



HAL
open science

Optique sub-longueur d'onde et fluorescence moléculaire perturbée

Gérard Colas Des Francs

► **To cite this version:**

Gérard Colas Des Francs. Optique sub-longueur d'onde et fluorescence moléculaire perturbée. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2002. Français. NNT : . tel-00002498

HAL Id: tel-00002498

<https://theses.hal.science/tel-00002498>

Submitted on 1 Mar 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Toulouse III - Paul Sabatier

U.F.R. P.C.A.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ TOULOUSE III

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

pour obtenir le grade de

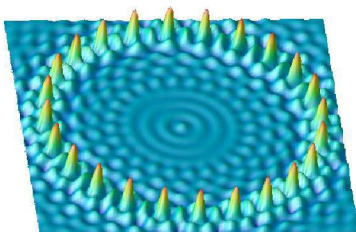
DOCTEUR

Spécialité : optique moléculaire

par

Gérard COLAS des FRANCS

**OPTIQUE SUB-LONGUEUR D'ONDE
ET
FLUORESCENCE MOLÉCULAIRE PERTURBÉE**



Soutenue le 3 octobre 2002 devant la commission d'examen composée de

MM. A. DEREUX, professeur, université de Bourgogne,Président
U. FISCHER, université de Münster,Examineur
C. GIRARD, directeur de recherche, CNRS Toulouse,Directeur de thèse
S. HUANT, directeur de recherche, université de Grenoble, Rapporteur
O.J.F. MARTIN, professeur, ETH Zürich,Rapporteur
A. MLAYAH, professeur, université Toulouse III,Examineur

*Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES-CNRS) UPR 8011
29, rue Jeanne Marvig, BP 4347 31055 TOULOUSE*

Remerciements

C'est lors d'une conférence de Jean-Pierre Launay en 1997 à Cachan que j'ai découvert les activités du groupe Électronique Moléculaire au Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales de Toulouse. Bien sûr, le domaine des nanosciences commençait déjà à être médiatisé et j'avais donc une vague idée des avancées et des promesses de cette nouvelle discipline. L'originalité de l'approche présentée par Jean-Pierre Launay au cours de sa conférence et la visibilité de sa thématique de recherche, dans un domaine pourtant peu propice à cela, m'ont vite convaincu de l'intérêt de me lancer dans cette voie.

