donnée par :

$$I_2 = [r^2 \varepsilon_0 c / n^{air}(2\omega)] \hat{n}^* \cdot \vec{E}^{(2\omega)}(\vec{r})^2 \quad (4.70)$$

Une autre quantité importante est l'intensité SHG dans un élément d'angle solide donnée par :

$$I_2 = \int_{\Omega} \frac{dI_2}{d\Omega} d\Omega \quad (4.71)$$

où α et β sont les angles d'Euler définis dans la relation (4.66) et dI_2 , dans ce cas, est donnée par l'équation (4.70). Enfin, on utilise également la quantité $\langle I_2 \rangle$ pour décrire les diagrammes de rayonnement SHG d'une assemblée de nanoparticules aléatoirement orientés dans une solution, où le symbole $\langle \rangle$ désigne la moyenne faite sur les orientations équiprobables prises par la nanoparticule. Enfin, pour calculer ces quantités, il est impératif d'exprimer le vecteur facteur de forme non linéaire dans le référentiel du laboratoire.

4.4.3.7 Intensité SHG résolue en polarisation en transmission

On commence par analyser et interpréter les résultats des mesures SHG résolues en polarisation dans la configuration expérimentale en transmission.

La Figure 4.24 représente les graphes polaires de l'intensité SHG du réseau hexagonal de nanocylindres d'or de 80 nm de diamètre en fonction de l'angle de polarisation du champ incident, pour deux états de polarisation orthogonaux du champ harmonique.

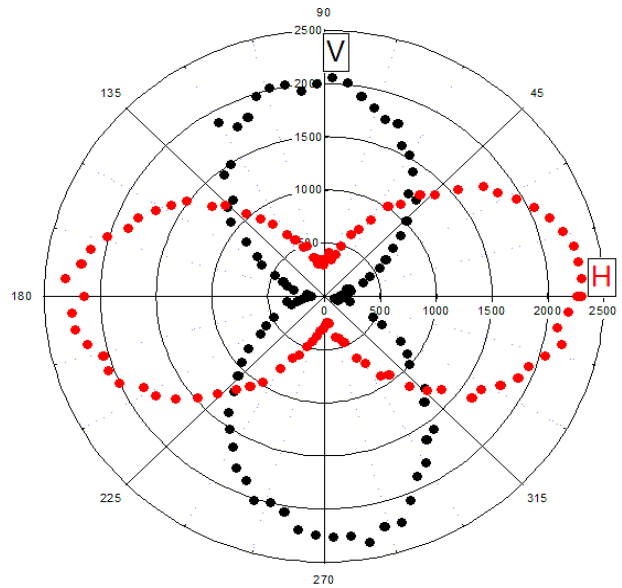


Figure 4.24 : Graphe polaire de l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation du champ incident pour un réseau hexagonal de nanocylindres d'or de 80 nm de diamètre : en noir, l'intensité SHG polarisée verticalement (V , le long de l'axe X) et en rouge, l'intensité SHG polarisée horizontalement (H , le long de l'axe Y).

Ces diagrammes de rayonnement SHG présentent une géométrie à deux lobes. Les deux diagrammes sont identiques et font un angle de 90° entre eux. La réponse SHG est donc dipolaire électrique. La légère différence entre les maxima de l'intensité SHG peut être attribuée à un faible désalignement de la géométrie expérimentale en transmission. On remarque également que les signaux SHG polarisés horizontalement et verticalement ne s'annulent pas complètement pour $\psi = 0^\circ$ et $\psi = 90^\circ$. Cette intensité SHG résiduelle résulte de la nature tensorielle de la non linéarité dans le plan des nanocylindres. En effet, une excitation fondamentale le long de l'axe Y peut engendrer une réponse le long de l'axe X et vice versa. Un faible désalignement de la géométrie en transmission, comme dans le cas des maxima SHG, peut expliquer aussi la légère différence entre les deux minima SHG.

Comme on l'a déjà signalé dans le paragraphe 4.2.2, en se basant sur des considérations physiques, l'origine du signal SHG observé est due à une brisure de la centrosymétrie au niveau de la surface des nanocylindres. Cette brisure est le résultat de la déviation de la forme centrosymétrique (cylindrique) parfaite introduite par des défauts nanométriques ou des états de piégeage électroniques. Cette déformation, déjà mise en évidence dans les mesures d'optique linéaire, provoque une asymétrie au niveau de la surface latérale et des surfaces des deux bases des nanocylindres et par conséquent, induit un dipôle non linéaire dans chaque nanocylindre. Dans le cas de géométrie suivant l'axe optique (en

transmission), ce dipôle est la projection du dipôle vrai dans le plan du substrat (le plan XY) correspondant à une asymétrie au niveau de la surface latérale des nanocylindres. La réponse SHG est donc locale.

A première vue, il y a aucune raison qui impose une orientation nette et identique pour tous les dipôles induits au niveau des surfaces des nanocylindres. En effet, pour déterminer la nature de la réponse SHG du réseau, nous avons calculé et représenté l'intensité SHG totale ($I_{SHG}^T = I_{SHG}^H + I_{SHG}^V$) qui est égale à la somme des intensités SHG horizontale et verticale de la Figure 4.24. La Figure 4.25 montre clairement que la réponse SHG totale est indépendante de la polarisation fondamentale incidente ce qui prouve et indique la nature incohérente de la réponse SHG. Dans ce cas, les dipôles non linéaires participant au processus SHG forment ensemble une source incohérente d'une onde harmonique. Les phases de chacune des ondes élémentaires produites par les dipôles non linéaires sont aléatoires, en d'autres termes, il n'existe aucune relation de phase déterminée entre les ondes élémentaires. En effet, si la réponse de tous les nanocylindres illuminés était purement cohérente, on observerait un dipôle non linéaire avec une orientation bien définie, résultant de la superposition cohérente des dipôles non linéaires élémentaires associés à chacun des nanocylindre. Les mesures résolues en polarisation de l'intensité SHG permettraient alors de déterminer son orientation. Ce n'est clairement pas le cas ici, indiquant que l'intensité SHG mesurée est incohérente. L'incohérence de la réponse SHG signifie aussi que l'orientation des défauts varie d'un nanocylindre à une autre.

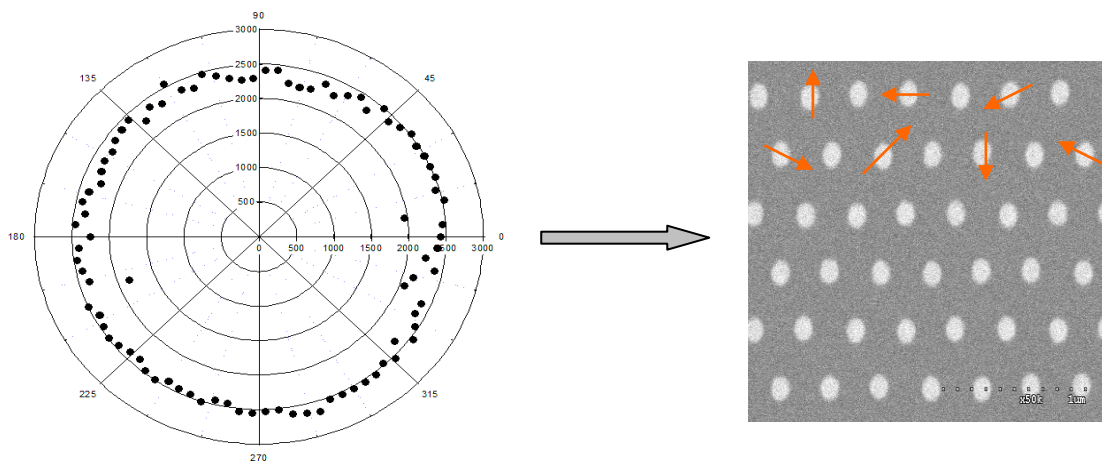


Figure 4.25 : Somme des intensités SHG polarisées horizontalement et verticalement pour le réseau hexagonal de nanocylindre d'or de 80 nm de diamètre et représentation schématique du principe de l'incohérence de la réponse SHG.

Ces résultats soulignent la nature incohérente dominante de la réponse SHG du réseau hexagonal de nanocylindres de 80 nm de diamètre. Il est néanmoins important de souligner, qu'en principe, il est possible de considérer une contribution cohérente en plus de la réponse SHG incohérente observée. Cependant dans ce cas, l'approximation de l'onde plane doit être abandonnée. Il faut considérer que l'excitation ou la collection ou toutes les deux se font suivant un ensemble de vecteurs d'onde qui ne sont pas suivant l'axe optique, résultant de l'ouverture numérique NA finie des objectifs de microscope. En effet, les diagrammes de rayonnement observés sont conformes à la symétrie cylindrique du dispositif expérimental. Dans ce cas, l'origine de cette contribution cohérente est celle du dipôle électrique non linéaire hors plan résultant de l'asymétrie des deux bases des nanocylindres. Si cette contribution ne peut pas être entièrement éliminée, on s'attend encore à ce qu'elle soit plutôt petit considérant l'ouverture numérique NA faible des objectifs du microscope utilisés dans nos expériences. En plus, les résultats expérimentaux que nous avons présentés sont en accord parfait avec ceux rapportés précédemment sur les réseaux de nanoparticules métalliques et également avec ceux rapportés sur l'origine de la réponse SHG des nanoparticules métalliques sphériques dispersées dans les solutions liquides [88,146]. La différence principale entre les deux cas est dans l'arrangement spatial des nanoparticules. En effet, dans le cas des réseaux, les nanoparticules sont réparties dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau fondamental et la collection du rayonnement SHG se fait en transmission suivant l'axe optique. Dans les solutions liquides, les nanoparticules métalliques sont orientées aléatoirement dans un volume, tandis que dans nos expériences, les nanoparticules métalliques sont orientés parallèlement les unes aux autres, mais les défauts sont aléatoirement orientés dans le plan parallèle à la surface du substrat. La SHG résolue en polarisation dans la géométrie en transmission est ainsi un outil idéal pour caractériser la qualité (en termes de défauts) des réseaux de nanoparticules métalliques centrosymétriques.

Les expériences SHG résolues en polarisation ont été également réalisées sur le réseau hexagonal de nanocylindres d'or de 120 nm de diamètre. La Figure 4.26 représente les graphes polaires de l'intensité SHG de ce réseau en fonction de l'angle de polarisation du champ incident pour deux états de polarisation orthogonaux du champ harmonique.

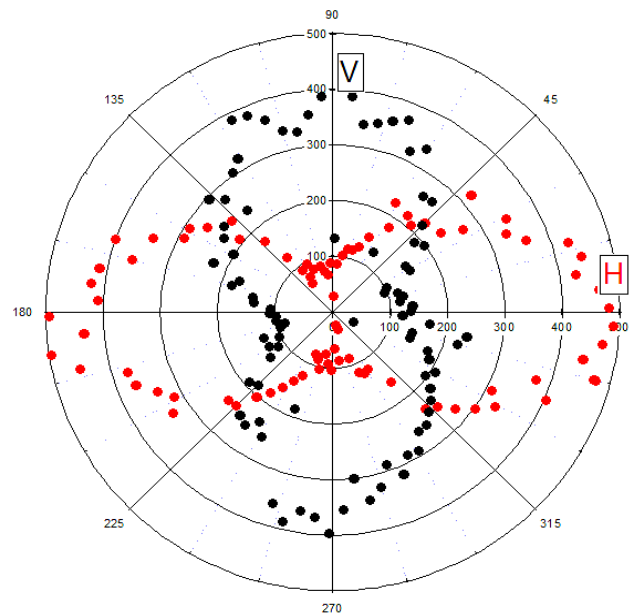


Figure 4.26 : *Graphe polaire de l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation du champ incident pour un réseau hexagonal de nanocylindres d'or de 120 nm de diamètre : en noir, l'intensité SHG polarisée verticalement (V, le long de l'axe X) et en rouge, l'intensité SHG polarisée horizontalement (H, le long de l'axe Y).*

Les résultats sont identiques à ceux obtenus pour le réseau de nanocylindres de 80 nm de diamètre. Des diagrammes de structure à deux lobes sont obtenus pour les intensités diffusées pour les deux états de polarisation horizontale et verticale en fonction de l'angle de polarisation incidente fondamentale. La réponse SHG est dipolaire. Les deux diagrammes sont identiques faisant un angle de 90° l'un par rapport à l'autre, indiquant encore que l'intensité SHG collectée ne dépend pas de l'angle de polarisation incidente. En effet, la somme totale des intensités SHG horizontale et verticale de la Figure 4.27 indique clairement que la réponse SHG de ce réseau est de nature incohérente. En particulier, on n'observe aucun effet de taille dans ces diagrammes bien que des effets retardés, contribution volumique non locale, devraient être clairement observés avec de telles dimensions des particules. En fait, avec la configuration géométrique en transmission, le dispositif expérimental est incapable de détecter des contributions au delà de l'approximation dipolaire électrique. En effet, on a montré [78] que pour les particules de structure cristalline centrosymétrique avec une forme centrosymétrique comme les sphères ou les cylindres, la contribution retardée de l'intensité SHG disparaît dans la direction de diffusion dans la géométrie en transmission. Par conséquent, on observe deux diagrammes polaires semblables pour les réseaux de nanocylindres de 80 et 120 nm de diamètre.

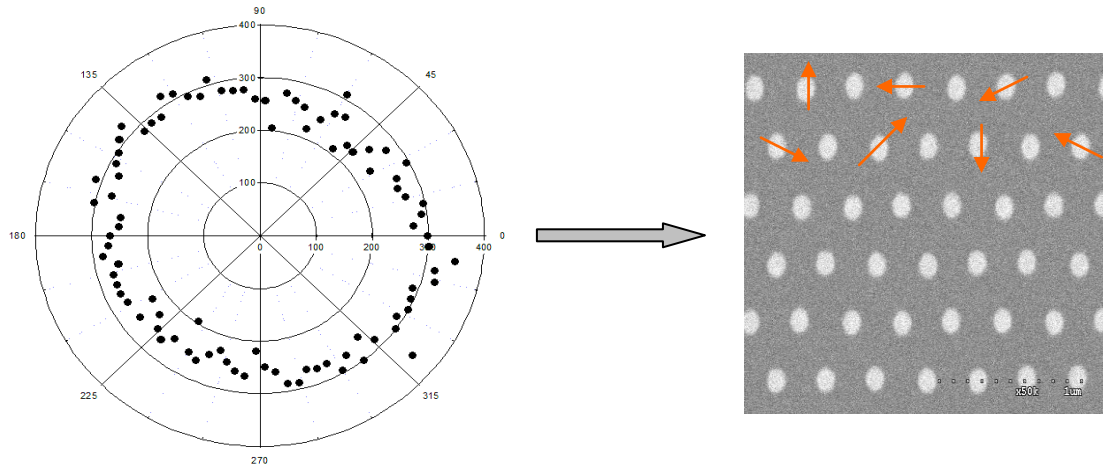


Figure 4.27 : Somme des intensités SHG polarisées horizontalement et verticalement pour le réseau hexagonal de nanocylindre d'or de 120 nm de diamètre et représentation schématique du principe de l'incohérence de la réponse SHG.

Pour ajuster nos données expérimentales, nous devons calculer l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation du champ incident. Ce calcul est basé sur le modèle de la diffusion non linéaire du second ordre dans la cadre de l'approximation RGD, que nous avons introduit. Remarquons tout d'abord, que ce modèle rend compte des phénomènes observés. En particulier, dans le cas des milieux centrosymétriques et pour une géométrie de diffusion en transmission, le rayonnement SHG résulte de la surface incurvée (latérale) du cylindre et les deux bases du cylindre ne contribuent pas à cette diffusion. La réponse non linéaire du second ordre, dans ce cas, est le résultat d'une contribution dipolaire et locale de surface. Ensuite, signalons que nous avons associé à chaque nanocylindre un tenseur de susceptibilité effective différent. Ce qui est une conséquence logique de l'incohérence de la réponse SHG. En effet, l'orientation des défauts de surfaces varie d'une nanocylindre à un autre et, par conséquent, les dipôles non linéaires induits aussi.

Le vecteur facteur de forme non linéaire, qui est proportionnel au dipôle non linéaire, se réduit au terme $\vec{p}_s^{latérale}$ (voir les équations (4.63) et (4.64)), qu'on notera \vec{p}_s^L . Dans le référentiel du laboratoire, qui coïncide avec celui de la particule, ce terme s'écrit :

$$\vec{p}_s^L = \varepsilon_0 \vec{\chi}_{eff}^{(2)L} : \vec{e}\vec{e} \quad (4.72)$$

où $\vec{\chi}_{eff}^{(2)L}$ est le tenseur de susceptibilité effective non linéaire du second ordre de la particule.

Considérons une polarisation incidente linéaire décrite par le vecteur unitaire :

$$\hat{e} = \cos \psi \vec{i} + \sin \psi \vec{j} \quad (4.73)$$

Le vecteur facteur de forme non linéaire s'écrit alors :

$$\vec{p}_s^L = \varepsilon_0 \vec{\chi}_{eff}^{(2)L} : (\vec{i} \vec{i} \cos^2 \psi + (\vec{i} \vec{j} + \vec{j} \vec{i}) \sin \psi \cos \psi + \vec{j} \vec{j} \sin^2 \psi) \quad (4.74)$$

ou en termes de composantes :

$$p_{s,i}^L = \varepsilon_0 (\chi_{eff,ixx}^{(2)} \cos^2 \psi + 2\chi_{eff,ixy}^{(2)} \sin \psi \cos \psi + \chi_{eff,iyy}^{(2)} \sin^2 \psi) \quad (4.75)$$

où $i = x$ pour une polarisation du champ harmonique verticale et $i = y$ pour une polarisation horizontale.

Le champ électrique rayonné, à grande distance, à la fréquence harmonique est donné par l'équation (4.52). Pour une diffusion SHG en transmission, on a $\hat{r} = \vec{k}$, il s'ensuit que :

$$\vec{E}^{(2\omega)} = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \right) \frac{K^2 \exp(iK_1 r) V E_0^2}{r} \vec{p}_s^L \quad (4.76)$$

L'intensité SHG, donnée par l'équation (4.69), s'écrit alors :

$$I_2^i = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \frac{\varepsilon_0 c K^4 V^2 E_0^4}{n^{air}(2\omega)} |\vec{p}_s^L|^2 \quad (4.77)$$

En injectant l'expression de \vec{p}_s^L , donnée par l'expression (4.75), dans l'équation (4.77), on trouve :

$$I_2^i = (a^i \cos^2 \psi + 2b^i \sin \psi \cos \psi + c^i \sin^2 \psi)^2 \quad (4.78)$$

où $C = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \frac{\varepsilon_0^3 c K^4 V^2 E_0^4}{n^{air}(2\omega)}$, $a^i = \sqrt{C} \chi_{eff,ixx}^{(2)L}$, $b^i = \sqrt{C} \chi_{eff,ixy}^{(2)L}$ et $c^i = \sqrt{C} \chi_{eff,iyy}^{(2)}$. En développant

l'expression (4.78), l'intensité SHG peut s'exprimer aussi comme suit :

$$I_2^i = d_1^i \cos^4 \psi + d_2^i \sin^4 \psi + d_3^i \cos^2 \psi \sin^2 \psi + d_4^i \cos^3 \psi \sin \psi + d_5^i \cos \psi \sin^3 \psi \quad (4.79)$$

où nous avons introduit les coefficients d_j^i ($j = 1$ à 5), qui constituent des combinaisons des constantes C, a^i, b^i et c^i . Cette équation peut s'exprimer en termes de fonctions linéairement indépendantes $\{\cos(m\psi), \sin(m\psi)\}$ avec $m = 0, 2, 4$. Ainsi, d'une manière équivalente :

$$I_2^i = f_1^i + f_2^i \cos 2\psi + f_3^i \cos 4\psi + f_4^i \sin 2\psi + f_5^i \sin 4\psi \quad (4.80)$$

où les coefficients f_j^i sont des combinaisons des coefficients d_j^i . Pour $i = x$, on a l'intensité SHG polarisée verticalement et pour $i = y$, l'intensité SHG polarisée horizontalement.

Dans le cas d'une sphère centrosymétrique, la puissance SHG rayonnée est donnée par [114]:

$$I_2^i = f_1^i + f_2^i \cos 2\psi + f_3^i \cos 4\psi \quad (4.81)$$

En comparant les équations (4.80) et (4.81), les dépendances fonctionnelles en $\sin 2\psi$ et $\sin 4\psi$ de l'intensité SHG rayonnée par un cylindre dans l'équation (4.80) peuvent être considérées comme des termes liés à l'anisotropie de forme.

Les N nanocylindres du réseau équivalent à N sources incohérentes. Ainsi, l'intensité SHG totale générée par le réseau est la somme des intensités associées à chaque nanocylindre, données par l'équation (4.80). Par conséquent, l'intensité SHG totale est donnée par :

$$I_{2,p}^i = \sum_{p=1}^N I_{2,p}^i = g_1^i + g_2^i \cos 2\psi + g_3^i \cos 4\psi + g_4^i \sin 2\psi + g_5^i \sin 4\psi \quad (4.82)$$

où $g_j^i = \sum_{p=1}^N f_{j,p}^i$ sont des coefficients. Notons que le dispositif expérimental possède une symétrie cylindrique. Cette symétrie est préservée dans la géométrie en transmission et il est possible d'échanger des coordonnées X et Y dans les différents éléments restants de tenseur. La Figure 4.28 représente les résultats de l'ajustement des données expérimentales des Figures 4.24 et 4.26 par l'équation (4.28). On remarque un bon accord entre les deux.

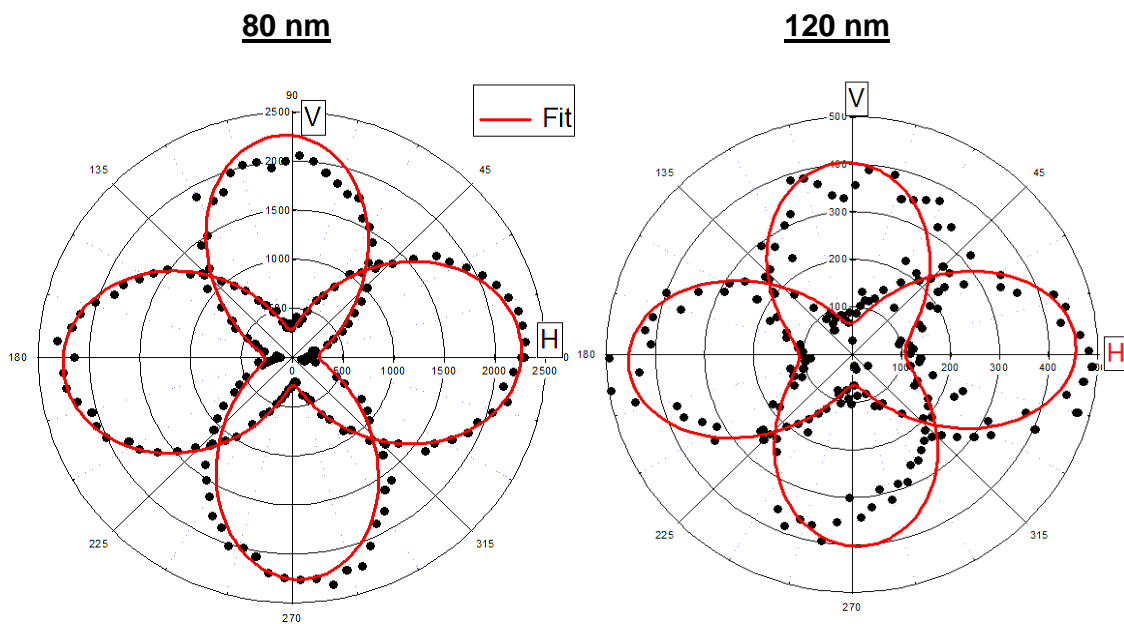


Figure 4.28 : Graphe polaire de l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation du champ incident pour les réseaux hexagonaux de nanocylindres d'or de 80 et 120 nm de diamètre : les points noirs représentent les intensités SHG polarisées verticalement (V) et horizontalement (H) et la courbe rouge continue l'ajustement théorique par l'équation (4.82).

Notons que, dans le calcul qu'on vient de faire, le terme correspondant à la contribution retardée γ est prit égale à zéro. Enfin, on a obtenu des résultats similaires avec les réseaux carré et aléatoire de 80 et 120 nm de diamètre.

4.4.3.8 Intensité SHG résolue en polarisation hors axe optique

Afin d'observer la contribution cohérente des non linéarités hors plan de la réponse SHG des réseaux de nanocylindres et la contribution non locale de volume due aux effets retardés, des mesures SHG résolues en polarisation, pour les réseaux hexagonaux de nanocylindres de 80 et 120 nm de diamètre, ont été réalisées en inclinant l'échantillon via une rotation de 5° autour de l'axe X . Les résultats sont rapportés sur la Figure 4.29. Dans cette configuration hors axe optique, il est maintenant possible de mettre en évidence, en plus de la contribution incohérente, les contributions cohérentes résultant de l'asymétrie des deux bases des nanocylindres et des effets retardés. Pour les nanocylindres de 80 nm de diamètre, on n'observe aucun changement par rapport à la configuration en transmission, indiquant que les contributions nouvellement permises ne jouent pas un rôle important. Elles sont négligeables. Par contre, pour les nanocylindres de 120 nm de diamètre, l'inclinaison faible de 5° par rapport à la direction de propagation est suffisante pour induire de grands changements dans les diagrammes polaires. Des structures à quatre lobes commencent à apparaître, indiquant que les contributions nouvellement permises dominent la contribution incohérente.