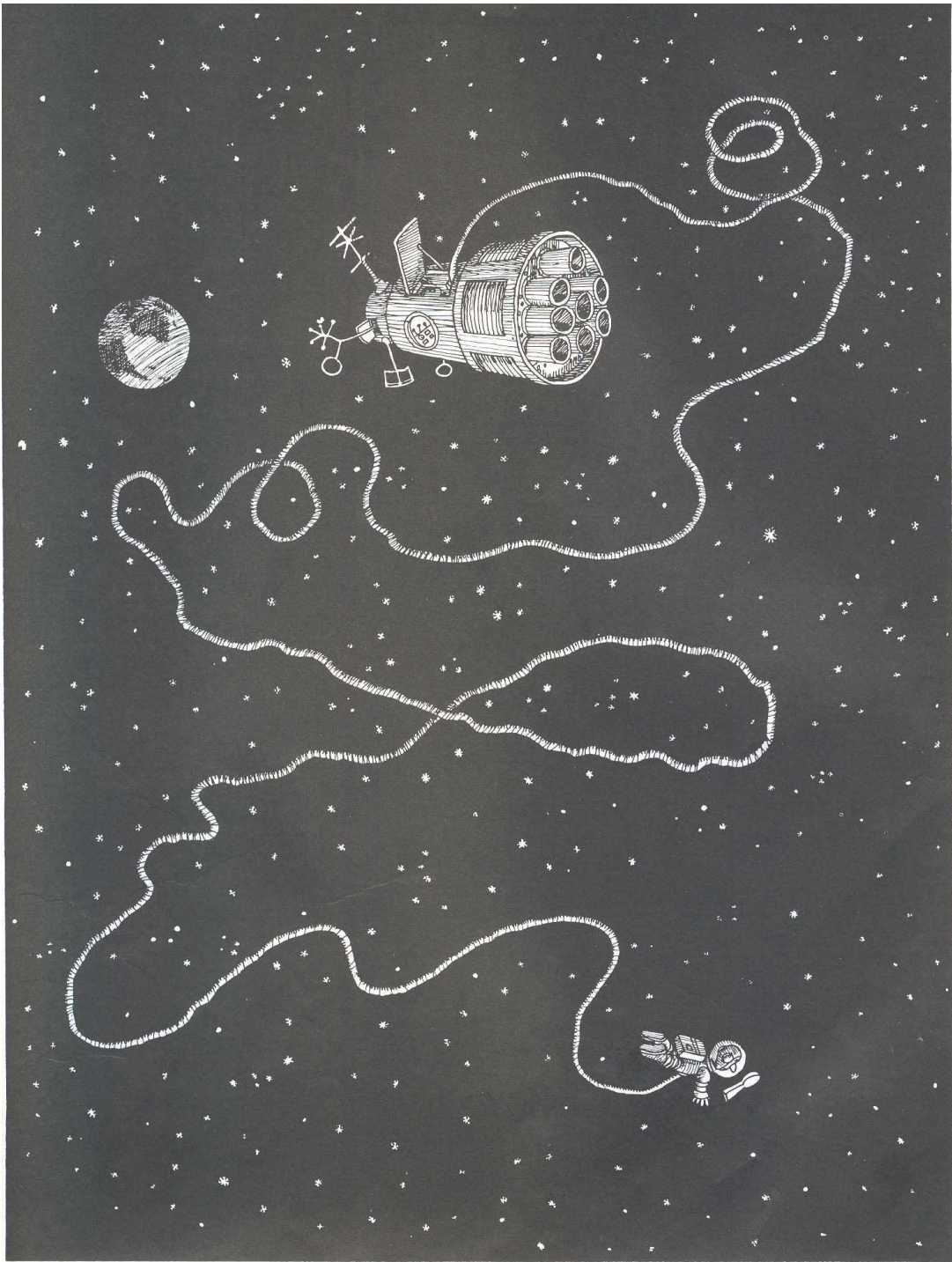
J'ai alors tout naturellement pris contact avec Jean-Pierre pour effectuer un stage de D.E.A. puis une thèse au sein du groupe. Je le remercie chaleureusement pour son accueil, sa disponibilité et sa grande ouverture d'esprit. Désireux d'avoir une compréhension fine des phénomènes mis en jeu et au vu de mon attrait pour la spectroscopie, nous avons défini un thème de recherche avec Christian Girard, chargé d'aborder le thème sous l'angle de l'optique. Il s'agissait de l'étude de l'interaction entre le champ proche optique et une molécule. Ce mémoire de thèse est ainsi l'aboutissement de trois années passées à explorer les mécanismes de la dynamique moléculaire déclenchée en champ proche optique. Quelques idées s'en dégagent même si il reste à réaliser un gros travail avant de concevoir un dispositif de photonique moléculaire intégrée. Sans les encouragements de Christian, je n'aurais sans doute jamais connu ces instants magiques où un coin du voile se lève. Je tiens ici à lui exprimer ma reconnaissance pour ce soutien et pour les nombreux échanges que nous avons pu avoir tout au long de ces années.

Il est vrai que le groupe est propice à l'épanouissement du chercheur. Créé en 1989 sous l'impulsion de Jean-Pierre Launay, André Gourdon et Christian Joachim, l'équipe Électronique Moléculaire a su croître en gardant intact la motivation et la spontanéité de ses débuts. J'en veux pour preuve les *Séminaires de Glisse avancée* au cours desquels j'ai pu apprécier la patience de Hao Tang, l'esprit festif de Élodie Sondaz, Thierry Ondarçuhu, Jacques Bonvoisin ou encore l'intrépidité de Tomaso Zambelli et Sébastien Gauthier au cours de sorties mémorables bien que périlleuses parfois. Au laboratoire, les échanges permanents entre physiciens et chimistes, entre expérimentateurs et théoriciens, stimulent la créativité. Ces échanges sont favorisés par l'amitié qui peut lier les différents membres du groupe. Ainsi, chacun sait trouver un soutien fort lors des moments de découragements et apprécier une compagnie joyeuse le reste du temps. Je souhaite avoir un mot tout particulier pour Stéphane Ami et Cédric Hortholary que j'espère revoir ailleurs que dans un loft à Sarcelles. Je terminerai en évoquant les conversations loufoques de Christophe Coudret, l'humanité de Mohamed Hliwa, les vains débats avec Gwénaél Rapenne jusqu'à ce que je trouve le soutien de Alexandre Carella, le tempérament de Agnès Piednoir et bien entendu la présence de Christine Viala, indispensable au sein du groupe. Je remercie par ailleurs Anne Altibelli et Jacques Aussoleil, du service informatique, pour leur aide permanente et leur grande efficacité.

Au-delà du CEMES, j'ai pu apprécier l'efficacité et la motivation de Jean-Claude Weeber et de Alain Dereux du groupe d'optique sub-micronique à Dijon au cours d'une collaboration heureuse et bénéfique. Je remercie d'ailleurs Alain Dereux d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude envers Olivier Martin à l'ETH de Zürich et Serge Huant de l'université Joseph Fournier à Grenoble qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie aussi Ulrich Fischer de l'université de Münster pour la chaleur et la spontanéité de son accueil en Allemagne et pour avoir accepté de participer au jury de thèse.

De même je suis touché de l'intérêt que Adnen Mlayah, professeur au laboratoire de physique du solide de l'université Paul Sabatier de Toulouse, a porté à ce travail.

Enfin, je désire saluer mon entourage. Mes parents pour leur compréhension et leurs encouragements. Je tiens sans aucun doute ce goût de la recherche et cette fascination pour l'électrodynamique de mon père qui fût d'ailleurs un lecteur attentif de ce manuscrit. Et surtout, je veux bénir la présence à mes côtés de ma femme Christine, alors que l'aspect lunatique de la recherche montrait déjà des signes fusionnels avec mon caractère.



Quino, Laissez-moi imaginer

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	11
I Revue générale	13
1 Champ proche	13
1.1 Ondes évanescentes et optique de champ proche	13
1.2 Microscope optique en champ proche	14
2 Fluorescence en champ proche	15
2.1 Inhibition de fluorescence	15
2.2 Caractérisation du champ proche optique	16
2.3 Détection de molécules uniques	16
3 Théories du champ proche optique en présence d'une molécule	17
3.1 Calcul de la topographie du champ proche optique	17
3.2 Fluorescence en géométrie confinée	18
PREMIÈRE PARTIE : APPROCHE CLASSIQUE	21
II Présentation du formalisme	23
1 Introduction	23
2 Résolution des équations de Maxwell	24
2.1 Notion de fonction de Green	24
2.2 Susceptibilité du champ électrique	25
2.3 Forme résolue de l'équation de Lippmann–Schwinger	29
2.4 Généralisation de la susceptibilité du champ	33
3 Densité locale d'états photoniques (LDOS)	35
3.1 Représentation spectrale	36
3.2 Densité locale d'états photoniques	37
4 Algorithme	39
4.1 Résolution numérique de l'équation de Dyson	40
4.2 Choix du maillage et termes de dépolarisation	42
4.3 Quelques caractéristiques de l'algorithme	43
5 Quelques éléments sur le phénomène de fluorescence moléculaire au voisinage d'une surface	44
5.1 Modèle de Drude–Lorentz	44
5.2 Perturbation de la fluorescence par l'environnement	45