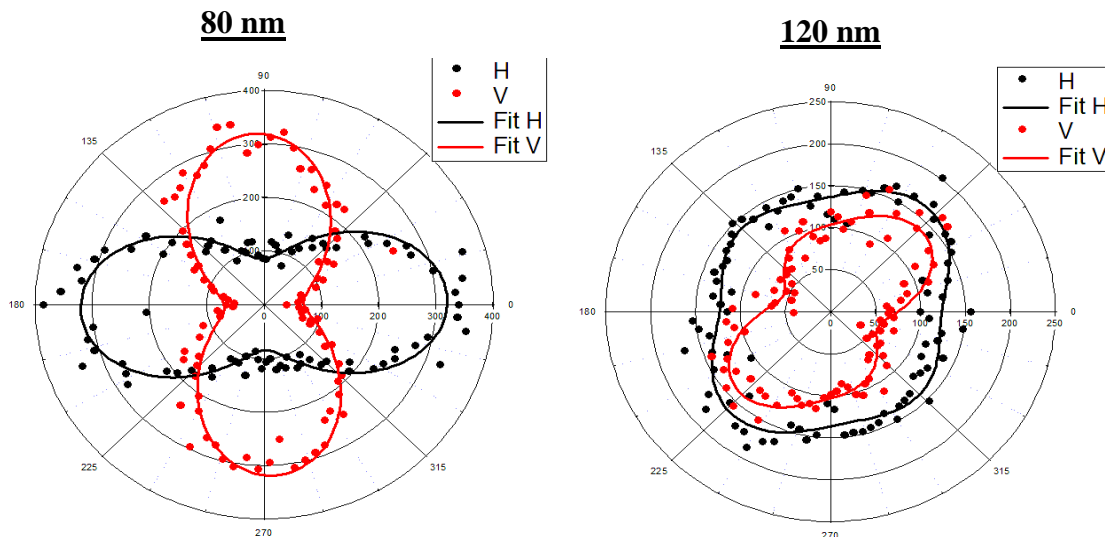


Figure 4.29 : Graphe polaire de l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation du champ incident pour les réseaux hexagonaux de nanocylindres d'or de 80 et 120 nm de diamètre : les points rouges représentent les intensités SHG polarisées verticalement (V), les points noirs les intensités SHG polarisés horizontalement (H) et les courbes continues en rouge et en noir l'ajustement théorique selon l'équation (4.87).

Ces résultats suggèrent que la réponse cohérente, résultant de la non linéarité hors plan (les surfaces des deux bases) et des effets retardés (résultant de l'accroissement de la taille des nanocylindres), peuvent rapidement dominer et masquer la réponse incohérente. En fait, puisque les échantillons ont été préparés de telle manière à avoir un volume constant pour tous les nanocylindres, la distance entre les deux bases est plus petite pour les nanocylindres de 120 nm de diamètre que pour les nanocylindres de 80 nm de diamètre. Ceci suggère que les effets retardés dominent la réponse cohérente. Des travaux en perspectives doivent évaluer le poids des différentes contributions, à savoir celle en dehors du plan due à l'asymétrie entre les deux bases, celles induites par les défauts et les effets retardés. Ce travail est fortement souhaité pour élucider avec plus de détails l'origine et la nature de la réponse SHG des réseaux de nanocylindres et, en général, les assemblées de nanoparticules centrosymétriques.

Examinons maintenant la dépendance en polarisation de l'intensité SHG totale. Dans ce cas de la diffusion hors axe, l'intensité SHG totale est la somme d'une intensité cohérente et d'une intensité incohérente. L'intensité incohérente, qui résulte de la partie incurvée du cylindre, a été déjà évaluée dans le paragraphe précédent et elle est donnée par l'équation (4.82). Dans le cas d'une réponse cohérente, une relation de phase non aléatoire existe entre les ondes élémentaires. Le champ total est la somme des champs émis par chaque source (dipôle non linéaire):

$$\vec{E}_T^{(2\omega)} = \sum_{i=1}^N E_i^{(2\omega)} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{K^2 \exp(iK_1 r) \mathcal{V} E_0^2}{r} \sum_{i=1}^N (\vec{p}_{s,i}^{base} + \vec{p}_{b,i}) \quad (4.83)$$

où les vecteurs facteurs de forme non linéaire \vec{p}_s^{base} et \vec{p}_b sont donnés par les équations (4.62) et (4.60). On a vu dans le paragraphe 4.4.5.5 que le terme γ , associé au dipôle \vec{p}_b , peut être représenté par une susceptibilité optique non linéaire de surface équivalente et, par conséquent, peut être inséré dans l'expression de \vec{p}_s^{base} . En introduisant le tenseur de susceptibilité effective non linéaire correspondant, le vecteur facteur de forme non linéaire peut s'écrire :

$$\vec{p} = \vec{p}_s^{base} + \vec{p}_b = \epsilon_0 \tilde{\chi}_{eff}^{(2)sb} : \vec{e} \vec{e} \quad (4.84)$$

En utilisant l'expression (4.73), l'équation (4.84) devient :

$$p_i = \epsilon_0 \left(\chi_{eff,ixx}^{(2)sb} \cos^2 \psi + 2\chi_{eff,ixy}^{(2)sb} \sin \psi \cos \psi + \chi_{eff,iyy}^{(2)sb} \sin^2 \psi \right) \quad (4.85)$$

En utilisant les équations (4.69) et (4.85), l'intensité SHG s'écrit finalement sous la forme :

$$I_2^i = \left(d_1^i \cos^2 \psi + 2d_2^i \sin \psi \cos \psi + d_3^i \right)^2 \quad (4.86)$$

ou encore, par linéarisation, sous une forme identique à celle de l'expression (4.82):

$$I_2^i = g_1^i + g_2^i \cos 2\psi + g_3^i \cos 4\psi + g_4^i \sin 2\psi + g_5^i \sin 4\psi \quad (4.87)$$

où on a introduit les coefficients d_j^i et g_j^i d'une manière analogue au développement précédent pour la contribution incohérente. Pour $i = x$, on a l'intensité SHG polarisée verticalement et pour $i = y$, l'intensité SHG polarisée horizontalement. L'intensité totale est donc la somme de l'intensité cohérente (équation 4.87) et de l'intensité incohérente (4.82), ce qui donne toujours une expression de la même forme :

$$I_2^i = A_1^i + A_2^i \cos 2\psi + A_3^i \cos 4\psi + A_4^i \sin 2\psi + A_5^i \sin 4\psi \quad (4.88)$$

Notons que, dans le calcul qu'on vient de faire, le terme correspondant à la contribution retardée γ est prit égale à zéro pour les nanocylindres de 80 nm de diamètre.

Les résultats de l'ajustement sont donnés sur la Figure 4.29. On remarque un bon accord avec les données expérimentales.

Il semble donc que la dépendance de l'intensité SHG en polarisation donnée par l'équation (4.88) soit générale et s'applique à tous les cas de figure. La différence réside uniquement dans la valeur des coefficients. Ces derniers dépendent la forme et la taille des nanoparticules, ainsi que des angles de diffusion et des états de polarisation des faisceaux incident et harmonique. Ainsi, dans ce modèle, seuls six éléments sont nécessaires pour décrire le problème, trois pour chaque polarisation. Les trois éléments du tenseur de susceptibilité sont supposés avoir la même phase et la même dépendance de la configuration avec la polarisation de sortie (SHG) indiquée par l'indice i dans les équations (4.82) et (4.87). En particulier, dans l'approximation d'onde plane, les éléments impliquant l'axe Z ne sont ni excités ni détectés. Néanmoins, le modèle utilisé ne nous renseigne pas sur le poids de chaque contribution et ne prend pas en considération les interactions entre les nanocylindres et particulièrement ceux dont le diamètre est de 120 nm et dont le réseau est aléatoire. Il ne tient pas en compte aussi du fait que l'angle d'inclinaison brise la symétrie cylindrique du dispositif expérimental le long de la direction de propagation du faisceau fondamentale, les deux directions opposées le long de l'axe Y n'étant plus équivalente par exemple.

Notons que notre but n'est pas la détermination des valeur des coefficients. Enfin, on a obtenu des résultats similaires avec les réseaux carré et aléatoire de 80 et 120 nm de diamètre.

4.4.3.9 Effet de l'organisation sur la réponse SHG résolue en polarisation

La Figure 4.30 représente l'intensité SHG des réseaux carré, hexagonal et aléatoire de nanocylindres métalliques d'or de 80 nm de diamètre en fonction de l'angle de polarisation du champ incident, pour deux états de polarisation orthogonaux du champ harmonique. Ces

mesures sont obtenues dans la configuration expérimentale en transmission. Les diagrammes polaires des réseaux hexagonal et aléatoire présentent la même structure que les diagrammes polaires mesurés pour le réseau hexagonal. On observe clairement deux diagrammes de structure à deux lobes, ce qui indique que la réponse est dipolaire. Ces deux diagrammes sont perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Les petites différences entre les deux diagrammes polaires orthogonaux sont attribuées à un faible désalignement par rapport à l'axe optique. L'intensité SHG totale, établie par l'addition des intensités SHG polarisées verticalement et horizontalement, est constante et indépendante de l'angle de la polarisation fondamentale. Ce fait prouve clairement que l'intensité SHG est incohérente. Comme on l'a déjà expliqué, l'origine de la réponse SHG résulte de la brisure de la centrosymétrie au niveau de la surface latérale de chaque nanocylindre due à des défauts de surface. La réponse SHG est, dans ce cas, locale.

Toutes les intensités SHG expérimentales ont été ajustées en utilisant l'équation (4.82) et les résultats sont reportés sur la Figure 4.30. Remarquons qu'on a un bon accord avec l'expérience. Pour les réseaux de nanocylindres de 80 nm de diamètre, les termes croisés (XY et YX) peuvent être négligeables.

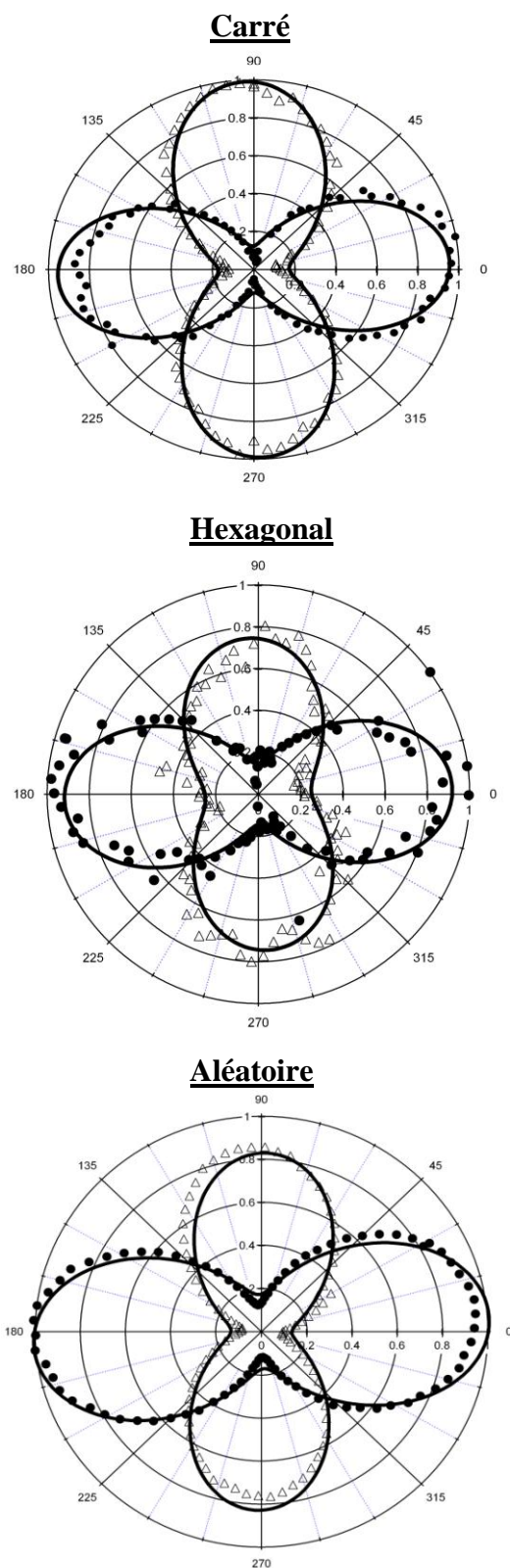


Figure 4.30 : Graphe polaire de l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation du champ incident pour les réseaux carré, hexagonal et aléatoire de nanocylindres d'or de 80 nm de diamètre : les points sous forme de triangles représentent les intensités SHG polarisées verticalement (V), les points sous forme de cercles les intensités SHG polarisés horizontalement (H) et les courbes continues l'ajustement théorique selon l'équation (4.82).

Ces résultats indiquent clairement l'absence de l'influence de l'organisation spatiale des nanocylindres dans le plan du substrat sur l'intensité SHG. Ce qui est prévisible, puisque la réponse SHG est de nature incohérente. Un facteur clé dans l'étude de l'influence de l'organisation sur l'intensité SHG est la densité surfacique des nanocylindres dans la section transverse du faisceau. En effet, on sait que le réseau aléatoire n'a pas la même densité surfacique de nanocylindres que les réseaux carré et hexagonal. Néanmoins cette différence est plutôt petite et n'est pas accessible à la sensibilité du dispositif expérimental utilisé dans nos expériences. Ces résultats prouvent également qu'il n'y a aucune signature des interactions possibles entre les nanocylindres voisins de 80 nm de diamètre, leur distance bord-à-bord étant deux fois plus grande que leur diamètre.

Notons qu'on a obtenu des résultats similaires avec les réseaux carré, hexagonal et aléatoire de 120 nm de diamètre. Les mesures SHG résolues en polarisation pour les réseaux de nanocylindres de 160 nm de diamètre n'ont pas été présentées dans ce travail car, durant leur longue exposition au faisceau incident, ces échantillons ont été endommagés du fait que leur RPS est résonante avec la longueur d'onde fondamentale.

4.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons exposé, analysé et interprété les résultats des différentes mesures optiques linéaires et non linéaires effectuées sur les réseaux de nanocylindres métalliques d'or de différentes tailles et arrangements géométriques.

Les images SEM nous ont permis d'accéder aux caractéristiques morphologiques des réseaux comme la densité, la taille, la forme et l'arrangement géométriques. Ainsi, on a pu observer et confirmer que les nanocylindres ont des bases circulaires, qu'ils sont identiques et réparties régulièrement sur un réseau de périodicité bien définie.

Les spectres d'extinction pour des intensités transmises polarisées orthogonalement ont démontré l'influence des interactions en champs proche et radiatives sur les caractéristiques de la résonance de plasmon de surface à travers la taille des nanocylindres et leurs arrangements géométriques. Ces spectres ont aussi mis en évidence, par l'intermédiaire d'un léger décalage en longueur d'onde entre les spectres d'extinction pour les deux polarisations orthogonales, la non circularité de la base des nanocylindres. Cette déformation engendre une déviation de la forme cylindrique centrosymétrique parfaite. Elle est due à des défauts sur les surfaces des nanocylindres lors de l'élaboration par lithographie électronique des réseaux de nanocylindres.

Les données expérimentales des mesures SHG-scan ont été exploitées pour accéder aux caractéristiques générales des faisceaux gaussiens fondamental et harmonique. Ainsi, les ajustements des données expérimentales avec un calcul théorique, basé sur la génération de second harmonique par les faisceaux gaussiens, nous ont permis de déterminer la valeur du waist et les dimensions transversales du faisceau ainsi que le nombre de nanocylindres contenu dans une section transverse du faisceau. Ces résultats montrent que la section transverse du faisceau est circulaire et que, à une position z donnée, l'intensité SHG et le nombre de nanocylindre contenue dans une section transverse du faisceau fondamentale sont inversement proportionnels et leur produit est une constante.

Pour déterminer l'origine et la nature de la réponse non linéaire du second ordre, des mesures d'intensité SHG résolues en polarisation des réseaux de nanocylindres métalliques d'or ont été effectuées. Les mesures sur le réseau hexagonal de nanocylindres de 80 et 120 nm de diamètre ont montré que l'intensité SHG mesurée en transmission, est dipolaire, locale et incohérente, résultant des défauts intrinsèques sur la surface latérale des nanocylindres et pas de l'asymétrie entre les surfaces des deux bases. Cette conclusion suppose cependant la validité de l'approximation d'onde plane, l'ouverture numérique NA des objectifs de microscope utilisés étant plutôt petite. Cette configuration est donc une méthode simple pour évaluer la qualité de la centrosymétrie des nanoparticules métalliques déposées sur le substrat. En outre, les expériences hors axe optique ont mis en évidence les contributions cohérentes à la réponse SHG interdites dans la configuration en transmission. Les nouvelles contributions peuvent résulter de l'asymétrie des surfaces des deux bases des nanocylindres et des contributions retardées. La première contribution est locale de caractère dipolaire et la seconde est non locale de caractère quadripolaire. La contribution due aux effets retardés domine nettement la contribution incohérente et la contribution cohérente due à l'asymétrie des surfaces des deux bases. En effet, une comparaison entre les intensités SHG des réseaux de 80 et 120 nm de diamètre et prouve qu'une faible inclinaison de 5° est suffisante pour masquer la réponse SHG incohérente. Des mesures SHG résolues en polarisation en transmission ont été effectuées pour des trois différents réseaux de nanocylindres de même diamètre. Ces résultats montrent que la réponse SHG des différents réseaux est incohérente et indépendante de l'arrangement spatial des nanocylindres sur le substrat. Tous ces résultats ont été analysés et les données expérimentales ajustées sur la base du modèle de la diffusion non linéaire de la lumière dans le cadre de l'approximation RGD. La technique SHG peut donc être utilisée comme un outil complémentaire à la spectroscopie d'absorption UV-visible et à la

microscopie électronique à balayage, pour la caractérisation morphologique des réseaux de nanocylindres d'or.

Conclusion générale et perspectives

Le but de ce travail était l'étude des propriétés optiques linéaires et non linéaires des réseaux de nanocylindres métalliques d'or. Ces réseaux ont été élaborés par la technique de la lithographie électronique (EBL). Notre travail a eu un double objectif : d'une part, l'étude de l'influence de la taille, de la polarisation du champ incident, de l'organisation des nanocylindres et de leurs interactions mutuelles sur les caractéristiques de leur résonance de plasmon de surface et d'autre part, l'étude de l'origine et de la nature de la réponse de second harmonique dans ces nanostructures. Pour atteindre ces objectifs, nous avons réalisé une batterie d'expériences de caractérisation morphologique et optique. Pour l'étude de la morphologie de nos échantillons, nous avons fait appel à la microscopie électronique à balayage (SEM). Pour l'étude des propriétés optiques linéaires, nous avons utilisé la spectroscopie UV-visible. Pour l'étude des propriétés optiques non linéaires, nous avons fait appel à la technique de la génération de second harmonique (SHG). Nous avons réalisé trois types de mesures SHG différentes mais complémentaires : des mesures de monochromaticité, des mesures SHG-scan et des mesures SHG résolues en polarisation. D'un point de vue théorique, par la nécessité d'analyser, d'interpréter et d'ajuster nos résultats expérimentaux, nous avons utilisé et adapté des modèles théoriques simples. Pour modéliser la réponse optique linéaire des réseaux de nanocylindres, nous avons utilisé le calcul de la section efficace d'extinction d'une particule ellipsoïdale dans l'approximation quasi-statique et l'approximation du dipôle discret. Pour modéliser les mesures SHG-scan, nous avons utilisé le modèle de la génération de la deuxième harmonique par les faisceaux gaussiens. Pour modéliser la réponse SHG des réseaux de nanocylindres, nous avons fait appel au modèle de la diffusion non linéaire du second ordre de la lumière par une nanoparticule cylindrique de taille finie et d'orientation arbitraire dans le cadre de l'approximation de Rayleigh-Gans-Debye (RGD).

Les images SEM ont clairement montré que chaque nanocylindre possède une base de forme circulaire, de surface identique pour tous les nanocylindres de même diamètre. On remarque aussi que, dans le cas des réseaux carré et hexagonal, la distance inter-particule (distance surface – surface entre deux nanocylindres voisins) est identique.

L'effet de l'arrangement géométrique se manifeste uniquement dans les réseaux aléatoires. En effet, on a observé un décalage vers le rouge, une diminution de l'intensité maximale et un élargissement de la bande RPS. Ces résultats nous ont suggéré que la distance inter-particule moyenne dans ce cas permet des interactions entre particule de type champ proche. On a conclu également, avec une bonne approximation, que les interactions entre les nanocylindres sont négligeables dans les réseaux carrés et hexagonaux de 80 et 120 nm.

L'augmentation de la taille des nanocylindres, à travers l'accroissement de leur diamètre de base de 80 à 120 nanomètres, induit un décalage de la bande RPS vers le rouge. Cette évolution de la fréquence RPS en fonction du diamètre de base des nanocylindre est quasi-linéaire. Il s'explique par la réduction du facteur de forme associé la composante du champ électrique polarisé parallèlement au diamètre du cylindre (dans la surface du substrat). Cette augmentation de taille entraîne également une diminution de la largeur de la bande RPS et une augmentation de son intensité maximale. Ces phénomènes sont dus au couplage à long portée (radiatif) entre les nanocylindres. Par contre, c'est l'effet inverse qui se produit pour les grands diamètres (160 nm). Ceci s'explique par une perte d'énergie via l'amortissement radiatif.

Un léger décalage en longueur d'onde entre les spectres d'extinction des intensités transmises polarisées orthogonalement nous a amené à déduire que la base des nanocylindres n'était pas parfaitement circulaire. Cette faible déformation a été créée lors de la fabrication des réseaux de nanocylindres par lithographie électronique.

Les spectres de monochromaticité ont montré qu'un signal SHG, émis par les réseaux de nanocylindres, pouvait être observé le long de la direction de propagation du faisceau incident (en transmission). Par une analyse physique, on a déduit que ce signal est rayonné par le dipôle non linéaire orienté dans le plan de substrat. Ce dernier est induit par une non linéarité associée à des défauts sur la surface latérale des nanocylindres. Ces défauts peuvent être une déviation de la forme centrosymétrique cylindrique parfaite ou des états électroniques de surface dus aux impuretés ou à d'autres défauts de structure.

Les mesures SHG-scan en transmission nous ont permis d'accéder à la valeur du col du faisceau fondamentale ainsi qu'à ses dimensions transversales. On a pu ainsi montrer que la section transverse du faisceau est bien circulaire. La connaissance de la valeur du waist nous a permis également de déterminer le nombre de nanocylindres contenu dans une section transverse du faisceau. Cette quantité représente le nombre minimal de nanocylindres illuminés, à une position z donnée. Par contre, on a montré que seuls les nanocylindres

contenus dans une section transverse du faisceau fondamental de rayon $\sqrt{2} w(z)$ reçoivent le maximum de l'intensité incidente. Enfin, on a montré que le nombre de nanocylindres contenu dans une section transverse du faisceau incident est inversement proportionnel à l'intensité de second harmonique et que leur produit est une constante qui dépend uniquement de la valeur du col du faisceau fondamental.

Les mesures en transmission de l'intensité SHG résolue en polarisation du réseau hexagonal de nanocylindres métalliques d'or de 80 nm de diamètre ont montré que la réponse SHG est locale, incohérente et de caractère dipolaire. Elle résulte de la brisure de la centrosymétrie au niveau de la surface latérale des nanocylindres. Cette brisure est une conséquence de la déviation de la forme centrosymétrique (cylindrique) parfaite due à des défauts nanométrique ou des états de piégeage électronique introduits par la technique d'élaboration. Cette conclusion suppose cependant la validité de l'approximation d'onde plane, l'ouverture numérique NA des objectifs de microscope utilisés étant plutôt petite. Dans ces conditions, la contribution des non linéarités associées à l'asymétrie entre les surfaces des deux bases ne peut être entièrement éliminée mais elle est très faible. Les résultats obtenus pour les nanocylindres de 120 nm de diamètre sont identiques à ceux des nanocylindres de 80 nm de diamètre et aucun effet de taille n'a été observé. En effet, pour de telles dimensions des nanoparticules, on s'attendait à observer cette contribution. Ainsi, la configuration en transmission ne permet pas la détection du signal qui lui est associé. La configuration en transmission est donc une méthode simple mais efficace pour évaluer la qualité de la centrosymétrie des nanoparticules métalliques déposées sur un substrat.