6	Bilan : optique en géométrie confinée	48
6.1	Champ proche optique	48
6.2	Dipôle de fluorescence	49
III	Microscopie en champ proche optique	51
1	Introduction	51
2	Mode détection (PSTM)	53
2.1	Champ d'excitation	54
2.2	Modélisation de la détection du champ proche par la molécule	56
2.3	Signal de fluorescence	59
2.4	Simulations numériques	61
3	Mode illumination (SNOM)	66
3.1	Calcul du signal transmis sous l'échantillon	66
3.2	Expression du signal transmis en fonction de la LDOS	69
3.3	Interprétation d'images expérimentales	74
3.4	Cartographie de la LDOS	76
4	Conclusion	80
DEUXIÈME PARTIE : APPROCHE QUANTIQUE		83
IV	Approche quantique de la fluorescence moléculaire en géométrie confinée	85
1	Introduction	85
2	Interaction lumière-matière	86
2.1	Théorie de la réponse linéaire et notion de susceptibilité	87
2.2	Susceptibilité du champ en présence d'un objet	92
2.3	Propriétés générales du tenseur susceptibilité du champ	93
3	Fluorescence en géométrie confinée	97
3.1	Opérateur densité	98
3.2	Excitation de la molécule	100
3.3	Relaxation de la molécule	101
3.4	Equations d'évolution	105
4	Fluorescence par transfert résonnant d'énergie déclenché en champ proche optique	107
4.1	Fluorescence par transfert d'énergie résonnant (FRET)	107
4.2	Description du système moléculaire	109
4.3	Equations de Bloch optiques associées au système de deux chromophores	112
4.4	Extension à une assemblée de couples donneurs–accepteurs	116
4.5	Simulations numériques	117
4.6	Perturbation de la fluorescence par l'environnement	118
5	Conclusion	121
TROISIÈME PARTIE : VERS L'ADRESSAGE OPTIQUE DE MO- LÉCULES UNIQUES		123
V	Adressage optique de molécules uniques en géométrie coplanaire	125
1	Introduction	125

2	Guidage optique sub-longueur d'onde	126
2.1	Modes d'adressage par onde de lumière évanescente	128
2.2	Guides homogènes	133
2.3	Guides hétérogènes	136
2.4	Vers des circuits optiques de dimensions latérales sub-longueur d'onde	139
3	Adressage d'une molécule fluorescente en géométrie coplanaire	141
3.1	Dispositif expérimental	141
3.2	Signal de fluorescence	142
4	Conclusion et perspectives	142
 Conclusion générale		 145
 Bibliographie		 147
 QUATRIÈME PARTIE : Annexes		 159
A	Différentes formes des tenseurs susceptibilité du champ dans le vide et en présence d'une surface plane	161
1	Susceptibilité du champ dans le vide	161
1.1	Forme non-retardée et limite électrostatique	161
1.2	Forme asymptotique retardée	161
2	Susceptibilité du champ en présence d'une surface	162
2.1	Décomposition en ondes planes	162
2.2	Conditions aux limites	164
2.3	Champ au-dessus de la surface	164
2.4	Champ au-dessous de la surface	167
3	Formes approchées de la susceptibilité du champ en présence d'une surface	167
3.1	Zone de champ proche	167
3.2	Zone d'onde	168
B	Analyse numérique du lien entre le mode détection (PSTM) et le mode illumination (SNOM)	171
C	Etude du PSTM à sonde moléculaire à l'aide des équations de Bloch optiques	175
1	Champ proche électrique	175
2	Régime stationnaire	176
3	Relaxation de la molécule	177

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'objectif de cette thèse est d'ouvrir une voie vers la miniaturisation de dispositifs optiques dont l'élément actif serait une unique molécule. Pour atteindre ce but, il est primordial de confiner la lumière sur des aires de taille comparable à celle de la molécule que l'on veut adresser. Cela signifie que l'on doit illuminer des régions de taille sub-longueur d'onde. Le phénomène d'optique de champ proche, étudié à partir de la fin des années 1980, est rapidement apparu comme un moyen de répondre à cette contrainte [1, 2, 3, 4]. On a pu assister à un extraordinaire engouement de la communauté scientifique pour ce domaine. Très rapidement, des résultats prometteurs ont été obtenus [5, 6, 7, 8, 9]. Il s'agissait de démontrer la possibilité d'exciter une unique molécule fluorescente à l'aide d'un champ optique confiné. Nous donnerons une description de ces expériences lors d'une revue générale (chapitre I). Après cette euphorie, l'enthousiasme s'est de nouveau reporté sur le microscope à effet tunnel électronique (STM). En effet, le STM s'est développé plus rapidement et a permis de nombreuses études de phénomènes à l'échelle de la molécule unique. Le lecteur intéressé par les techniques d'études et les possibles applications du champ proche (optique ou électronique) pour déclencher un phénomène moléculaire est renvoyé au rapport *Nanocomposants et nanomachines* réalisé par l'Observatoire Français des Techniques Avancées [10]. Il s'agit de faire réaliser les fonctions logiques, non plus à partir de matériaux semi-conducteurs, mais par des molécules. La synthèse de molécules nouvelles devrait offrir une large classe de débouchés (fonctions logiques, calculs quantiques, statistique d'émission de photons, ...). Dans ce domaine, le "tout optique" est une voie pleine de promesses. En effet, un dispositif optique devrait conduire à des vitesses de réaction élevées contrairement à un dispositif moléculaire déclenché par une excitation électronique.

Ainsi, les récents progrès de la microscopie en champ proche optique ouvrent de nouvelles perspectives pour l'adressage optique de molécules uniques [11, 12, 13, 14, 15]. C'est donc dans ce nouveau contexte que nous proposons l'étude de la fluorescence moléculaire déclenchée en champ proche. Il s'agit d'une étude théorique qui s'appuiera autant que possible sur des données expérimentales tirées de la littérature ou bien obtenues au cours de notre collaboration avec l'équipe d'optique sub-micronique dirigée par A. Dereux au Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne à Dijon.

Finalement, le point de mire de cette thèse est l'étude d'un dispositif optique coplanaire dont l'élément actif est une molécule unique. Cet objectif soulève deux défis majeurs. Le premier est de transporter et de confiner la lumière à la position de la molécule. Le second est d'analyser la réponse d'un tel dispositif à une excitation optique. Au-delà des difficultés expérimentales à surmonter, nous devons établir un formalisme capable de décrire ce type de configuration. Au cours de ce travail de thèse, nous établirons progressivement un formalisme capable de répondre

à ces enjeux. Nous verrons tout d'abord au cours d'une brève revue générale (chapitre I) les difficultés auxquelles on est confronté lors de l'étude des phénomènes d'optique sub-longueur d'onde en présence d'une molécule.

Dans la première partie, nous utiliserons un modèle phénoménologique pour décrire la fluorescence moléculaire déclenchée en champ proche. Ce modèle nous conduira à introduire la notion de susceptibilité du champ. Nous verrons comme exemple d'application l'étude de deux configurations de microscopes en champ proche optique utilisant une sonde moléculaire. Ces applications illustreront de manière synthétique les principales caractéristiques de la fluorescence en géométrie confinée (description du champ d'excitation, perturbation de la fluorescence, ...). De plus, l'analyse de ces microscopes à sondes moléculaires nous conduira à exprimer précisément la nature du signal selon le type de configuration utilisée. Il est en effet curieux de constater que contrairement au microscope à effet tunnel électronique dont la théorie fut établie par J. Tersoff et D.R. Hamann dès 1983 [16], la nature du signal détecté dans les différentes configurations de microscopes en champ proche optique fait toujours l'objet de débats. Cela vient sans doute de la difficulté d'obtenir des images ayant une bonne résolution. Nous pouvons toutefois considérer que ce domaine est maintenant arrivé à maturité et qu'il est possible de comparer les analyses théoriques et numériques avec des images expérimentales d'excellente qualité. Nous établirons de plus un résultat utile pour la suite. En effet, il apparaîtra que les microscopes optiques en champ proche sont des outils de choix pour l'étude expérimentale des grandeurs électromagnétiques qui gouvernent la fluorescence moléculaire : c'est à dire le champ électrique d'excitation et la durée de vie de fluorescence de la molécule au sein de son environnement.