Les expériences SHG résolues en polarisation hors axe optique sur les réseaux hexagonaux de nanocylindres de 80 et 120 nm de diamètre ont permis l'observation des contributions interdites dans la configuration en transmission. En effet, une comparaison entre les intensités SHG des réseaux de nanocylindres de 80 et 120 nm de diamètre a montré qu'une faible déviation de 5° par rapport à l'axe optique est suffisante pour introduire des changements notables dans réponse SHG. Aucune évolution n'a été observée pour le réseau de nanocylindres de 80 nm de diamètre. Par contre, de grands changements sont apparus dans les diagrammes polaires du réseau de nanocylindres de 120 nm de diamètre. Dans ce cas, la réponse SHG totale est la somme de la contribution incohérente précédente et d'une nouvelle contribution cohérente. Cette contribution cohérente résulte elle-même de deux contributions. La première contribution est locale et de caractère dipolaire et elle est due à l'asymétrie entre les surfaces des deux bases des nanocylindres. La seconde contribution est non locale et de

caractère quadripolaire et elle est le résultat des effets retardés dus à l'augmentation de la taille des nanocylindres. La contribution cohérente due aux effets retardés domine nettement la contribution incohérente et la contribution cohérente due à l'asymétrie entre les surfaces des deux bases. En effet, une comparaison entre les intensités SHG hors axe des réseaux de nanocylindres de 80 et 120 nm de diamètre montre clairement que la contribution incohérente est complètement masquée. De plus, les échantillons ont été préparés de telle manière à avoir un volume constant pour tous les nanocylindres, la distance entre les deux bases est plus petite pour les nanocylindres de 120 nm de diamètre que pour les nanocylindres de 80 nm de diamètre.

Les mesures SHG résolues en polarisation en transmission réalisées sur les réseaux carré, hexagonal et aléatoire de nanocylindres de 80 nm de diamètre indiquent que la réponse SHG est indépendante de l'arrangement spatial des nanocylindres sur le substrat. Ces résultats prouvent également qu'il n'y a aucune signature d'interactions entre les nanocylindres voisins.

Enfin, il est nécessaire de souligner la nécessité d'aller au-delà de l'analyse morphologique simple de ces nanostructures métalliques à travers les images SEM. L'étude optique des nanocylindres indique en effet que des défauts peu visibles sur les images SEM peuvent être ainsi mis en évidence.

A partir de ces résultats, nous pouvons entrevoir quelques perspectives. Il s'agit tout d'abord d'évaluer le poids des différentes contributions à la réponse SHG des nanocylindres. En particulier, celle due à l'asymétrie entre les deux bases et celle induites par les effets retardés. Ensuite, il est important d'étudier théoriquement et expérimentalement l'effet des interactions entre les nanoparticules dans le cas non linéaire qui n'ont pas été prises en compte dans notre étude. Ce travail est fortement souhaité pour élucider avec plus de détails l'origine et la nature de la réponse SHG des réseaux de nanocylindres et, en général, des assemblées de nanoparticules centrosymétriques.

Bibliographie

- [1] U. Kreibig and M. Vollmer. Optical properties of metal clusters. Springer, Berlin, 1995.
- [2] S. K. Ghosh, A. Pal, S. Kundu, S. Nath, S. Panigrahi, and T. Pal. Dimerization of eosin on nanostructured gold surfaces : Size regime dependence of the small metallic particles. *Chem. Phys. Lett*, 412 : 5, 2005.
- [3] R. J. Kubo. Electronic properties of metallic fine particles. *Phys. Soc. Jpn*, 17 : 975, 1962.
- [4] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, 1975.
- [5] H. A. Atwater. The promise of plasmonics. *Sci. Am*, 56 : 296, 2007.
- [6] D. W. C. So and S. R. Seshadri. Metal-island-film polarizer. *Journ. Opt. Soc. Am. B*, 14 : 2831, 1997.
- [7] H. R. Stuart and D. G. Hall. Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors. *Appl. Phys. Lett*, 73 : 3815, 1998.
- [8] D. Ricard, P. Roussignol, and C. Flytzanis. Surface-mediated enhancement of optical Phase conjugation in metal colloids. *Opt. Lett*, 10 : 511, 1985.
- [9] C. R. Henry. Catalytic activity of supported nanometer-sized metal clusters. *Appl. Surf. Science*, 164 : 252, 2000.
- [10] M. Burchez, M. Moronne., P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos. Semiconductors nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*, 281 : 2013, 1998.
- [11] W. Gotschy, K. Vonmetz, A. Leitner, and R. F. Aussenegg. Optical dichroism of lithographically designed silver nanoparticle films. *Opt. Lett*, 21 : 1099, 1996.
- [12] C. L. Haynes and R. P. Van Duyne. Nanosphere lithography: Versatile nanofabrication for studies of nanoparticles optics. *J. Phys. Chem, B*, 105 : 5599, 2001.
- [13] M. Faraday. Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A*, 147 : 145, 1857.
- [14] G. Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Ann. Phys*, 25 : 377, 1908.

- [15] J. W. S. Rayleigh. On the dynamical theory of gratings. *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, 79 : 399, 1907.
- [16] R. Collin. *Field theory of guided waves*. 2nd ed, Wiley, New York, 1990.
- [17] S. Link and M. A. El-Sayed. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *J. Phys. Chem. B*, 103 : 8410, 1999.
- [18] J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin. Observation of a quadrupole plasmon mode for a colloidal solution of gold nanoprisms. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 : 5312, 2005.
- [19] S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and applications*. Springer, Berlin, 2007
- [20] Special issue: Nanostructured Materials. *Chem. Mater*, 8 : 1569, 1996.
- [21] M. D. Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne. Nanosphere lithography : Effect of the substrate on the localized surface plasmon resonance spectrum of silver nanoparticles. *Phys. Chem. B*, 105 : 2343, 2001.
- [22] P. K. Aravind, A. Nitzan, and H. Metiu. The interaction between electromagnetic resonances and its role in spectroscopic studies of molecules adsorbed on colloidal particles or metal spheres. *Surf. Sci*, 110 : 189, 1981.
- [23] K. U. Von Raben, R. K. Chang, and B. L. Laube. Surface enhanced raman scattering of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ions adsorbed on gold colloids. *Chem. Phys. Lett*, 79 : 465, 1981.
- [24] S. -J. Park, T. A. Taton, and C. A. Mirkin. Array-based electrical detection of DNA with nanoparticle probes. *Science*, 295 : 1503, 2002.
- [25] M. P. Pileni. Reverse micelles as microreactors. *J. Phys. Chem*, 97 : 6961, 1993.
- [26] K. Solecka-Cermakova and B. Vlckova. Structural characteristics of Ag colloid-adsorbate films determined from transmission electron microscopic images : fractal dimensions, particle size and spacing distributions, and their relationship to formation and optical responses of the films. *J. Phys. Chem*, 100 : 4954, 1996.
- [27] J. C. Maxwell Garnett. Colours in metal glasses and in metallic films. *Philos. Trans. R. Soc*, 203 : 805, 1904.
- [28] M. Giersig and P. Mulvaney. Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition. *Langmuir*, 9 : 3408, 1993.
- [29] N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, and S. Kawata. Near-field Raman scattering enhanced by a metallized tip. *Chem. Phys. Lett*, 335 : 369, 2001.

- [30] A. Hartschuh, J. Sanchez, X. S. Xie, and L. Novotny. High-resolution near-field Raman microscopy of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett*, 90 : 095503, 2003.
- [31] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, and R. G. Osifchin. Self-assembly of a two-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters. *Science*, 373 : 1690, 1996.
- [32] M. J. Feldstein, C. D. Keating, Y. -H. Liao, M. J. Natan, and N. F. Scherer. Electronic relaxation dynamics in coupled metal nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc*, 119 : 6638, 1997.
- [33] N. P. Gaponik, D. V. Talapin, and A. L. Rogach. Electrochemical synthesis of CdTe nanocrystal/polypyrrole composites for optoelectronic applications. *J. Mater. Chem*, 10 : 2163, 2000.
- [34] J. M. Nam, S. -J. Park, and C. A. Mirkin. Biobarcode based on oligonucleotide-modified nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc*, 124 : 3820, 2002.
- [35] C. F. Bohren and D. R. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles. Wiley, New York, 1998.
- [36] H. Metiu and P. Das. The electromagnetic theory of surface enhanced spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem*, 35 : 507, 1984.
- [37] J. I. Gersten and A. J. Nitzan. Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces. *J. Chem. Phys*, 73 : 3023, 1980.
- [38] D. -S. Wang, H. Chew, and M. Kerker. Enhanced Raman scattering at the surface (SERS) of a spherical particle. *Appl. Opt*, 19 : 2256, 1980.
- [39] M. Moskovits. Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals. *J. Chem. Phys*, 69 : 4159, 1978.
- [40] M. Moskovits. Enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on electrodes : a theoretical model. *Solid State Commun*, 32 : 59, 1979.
- [41] M. Kerker, D. S. Wang, and H. Chew. Surface enhanced Raman scattering (SERS) by molecules adsorbed at spherical particles. *Appl. Opt*, 19 : 3373, 1980.
- [42] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B*, 6 : 4370, 1972.
- [43] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz. The Optical properties of metal nanoparticles : The influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B*, 107: 668, 2003.

- [44] W. Thomas. Light scattering theory and programs : Discussion of latest advances and open problems. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 113 : 2465, 2012.
- [45] H.A. Keul, M. Moeller, and M. R. Bockstaller: Effect of solvent isotopic replacement on the structure evolution of gold nanorods. *J. Phys. Chem. C*, 112 : 13483, 2008.
- [46] J. Buitenhuis, J. K. G. Dhont, and H. N. W. Kerker. Scattering of light from cylindrical particles: coupled dipole method calculations and the range of validity of the Rayleigh-Gans-Debye approximation. *Journal of colloid and interface science*, 162 : 19, 1994.
- [47] C. Pecharromán, G. Mata-Osoro, L. Antonio Díaz, R. Torrecillas, and J. S. Moya. On the transparency of nanostructured alumina : Rayleigh-Gans model for anisotropic spheres. *Optics Express*, 17 : 6899, 2009.
- [48] V. P.Tishkovets, E. V.Petrova, and M. Mishchenko. Review : Scattering of electromagnetic waves by ensembles of particles and discrete random media. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 112 : 2095, 2011.
- [49] M. Y. Koledintseva, R. E. DuBro, and R. W. Schwartz. Maxwell Garnett Rule for dielectric mixtures with statistically distributed orientations of inclusions. *Progress In Electromagnetics Research (PIER)*, 99 : 131, 2009.
- [50] D. A. G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von substanzen. I. dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen. *Annalen der Physik (Leipzig)*, 24 : 636, 1935.
- [51] M. Y. Koledintseva, R. E. DuBroff, and R. W. Schwartz. A Maxwell Garnett model for dielectric mixtures containing conducting particles at optical frequencies. *Progress In Electromagnetics Research (PIER)*, 63 : 223, 2006.
- [52] B. T. Draine and P. J. Flatau. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am. A*, 11 : 1491, 1994.
- [53] P. J.Flatau and B. T. Draine. Fast near field calculations in the discrete dipole approximation for regular rectilinear grids. *Optics Express*, 20 : 1247, 2012.
- [54] Y-R. Zhen, K. H. Fung, and C. T. Chan. Collective plasmonic modes in two-dimensional periodic arrays of metal nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 78 : 035419, 2008.
- [55] N. Bloembergen and P. S. Pershan. Light waves at the boundary of nonlinear medea. *Phys. Rev*, 128 : 606, 1962.

-
- [56] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. *Phys. Rev.*, 127 : 1918, 1962.
- [57] N. Bloembergen. *Nonlinear optics*. Editions Harvard university, 1965.
- [58] T. H. Maiman. Optical and microwave-optical experiments in ruby. *Phys. Rev. Lett.*, 4 : 564, 1960.
- [59] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7 : 118, 1961.
- [60] P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt, and Y. R. Shen. Sum-frequency vibrational spectroscopy of a langmuir film : Study of molecular orientation of a two-dimensional system. *Phys. Rev. Lett.*, 59 : 1597, 1987.
- [61] Y. R. Shen. Surface Properties Probed by Second Harmonic and Sum-Frequency Generation. *Nature*, 337 : 519, 1989.
- [62] Boyd R. W. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2003.
- [63] P.D. Maker, R.W. Terhune, M Nisenoff, and C.M. Savage. Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 8 : 21, 1962.
- [64] R. L. Byer. Quasi-phasematched nonlinear interactions and devices. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, 6 : 549, 1997.
- [65] M. M. Fejer, D. A Magel, D. H. Jundt, and R.L. Byer. Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances. *IEEE J. Quantum Electron.*, 28 : 2631, 1992.
- [66] B. E. A. Saleh and M .C. Teich. *Fundamentals of photonics*. Wiley, New Jersey, 2007.
- [67] P. Guyot-Sionnest and Y. R. Shen. Bulk contribution in surface second-harmonic generation. *Phys. Rev. B*, 38 : 7985, 1988.
- [68] T. F. Heinz. *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*. Vol. 29, edited by H.-E. Ponath and G. I. Stegeman (North-Holland, Amsterdam), 1991.
- [69] N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha, and C. H. Lee. Optical second-harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry. *Phys. Rev.*, 174 : 813, 1968.
- [70] Thierry Verbiest, Koen Clays, and Vincent Rodriguez. *Second-order nonlinear optical characterization techniques : An introduction*. CRC Press, New York, 2009.