Ce modèle est néanmoins insuffisant dès que l'on s'intéresse à la dynamique interne de la molécule. Dans la seconde partie, nous établirons donc un formalisme capable de décrire la dynamique moléculaire en prolongeant le formalisme de la première partie à partir d'une approche quantique de l'interaction matière-rayonnement. Cela nous amènera à intégrer la susceptibilité du champ associée à la configuration expérimentale dans les équations de Bloch optiques. Il sera alors possible de décrire de nombreux phénomènes photophysiques déclenchés dans le champ proche (transfert d'énergie par couplage dipôle-dipôle, statistique d'émission de photons, fluorescence moléculaire perturbée, ...).

Nous verrons alors dans la dernière partie comment utiliser l'ensemble des résultats obtenus en vue d'une étude préliminaire d'un dispositif d'adressage optique de molécules uniques en géométrie coplanaire. Nous ne donnerons que quelques pistes qui pourront être étudiées en détail par la suite. Nous montrerons en particulier que l'excitation de guides diélectriques de section de l'ordre ou inférieure à la longueur d'onde par une onde évanescente ouvre une voie prometteuse pour la réalisation de systèmes optiques utilisant une molécule. L'utilisation du formalisme de la susceptibilité du champ couplée aux équations de Bloch optiques devrait ensuite permettre de considérer des fonctions particulières, selon le type de molécule utilisée.

REVUE GÉNÉRALE

Dans ce premier chapitre, nous décrivons brièvement le champ proche optique et nous présentons une revue rapide des études théoriques ou expérimentales de ce domaine. De plus, dans le contexte de ce travail de thèse, nous insisterons plus particulièrement sur la description des mécanismes de couplage entre champ proche optique et molécules fluorescentes.

1 Champ proche

Le champ proche est la manifestation d'un phénomène plus général qui apparaît dès qu'une onde rencontre un obstacle (particule isolée, surface d'un corps solide, ...). Il concerne aussi bien les ondes lumineuses (champ proche optique) que les ondes acoustiques (champ proche acoustique) ou encore les ondes de matière [17]. A ce dernier exemple est associée la fameuse microscopie à effet tunnel électronique qui fut la première application directe du concept de champ proche. Dans la plupart des situations expérimentales, le champ proche optique peut être traité dans le cadre de l'électrodynamique classique, i.e. en résolvant les équations de Maxwell. Depuis 1991, diverses expériences originales alliant champ proche optique et molécules uniques ont été décrites dans la littérature [18]. L'attrait principal est de profiter des propriétés de fort confinement du champ proche optique pour étudier la réponse optique à l'échelle de la molécule. Au sein de cet environnement, la molécule se comportera comme un *objet quantique* mais sa réponse dépendra de la structure du champ proche optique. Nous montrerons dans les chapitres II et IV de quelle manière le formalisme des *susceptibilités du champ* peut établir le lien entre ces deux aspects.