- [71] R. W. Terhune, P. D. Maker, and C. M. Savage. Measurements of nonlinear light scattering. *Phys. Rev. Lett*, 14 : 681, 1965.
- [72] S. J. Cyvin, J. E. Rauch, and J. C. Decius. Theory of Hyper-Raman effects (nonlinear inelastic light scattering) : Selection rules and depolarization ratios for the second-order polarizability. *J. Chem.Phys*, 43 : 4083, 1965.
- [73] H. Wang, E. C. Y. Yan, E. Borguet, and K. B. Eisenthal. Second-harmonic generation from the surface of centrosymmetric particles in bulk solution. *Chem. Phys. Lett*, 259 : 15, 1996.
- [74] S. Roke, W. G. Roeterdink, J. E. G. J. Wijnhoven, A. V. Petukhov, A. W. Kleyn, and M. Bonn. Vibrational sum frequency scattering from a sub-micron suspension. *Phys. Rev. Lett*, 91 : 258302, 2003.
- [75] S. Roke and G. Gonella. Nonlinear light scattering and spectroscopy of particles and droplets in liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem*, 63 : 16.1, 2012.
- [76] K. B. Eisenthal. Second-harmonic spectroscopy of aqueous nano- and microparticle interfaces. *Chem. Rev*, 106 : 1462, 2006.
- [77] P. C. Ray. Size and shape dependent second order nonlinear optical properties of nanomaterials and their application in biological and chemical sensing. *Chem. Rev*, 110 : 5332, 2010.
- [78] P-F. Brevet. Second-harmonic generation in nanostructures. In *Handbook of Nanoscale Optics and Electronics*. Elsevier, Amsterdam, 2010.
- [79] J. Nappa, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin C, and P-F. Brevet. Second-harmonic generation from small gold metallic particles : from the dipolar to the quadrupolar response. *J. Chem. Phys*, 125 : 184712, 2006.
- [80] I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin, and P-F. Brevet. Multipolar contributions of the second harmonic generation from silver and gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 111 : 9044, 2007.
- [81] G. K. Darbha, A. K. Singh, U. S. Rai, E. Yu, H. Yu, and P. Chandra Ray. Selective detection of mercury (II) ion using nonlinear optical properties of gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc*, 130 : 8038, 2008.
- [82] I. Russier-Antoine, G. Bachelier, V. Sabloniér, J. Duboisset, E. Benichou E, and al. Surface heterogeneity in Au-Ag nanoparticles probed by hyper-Rayleigh scattering. *Phys. Rev. B*, 78 : 035436, 2008.

- [83] I. Russier-Antoine, J. Huang, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin, and P-F. Brevet. Hyper Rayleigh scattering of protein-mediated gold nanoparticles aggregates. *Chem. Phys. Lett*, 450 : 345, 2008.
- [84] M. Chandra M and P. K. Das. Size dependence and dispersion behavior of the first hyperpolarizability of copper nanoparticles. *Chem. Phys. Lett*, 476 : 62, 2009.
- [85] M. Chandra and P. K. Das. Small-particle limit in the second harmonic generation from noble metal nanoparticles. *Chem. Phys*, 358 : 203, 2009.
- [86] J. Griffin, A. K. Singh, D. Senapati, E. Lee, K. Gaylor, and al. Sequence-specific HCVRNA quantification using the size-dependent nonlinear optical properties of gold nanoparticles. *Small*, 5 : 839, 2009.
- [87] A. K. Singh, D. Senapati, A. Neely, G. Kolawole, C. Hawker, and P. C. Ray. Nonlinear optical properties of triangular silver nanomaterials. *Chem. Phys. Lett*, 481 : 94, 2009.
- [88] I. Russier-Antoine, J. Duboisset, G. Bachelier, E. Benichou, C. Jonin, and al. Symmetry cancellations in the quadratic hyperpolarizability of non-centrosymmetric gold decahedra. *J. Phys. Chem. Lett*, 1 : 874, 2010.
- [89] Y. Mugnier, L. HoufL, M. El-Kass, R. L. Dantec, R. Hadji, and al. In situ crystallization and growth dynamics of acentric iron iodate nanocrystals in w/o microemulsions probed by hyper-Rayleigh scattering measurements. *J. Phys. Chem. C*, 115 : 23, 2010.
- [90] N. Sandeau, L. Le Xuan, D. Chauvat, C. Zhou, J. F. Roch, and S. Brasselet. Defocused imaging of second harmonic generation from a single nanocrystal. *Opt. Express*, 15 : 16051, 2007.
- [91] N. K. Balla, P. T. C. So, and C. J. R. Sheppard. Second-harmonic scattering from small particles using Discrete Dipole Approximation. *Opt. Express*, 18 : 21603, 2010.
- [92] C. L. Hsieh, Y. Pu, R. Grange, and D. Psaltis. Second-harmonic generation from nanocrystals under linearly and circularly polarized excitations. *Opt. Express*, 18 : 11917, 2010.
- [93] J. Butet, G. Bachelier, J. Duboisset, F. Bertorelle, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou, and P-F. Brevet. Three-dimensional mapping of single gold nanoparticles embedded in a homogeneous transparent matrix using optical second-harmonic generation. *Opt. Express*, 18 : 22314, 2010.

-
- [94] G. S. Agarwal and S. S. Jha. Theory of second harmonic generation at a metal surface with surface plasmon excitation. *Solid State Commun*, 41 : 499, 1982.
- [95] V.L. Brudny, B.S. Mendoza, and W.L. Mochan. Second-harmonic generation from spherical particles. *Phys. Rev. B*, 62 : 11152, 2000.
- [96] X. M. Hua and J. I. Gersten. Theory of second-harmonic generation by small metal spheres. *Phys. Rev. B*, 33 : 3756, 1986.
- [97] D. Ostling, P. Stampfli, and K. Bennemann. Theory of nonlinear optical properties of small metallic spheres. *Z. Phys. D*, 28 : 169, 1993.
- [98] J. P. Dewitz, W. Hubner, and K. H. Bennemann. Theory for nonlinear Mie scattering from spherical metal clusters. *Z. Phys. D*, 37 : 75, 1996.
- [99] J. I. Dadap, J. Shan, K. B. Eisenthal, and T. F. Heinz. Second-harmonic Rayleigh scattering from a sphere of centrosymmetric material. *Phys. Rev. Lett*, 83 : 4045, 1999.
- [100] J. I. Dadap, J. Shan, and T. F. Heinz. Theory of optical second-harmonic generation from a sphere of centrosymmetric material: small-particle limit. *J. Opt. Soc. Am. B*, 21 : 1328, 2004.
- [101] E. C. Hao, G. C. Schatz, R. C. Johnson, and J. T. Hupp. Hyper-Rayleigh scattering from silver nanoparticles. *J. Chem. Phys*, 117 : 5963, 2002.
- [102] J. Shan, J. I. Dadap, I. Stiopkin, G. A. Reider, and T. F. Heinz. Experimental study of optical second-harmonic scattering from spherical nanoparticles. *Phys. Rev. A*, 73 : 023819, 2006.
- [103] J. Nappa, G. Revillod, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and P-F. Brevet. Electric dipole origin of the second harmonic generation of small metallic particles. *Phys. Rev. B*, 71 : 165407, 2005.
- [104] J. Butet, G. Bachelier, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou, and P-F Brevet PF. Interference between selected dipoles and octupoles in the optical second-harmonic generation from spherical gold nanoparticles. *Phys. Rev. Lett*, 105 : 077401, 2010.
- [105] G. Bachelier, J. Butet, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou, and P-F. Brevet. Origin of optical secondharmonic generation in spherical gold nanoparticles: local surface and nonlocal bulk contributions. *Phys. Rev. B*, 82 : 235403, 2010.
- [106] S. Jen, H. Dai, and G. Gonella. The effect of particle size in second harmonic generation from the surface of spherical colloidal particles. II. The nonlinear Rayleigh-Gans-Debye model. *J. Phys. Chem. C*, 114 : 4302, 2010.

- [107] S. Viarbitskaya, V. Kapshai, P. van der Meulen, and T. Hansson. Size dependence of second-harmonic generation at the surface of microspheres. *Phys. Rev. A*, 81 : 053850, 2010.
- [108] K. M. Mayer and J. H. Hafner. Localized surface plasmon resonance sensors. *Chem. Rev*, 111 : 3828, 2011.
- [109] F. W. Vance, B. I. Lemon, and J. T. Hupp. Enormous hyper-Rayleigh scattering from nanocrystalline gold particle suspensions. *J. Phys. Chem. B*, 102 : 10091, 1998.
- [110] P. Galletto, P-F. Brevet, H. H. Girault, R. Antoine, and M. Broyer. Enhancement of the second harmonic response by adsorbates on gold colloids: the effect of aggregation. *J. Phys. Chem. B*, 103 : 8706, 1999.
- [111] K. Das, A. Uppal, and P. K. Gupta. Hyper-Rayleigh scattering and continuum generation of salt induced aggregates of silver nanoparticles: the effect of cation size (Li⁺, Na⁺ and K⁺). *Chem. Phys. Lett*, 426 : 155, 2006.
- [112] J. I. Dadap, H. B. de Aguiar, and S. Roke. Nonlinear light scattering from clusters and single particles. *J. Chem. Phys*, 130 : 214710, 2009.
- [113] J. P. Novak, L. C. Brousseau, F. W. Vance, R. C. Johnson, B. I. Lemon, and al. Nonlinear optical properties of molecularly bridged gold nanoparticle arrays. *J. Am. Chem. Soc*, 122 : 12029, 2000.
- [114] J. I. Dadap. Optical second-harmonic scattering from cylindrical particles. *Phys. Rev. B*, 78 : 205322, 2008.
- [115] A. F. de Beer, S. Roke, and J. I. Dadap. Theory of optical second-harmonic and sum-frequency scattering from arbitrarily shaped particles. *J. Opt. Soc. Am. B*, 28 : 1374, 2011.
- [116] G. Bachelier, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and P-F. Brevet. Multipolar second-harmonic generation in noble metal nanoparticles. *J. Opt. Soc. Am. B*, 25 : 955, 2008.
- [117] N. K. Balla, P. T. C. So, and C. J. R. Sheppard. Second-harmonic scattering from small particles using discrete dipole approximation. *Opt. Expr*, 18 : 216031, 2010.
- [118] M. D. McMahon, R. Lopez, R. F. Haglund, E. A. Ray and P. H. Bunton . Second-harmonic generation from arrays of symmetric gold nanoparticles. *Physical Review B*, 73 : 41401(R), 2006.

- [119] L. Sun, P. Figliozzi, Y. Q. An, M. C. Downer, W. Luis Mochan, and B. S. Mendoza. Quadrupolar SHG enhancement in isotropic materials using two orthogonally polarized laser beams. *Optics Letters*, 30 : 2287, 2005.
- [120] S. Cattaneo, O. Zehnder, P. Günter, and M. Kauranen. Nonlinear Optical Technique for Precise Retardation Measurements. *Phys. Rev. Lett*, 88 : 243901, 2002.
- [121] S. Kujala, B. K. Canfield, M. Kauranen, Y. Svirko and J. Turunen. Multipole Interference in the Second-Harmonic Optical Radiation from Gold Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett*, 98 : 167403, 2007.
- [122] B. K. Canfield, S. Kujala, K. Laiho, K. Jefimovs, J. Turunen, and M. Kauranen. Chirality arising from small defects in gold nanoparticle arrays. *Optics Express*, 14 : 950, 2006.
- [123] L. Cao, N. C. Panoiu and R. M. Osgood. Surface second-harmonic generation from surface plasmon waves scattered by metallic nanostructures. *Phys. Rev. B*, 75 : 205401, 2007.
- [124] S. N. Volkov, K. Dolgaleva, R. W. Boyd, K. Jefimovs, J. Turunen, Y. Svirko, B. K. Canfield, and M. Kauranen. Optical activity in diffraction from a planar array of achiral nanoparticles. *Phys. Rev. A*, 79 : 043819, 2009.
- [125] Y. Zhang, X. Wang, Y. Wang, H. Liu, and Jinghai Yang. Ordered nanostructures array fabricated by nanosphere lithography. *Journal of Alloys and Compounds*, 452 : 473, 2008.
- [126] T. Ito and S. Okazaki. Pushing the limits of lithography. *Nature*, 406 : 1027, 2000.
- [127] C. L. Haynes, A. D. McFarland, L. Zhao, R. P. Van Duyne, and G. C. Schatz. Nanoparticle Optics : The importance of radiative dipole coupling in two-dimensional nanoparticle arrays. *J. Phys. Chem. B*, 107 : 7337, 2003.
- [128] B. K. Canfield, S. Kujala, K. Jefimovs, T. Vallius, J. Turunen, and M. J. Kauranen. Polarization effects in the linear and nonlinear optical responses of gold nanoparticle arrays. *Opt. A: Pure Appl. Opt*, 7 : S110, 2005.
- [129] G. Linda, R. Tomas, P. Juris, K. Bengt, and Mikael Kaall. Confined plasmons in nanofabricated single silver particle pairs: Experimental observations of strong interparticle interactions. *J. Phys. Chem. B*, 109 : 1079, 2005.

- [130] T. E. McKnight, A. V. Melechko, D. K. Hensley, D. G. J. Mann, G. D. Griffin, and M. L. Simpson. Tracking gene expression after DNA delivery using spatially indexed nanofiber arrays. *Nano Lett*, 4 : 1213, 2004.
- [131] Y. R. Shen. *Principles of Nonlinear Optics*. Wiley, New York, 1988
- [132] K. Clays and A. Persoons. Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Rev. Sci. Instrum*, 63 : 3285, 1992.
- [133] M. Zdanowicz, S. Kujala, H. Hannu, and M. Kauranen. Effective medium multipolar tensor analysis of second-harmonic generation from metal nanoparticles. *New Journal of Physics*, 13 : 023025, 2011.
- [134] *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Cleveland, 1966.
- [135] T. Ning, Y. Zhou, H. Shen, H. Lu, Z. Sun, L. Cao, D. Guan, D. Zhang, and G. Yang. Nonlinear optical properties of Au/ZnO nanoparticle arrays. *Applied Surface Science*, 254 : 1900, 2008.
- [136] A.I. Rysnyanskiya, B. Palpanta, S. Debrusa, and U. Palc, A. Stepanovd. Third-order nonlinear-optical parameters of gold nanoparticles in different matrices. *Journal of Luminescence*, 127 : 181, 2007.
- [137] J. L. Oudar, and J. Zyss. Structural dependence of nonlinear-optical properties of methyl-(2,4-dinitrophenyl)-aminopropanoate crystals. *Phys. Rev. A*, 26 : 2016, 1982.
- [138] S. Zou, N. Janel, and G. C. Schatz. Silver nanoparticle array structures that produce remarkably narrow plasmon lineshapes. *Journal of Chemical Physics*, 120 : 10871, 2004.
- [139] C. L. Haynes, A. D. McFarland, L. Zhao, R. P. Van Duyne, G. C. Schatz, L. Gunnarsson, J. Prikulis, M. Kasemo, and M. Kall. Nanoparticle Optics: The importance of radiative dipole coupling in two-dimensional nanoparticle arrays. *Journal of Physical Chemistry B*, 107 : 7337, 2003.
- [140] B. Lamprecht, G. Schider, R. T. Lechner, H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. Metal Nanoparticle Gratings: Influence of Dipolar Particle Interaction on the Plasmon Resonance. *Physical Review Letters*, 84 : 4721, 2000.
- [141] B. Auguie. PhD Thesis “Optical properties of Gold nanostructures”. University of Exeter, 2009.

- [142] S. Zou and G. C. Schatz. Response to « Comment on Silver nanoparticle array structures that produce remarkable narrow plasmon line shapes ». *Journal of Chemical Physics*, 122 : 097102, 2005.
- [143] T. F. Heinz. *Non linear surface electromagnetic phenomena*. Edited by H. E. Ponath and G. I. Stegeman, Elsevier, Amsterdam, Vol. 29, 1991.
- [144] I. Russier-Antoine, C. Jonin, J. Nappa, E. Benichou and, P. F. Brevet. Wavelength dependence of the hyper Rayleigh scattering response from gold nanoparticles. *J. Chem. Phys*, 120 : 10748, 2004.
- [145] B. K. Canfield, S. Kujala, M. Kauranen, K. Jefimovs, T. Vallius, and J. Turunen. Remarkable polarization sensitivity of gold nanoparticle arrays. *Appl. Phys. Lett*, 86 : 183109, 2005.
- [146] B. K. Canfield, H. Husu, J. Kontio, J. Viheriala, T. Rytönen, T. Niemi, E. Chandler, A. Hrin, J. A. Squier, and M. Kauranen. Inhomogeneities in the nonlinear tensorial responses of arrays of gold nanodots. *New J. Phys*, 10 : 013001, 2008.
- [147] D. A. Kleinman, A. Ashkin, and G. D. Boyd. Second-Harmonic Generation of Light by Focused Laser Beams. *Phys. Rev*, 145 : 338, 1966.
- [148] J. F. Ward and G. H. C. New. Optical Third Harmonic Generation in Gases by a Focused Laser Beam. *Phys. Rev*, 185 : 57, 1969.
- [149] C. R. Gouy. Sur une propriété nouvelle des ondes lumineuses. *Acad. Sci. Paris*, 110 : 1251, 1890.
- [150] G. D. Boyd and D. A. Kleinman. Parametric Interaction of Focused Gaussian Light Beams. *J. Appl. Phys*, 39 : 3597, 1968.
- [151] B. K. Canfield, H. Husu, J. Laukkanen, B. Bai, M. Kuittinen, J. Turunen, and M. Kauranen. Local Field Asymmetry Drives Second-Harmonic Generation in Noncentrosymmetric Nanodimers. *Nano Lett*, 7 : 1251, 2007.
- [152] M. Finazzi, P. Biagioni, M. Celebrano, and L. Duò. Selection rules for second-harmonic generation in nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 76 : 125414, 2007.
- [153] J. P. Long, B. S. Simpkins, D. J. Rowenhorst, and P. E. Pehrsson. Far-field Imaging of Optical Second-Harmonic Generation in Single GaN Nanowires. *Nano Lett*, 7 : 831, 2007.

- [154] J. Nappa, G. Revillod, J. P. Abid, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou, H. H. Girault, and P. F. Brevet. Hyper-Rayleigh scattering of gold nanorods and their relationship with linear assemblies of gold nanospheres. *Faraday Discuss*, 125 : 145, 2004.
- [155] B. K. Canfield, S. Kujala, K. Laiho, K. Jefimovs, T. Vallius, J. Turunen, and M. Kauranen. Linear and nonlinear optical properties of gold nanoparticles with broken symmetry. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater*, 15 : 43, 2006.
- [156] S. W. Liu, H. J. Zhou, A. Ricca, R. Tian, and M. Xiao. Far-field second-harmonic fingerprint of twinning in single ZnO rods. *Phys. Rev. B*, 77 : 113311, 2008.
- [157] V. Barzda, R. Cisek, T. L. Spencer, U. Philipose, H. E. Ruda, and A. Shik. Giant anisotropy of second harmonic generation for a single ZnSe nanowire. *Appl. Phys. Lett*, 92 : 113111, 2008.
- [158] A. G. F. de Beer and S. Roke. Sum frequency generation scattering from the interface of an isotropic particle : Geometrical and chiral effects. *Phys. Rev. B*, 75 : 245438, 2007.
- [159] S. Roth and I. Freund. Optical second-harmonic scattering in rat-tail tendon. *Biopolymers*, 20 : 1271, 1981.
- [160] C. I. Valencia, E. R. Mendez, and B. S. Mendoza. Second-harmonic generation in the scattering of light by two-dimensional particles. *J. Opt. Soc. Am. B*, 20 : 2150, 2003.
- [161] C. I. Valencia, E. R. Mendez, and B. S. Mendoza. Second-harmonic generation in the scattering of light by an infinite cylinder. *J. Opt. Soc. Am. B* 21 : 36, 2004.
- [162] H. E. Ruda and A. Shik. Nonlinear optical phenomena in nanowires. *J. Appl. Phys*, 101 : 034312, 2007.
- [163] L. Cao, N. C. Panoiu, and R. M. Osgood. Surface second-harmonic generation from surface plasmon waves scattered by metallic nanostructures. *Phys. Rev. B*, 75 : 205401, 2007.
- [164] J. Zhou, H.-M. Weng, G. Wu, and J.-M. Dong. Nonlinear optical susceptibility of deformed achiral carbon nanotubes studied from first-principles calculations. *Appl. Phys. Lett*, 89 : 013102, 2006.
- [165] M. Kerker. *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*. Academic, New York, 1969.

-
- [166] J. D. Klett and R. A. Sutherland. Approximate methods for modeling the scattering properties of nonspherical particles : evaluation of the Wentzel-Kramers-Brillouin method. *Appl. Opt*, 31 : 373, 1992.
- [167] L. Schneider and W. Peukert. Second Harmonic Generation Spectroscopy as a Method for In Situ and Online Characterization of Particle Surface Properties. *Part. Part. Syst. Charact*, 23 : 351, 2007.
- [168] J. Martorell, R. Vilaseca, and R. Corbalán. Scattering of second-harmonic light from small spherical particles ordered in a crystalline lattice. *Phys. Rev. A*, 55 : 4520, 1997.
- [169] S. Roke, M. Bonn, and A. V. Petukhov. The concept of the effective susceptibility. *Phys. Rev. B*, 70 : 115106, 2004.
- [170] N. Yang, W. E. Angerer, and A. G. Yodh. Angle-Resolved Second-Harmonic Light Scattering from Colloidal Particles. *Phys. Rev. Lett*, 87 : 103902, 2001.
- [171] S. H. Jen and H. L. Dai. Probing Molecules Adsorbed at the Surface of Nanometer Colloidal Particles by Optical Second-Harmonic Generation. *J. Phys. Chem. B*, 110 : 23000, 2006.
- [172] W. L. Mochán, J. A. Maytorena, B. S. Mendoza, and V. L. Brudny. Second-harmonic generation in arrays of spherical particles. *Phys. Rev. B*, 68 : 085318, 2003.
- [173] L. Moreaux, O. Sandre, and J. Mertz. Membrane imaging by second-harmonic generation microscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17 : 1685, 2000.
- [174] J. E. Sipe, V. Mizrahi, and G. I. Stegeman. Fundamental difficulty in the use of second-harmonic generation as strictly surface probe. *Phys. Rev. B*, 35 : 9091, 1987.

Listes des tableaux et des figures

Liste de tableaux

Chapitre 2

- 2.1 Les Processus optiques non linéaire du second ordre.....**85**

Chapitre 4

- 4.1 Caractéristiques des réseaux de nanocylindres d'or.....**128**
- 4.2 Valeurs de la fréquence RPS (λ_{SPR}), la section efficace maximale correspondante (C_{ext}^{max}) et la largeur à mi hauteur de la bande RPS (W) obtenues par ajustement des spectres d'extinctions des réseaux de nanocylindres par l'équation (4.9)....**135**
- 4.3 Valeurs des paramètres a (u.a), I_{SHG}^{max} (u.a), $\lambda^{(2\omega)}$ (nm) et b pour les réseaux carrés de 80 nm, 120 nm et 160 nm de diamètre.....**149**
- 4.4 Valeurs du waist et de la longueur de Rayleigh du faisceau fondamental pour différents diamètres des nanocylindres des réseaux carrés, obtenus par ajustement des courbes de la figure 4.20 par l'équation (4.40).....**164**
- 4.5 Nombre de nanocylindres dans la section transverse du faisceau gaussien fondamental de rayon w_{0f} (waist).....**167**

Liste des figures

Chapitre 1

- 1.1 Changement de couleur lors de l'agrégation de nanoparticules d'or [23].....**16**
- 1.2 Schéma simplifié du Changement des niveaux d'énergie avec la taille : passage des niveaux d'énergie discrets d'un atome au continuum d'état formant une bande d'un solide en passant par l'état intermédiaire des nanoparticules métalliques....**23**
- 1.3 Schéma de principe de l'excitation (a) d'un plasmon de surface propagatif dans un film mince et (b) d'un plasmon de surface localisé dans une nanoparticule métallique, dans l'approximation quasi-statique.....**25**

1.4	Processus d'absorption et de diffusion par une nanoparticule de forme arbitraire d'une onde incidente.....	26
1.5	Interaction de la lumière avec des nanoparticules décrite dans le régime quasi-statique si $\lambda \gg 2R$ et dans le cas général lorsque les déphasages de l'onde électromagnétique dans les nanoparticules sont pris en compte.....	28
1.6	Diffusion d'une onde incidente \vec{E}_i par une sphère de rayon a	35
1.7	Sphère excitée par une onde plane monochromatique dans l'approximation électrostatique.....	42
1.8	Résonance plasmon surfaces de nanoparticules sphériques d'or de diamètre 9, 22, 48 et 99 nanomètres [16].....	45
1.9	Effet de la forme de particules sur le spectre d'absorption des nanotiges d'or [16].....	48
1.10	Nanoparticule cylindrique éclairée par une onde électromagnétique incidente.....	49
1.11	Schéma général d'une particule ellipsoïdale d'axes $a \neq b \neq c$, (\hat{e} donne la direction de polarisation du champ électrique de l'onde incidente).....	51
1.12	Cylindre fini illuminé obliquement.....	55
1.13	Modélisation simplifiée de l'influence de l'interaction électromagnétique entre deux particules soumises à un champ \vec{E}_0 sur leur résonance de plasmon de surface. L'interaction est d'autant plus forte que la distance d est petite. Les éléments gris (resp. bleus) correspondent à la carcasse ionique (resp. au nuage électronique) des nanoparticules. Les barycentres des charges positives et négatives sont indiqués respectivement par des points noirs et oranges.....	58
1.14	Schéma représentatif du milieu modélisé par la théorie de Maxwell-Garnett.....	60
1.15	Schéma représentatif du milieu modélisé par la théorie de Bruggeman.....	62

Chapitre 2

2.1	Schémas illustrant la propriété de centrosymétrie au niveau des caractéristiques électroniques d'un système donné. Le point noir de chaque cercle est l'élément de symétrie bien connu appelé centre d'inversion.	
	(a) : champ électrique incident orienté selon $+Z$.	
	(b) : champ électrique incident orienté selon $-Z$	73
2.2	Propriétés d'un faisceau gaussien [66].....	82

2.3	Processus de la génération de seconde harmonique schématisant l'interaction de l'onde fondamentale ω avec un milieu non linéaire.....	86
2.4	Représentation des objets, du petit au grand, dans lesquels la lumière peut induire des phénomènes de diffusion non linéaires de la lumière : molécules, micelles, nanoparticules, vésicules, gouttelettes (émulsions), et cellules [75].....	91
2.5	Schéma de principe de la diffusion SHG par une nanoparticule sphérique.....	95
2.6	Configuration en transmission. (a) Spectre d'extinction pour deux directions de la polarisation incidentes (selon le demi-grand axe et le demi-petit axe) d'un réseau de nanotiges. (b) Distribution angulaire de l'intensité SHG pour les deux polarisations [118].....	99
2.7	Configuration hors axe (a) Spectre d'extinction pour deux directions de la polarisation incidentes (selon le demi-grand axe et le demi-petit axe) d'un réseau de nanotiges (b) Distribution angulaire de l'intensité SHG pour deux périodicités du réseau [118].....	99
2.8	Diagramme de rayonnement du dipôle SHG [118].....	100
<u>Chapitre 3</u>		
3.1	Illustration schématique des différentes étapes du processus de fabrication des échantillons.....	106
3.2	Schéma du montage d'un Microscope Electronique à Balayage (MBE).....	108
3.3	Le dispositif expérimental pour la mesure du spectre d'extinction.....	112
3.4	Spectre de la lampe blanche.....	112
3.5	Spectre de référence du faisceau de la lampe transmis par le substrat.....	113
3.6	Transmission du filtre rouge.....	116
3.7	Transmission du filtre bleu.....	116
3.8	Dispositif expérimental pour les mesures SHG.....	117
3.9	Principe du comptage de photons avec système de portes.....	118
3.10	Représentation schématique des angles de polarisation des faisceaux fondamentale et harmonique.....	122
3.11	Représentation schématique du principe des mesures hors axe optique.....	122
<u>Chapitre 4</u>		
4.1	Images SEM de réseaux de nanocylindres de 80 nm de diamètre: (a) réseau carrée, (b) réseau hexagonal et (c) réseau aléatoire.....	127
4.2	Représentation schématique du principe de la méthode DDA.....	131
4.3	Couplage champ proche dans un réseau de nanoparticules.....	133

4.4	Couplage radiatif à caractère dipolaire dans un réseau de nanoparticules.....	134
4.5	Effet de l'arrangement géométrique sur les spectres d'extinction des nanocylindres d'or.....	137
4.6	Effet de la taille (diamètre de base des nanocylindres) sur les spectres d'extinction des réseaux de nanocylindres d'or.....	139
4.7	Variation de la longueur d'onde RPS en fonction du diamètre des nanocylindres des réseaux carré, hexagonal et aléatoire.....	140
4.8	Variation de l'intensité maximale RPS en fonction du diamètre des nanocylindres d'or des réseaux carré, hexagonal et aléatoire.....	141
4.9	Variation de la largeur de la bande RPS en fonction du diamètre des nanocylindres d'or des réseaux carré, hexagonal et aléatoire.....	142
4.10	Influence de la polarisation du champ incident sur les spectres d'extinction des réseaux de nanocylindres d'or.....	145
4.11	Section déformée du nanocylindre selon la direction des axes principaux X et Y . La section est une ellipse dont les deux demi-axes sont a et b	146
4.12	Variation de l'écart en longueur d'onde du maximum des courbes d'extinction suivant les polarisations verticale et horizontale en fonction des rapport des axes b/a	146
4.13	Monochromaticité et spectre large du signal SHG généré par les réseaux carré de nanocylindres d'or de 80 nm, 120 nm et 160 nm de diamètre.....	148
4.14	Représentation schématique du dipôle non linéaire oscillant à la fréquence seconde harmonique dans un nanocylindre.....	152
4.15	Intensité SHG des réseaux carrés de nanocylindres d'or de 80 nm, 120 nm et 160 nm de diamètre en fonction de leur déplacement le long de l'axe Z	153
4.16	Intensité SHG des réseaux carrés de nanocylindres d'or de 80 nm de diamètre en fonction de leur déplacement le long des directions transversales (les axes X et Y).....	154
4.17	Représentation schématique du principe du SHG scan suivant les directions transversales X et Y	156
4.18	Représentation schématique de l'approximation locale.....	160
4.19	Représentation schématique du principe du SHG-scan suivant l'axe Z	162
4.20	Intensité SHG des réseaux carrés de nanocylindres d'or de 80 nm, 120 nm et 160 nm de diamètre en fonction de leur déplacement le long de l'axe Z . Les points en	

	noir représentent les résultats expérimentaux et la courbe rouge l'ajustement numérique à l'aide de l'équation (4.40).....	164
4.21	Dérivée de l'intensité SHG du réseau carré de nanocylindre de 80 nm de diamètre en fonction de son déplacement le long des directions transversales X et Y . Les courbes noires représentent l'expérience et les courbes rouges l'ajustement numérique à l'aide des équations (4.41) et (4.42).....	166
4.22	Géométrie de la diffusion seconde harmonique d'un cylindre fini.....	175
4.23	Les trois rotations d'Euler (α, β, ξ) dans la convention $z - x - z$ où, le repère locale est désigné par (x', y', z') et le repère de la particule par (x, y, z)	179
4.24	Graphe polaire de l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation du champ incident pour un réseau hexagonal de nanocylindres d'or de 80 nanomètres de diamètre : en noir, l'intensité SHG polarisée verticalement (V, le long de l'axe X) et en rouge, l'intensité SHG polarisée horizontalement (H, le long de l'axe Y).....	182
4.25	Somme des intensités SHG polarisées horizontalement et verticalement pour le réseau hexagonal de nanocylindre d'or de 80 nm de diamètre et représentation schématique du principe de l'incohérence de la réponse SHG.....	183
4.26	Graphe polaire de l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation du champ incident pour un réseau hexagonal de nanocylindres d'or de 120 nanomètres de diamètre : en noir, l'intensité SHG polarisée verticalement (V, le long de l'axe X) et en rouge, l'intensité SHG polarisée horizontalement (H, le long de l'axe Y).....	185
4.27	Somme des intensités SHG polarisées horizontalement et verticalement pour le réseau hexagonal de nanocylindre d'or de 120 nm de diamètre et représentation schématique du principe de l'incohérence de la réponse SHG.....	186
4.28	Graphe polaire de l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation du champ incident pour les réseaux hexagonaux de nanocylindres d'or de 80 et 120 nanomètres de diamètre : en noir représentent les intensités SHG polarisées verticalement (V) et horizontalement (H) et en rouge l'ajustement théorique par l'équation (4.82).....	188
4.29	Graphe polaire de l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation du champ incident pour les réseaux hexagonaux de nanocylindres d'or de 80 et 120 nanomètres de diamètre : les points rouges représentent les intensités SHG	

	polarisées verticalement (V), les points noirs les intensités SHG polarisés horizontalement (H) et les courbes continues en rouge et en noir l'ajustement théorique selon l'équation (4.87).....	189
4.30	Graphe polaire de l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation du champ incident pour les réseaux carré, hexagonal et aléatoire de nanocylindres d'or de 80 nanomètres de diamètre : les points sous forme de triangles représentent les intensités SHG polarisées verticalement (V), les points sous forme de cercles les intensités SHG polarisés horizontalement (H) et les courbes continues l'ajustement théorique selon l'équation (4.82).....	193

Résumé

Dans ce travail, les caractéristiques morphologiques et les propriétés optiques linéaires et non linéaires de réseaux de nanocylindres d'or de différentes tailles et disposés selon trois configurations géométriques (carré, hexagonal et aléatoire) sur un substrat ont été étudiées. Pour cela, les techniques de la microscopie électronique à balayage, de la spectroscopie UV-visible et de la génération de second harmonique ont été utilisées.

L'augmentation du diamètre de base des nanocylindres entraîne un décalage vers le rouge de la résonance plasmon de surface. La faible dépendance de la réponse optique linéaire des nanocylindres avec la polarisation incidente indique une faible asymétrie dans la forme des nanocylindres. Pour les réseaux carrés et hexagonaux de nanocylindres avec un diamètre de 80 nm, la réponse optique linéaire est identique à celle de la particule isolée, tandis qu'un couplage radiatif à longue portée apparaît pour les nanocylindres de 120 et 160 nm de diamètres. Pour les réseaux aléatoires de nanocylindres, il y a un couplage champ proche significatif le long de la direction parallèle à la polarisation du champ électrique incident.

Dans la géométrie en transmission, la réponse optique non linéaire des nanocylindres est principalement incohérente, de nature dipolaire électrique, indépendante de l'arrangement géométrique et résultant de la brisure de la centrosymétrie de forme au niveau de leur surface dans un plan parallèle à la surface du substrat. Cependant, des mesures hors axe montrent que la contribution cohérente à la réponse non linéaire est dépendante de la taille suggérant que, à côté des nonlinéarités hors plan, les effets retard peuvent aussi jouer un rôle non négligeable.

Mots-clés : réseaux de nanocylindres d'or, extinction, plasmon de surface, génération de la seconde harmonique, dépendance en polarisation, réponse incohérent, nonlinéarité, défauts.

Abstract

In this work, the morphological characteristics, linear and non linear optical properties of gold nanocylinders arrays of various sizes arranged according to three geometrical configurations (square, hexagonal and random) on a substrate are studied. For this purpose, the techniques of scanning electron microscopy, UV-visible extinction spectroscopy and second harmonic generation are used.

The increase in the base diameter of the nanocylinders leads to a red-shift of the surface plasmon resonance frequency. The weak dependence of the linear optical response of the nanocylinders on the incident polarization indicates a low asymmetry in the shape of the nanocylinders. For square and hexagonal arrays of nanocylinders with 80 nm particle diameter, the optical response is similar to that of the isolated particle, while long-range coupling appears between nanocylinders with 120 and 160 nm particle diameters. For random arrays of nanocylinders, there is a significant near-field coupling along the direction parallel to the polarisation of the incident electric field.

For the on-axis transmission geometry, the nonlinear response of the nanocylinders is shown to be mainly incoherent, of pure electric dipole nature, independent of the geometrical arrangement and arising from the breaking of the centrosymmetric shape of the body of the cylinders in a plane parallel to the substrate surface. Small angle off-axis experiments however show that the coherent contribution to the nonlinear response is size dependent suggesting that, besides the out-of-plane nonlinearity, retardation effects may also play a nonnegligible role. No effect from the geometrical arrangement of the nanocylinders on the substrate is observed.

Keywords : gold nanocylinders arrays, extinction, surface plasmon, second harmonic generation, polarization dependence, incoherent response, nonlinearity, defects