1.1 Ondes évanescentes et optique de champ proche

L'optique de champ proche exploite le champ électromagnétique évanescent qui apparaît à proximité d'un objet réfléchissant ou diffusant la lumière. L'importance de ce phénomène est considérable. En effet, dans le champ proche l'énergie peut se concentrer dans des régions petites par rapport à la longueur d'onde. L'exemple le plus populaire est celui de la réflexion totale (cf. figure (1)). Supposons qu'une onde plane se propage à l'intérieur d'un matériau transparent d'indice optique n . Lorsque celle-ci rencontre une interface plane avec un angle d'incidence supérieur à l'angle critique θ_c tel que $1 - n^2 \sin^2 \theta_c = 0$, on a réflexion totale de l'onde incidente. Afin d'assurer les conditions aux limites de l'électromagnétisme, ce phénomène est accompagné d'une onde de surface dite évanescente dans le demi-espace vide. L'adjectif évanescent traduit ici le fait que l'intensité du champ décroît exponentiellement lorsque l'on s'éloigne de la

surface. En d'autres termes, cela signifie qu'il n'y a pas de lumière observable au-dessus d'un échantillon transparent éclairé en réflexion totale.

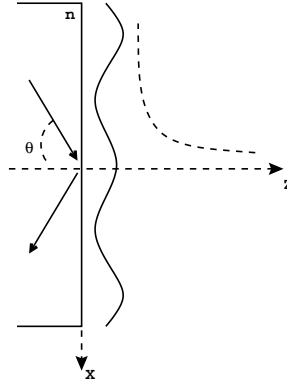


FIG. 1 – Création d'une onde de surface par réflexion totale interne. L'onde est délocalisée dans le plan de la surface et décroît exponentiellement dans la direction perpendiculaire.

D'autres formes plus complexes d'ondes évanescentes peuvent être mises en évidence. Ce phénomène apparaît, par exemple, en éclairant un écran parfaitement opaque percé d'un orifice de diamètre inférieur à la longueur d'onde. Il se forme alors des distributions tridimensionnelles de lumière évanescente de l'autre côté de l'écran [19, 20, 21].

Le rayonnement d'un dipôle dans le vide présente la particularité de combiner les ondes propagatives et non propagatives [22]. Ainsi, le champ électrique rayonné par un dipôle dans le vide se décompose en trois termes (voir la relation (II.40) du chapitre II). Outre le terme en $1/R$ responsable de la propagation de l'énergie, il existe aussi des termes en $1/R^2$ et $1/R^3$ qui ne contribuent pas au champ lointain mais qui sont prépondérants dans la zone dite de champ proche (c'est à dire à des distances inférieures à la longueur d'onde). Ces termes, qui ne propagent pas d'énergie, représentent le champ proche dipolaire.

1.2 Microscope optique en champ proche

Bien que l'existence du champ proche optique soit connue de longue date, son utilisation en microscopie est récente et a été fortement stimulée par les travaux réalisés en microscopie électronique à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscopy) inventée par G. Binnig et H. Rohrer au début des années 1980 [23]. Le principe de la microscopie de champ proche est de détecter localement l'information contenue dans les composantes évanescentes du champ, ce qui est rendu possible par l'utilisation d'une sonde locale. La difficulté technique réside principalement dans la fabrication de la sonde ainsi que dans son positionnement à des distances nanométriques de l'échantillon. Dans ce domaine, la microscopie en champ proche optique a bénéficié des avancées de la microscopie STM, notamment pour les problèmes d'asservissement de la pointe. Nous reviendrons en détail sur les microscopes en champ proche optique dans le chapitre III. Deux configurations génériques sont représentées sur les figures (2a) et (2b). i) La première utilise une onde de surface. Par analogie avec le STM, elle fut baptisée Photon Scanning Tunneling Microscope (PSTM) [1, 4, 3]. ii) La seconde utilise le champ proche dipolaire pour illuminer l'objet au-dessus de la surface. L'acronyme SNOM (Scanning Near-field Optical Microscope) est généralement réservé à cette dernière configuration [2, 24]. Signalons un article de N. van Hulst *et al* traitant des débuts de la microscopie du champ proche

optique [25] et l'article de revue écrit par D. Courjon et C. Bainier pour un aperçu général et très pédagogique de celle-ci [26]. Dans les deux cas, la caractéristique essentielle réside dans

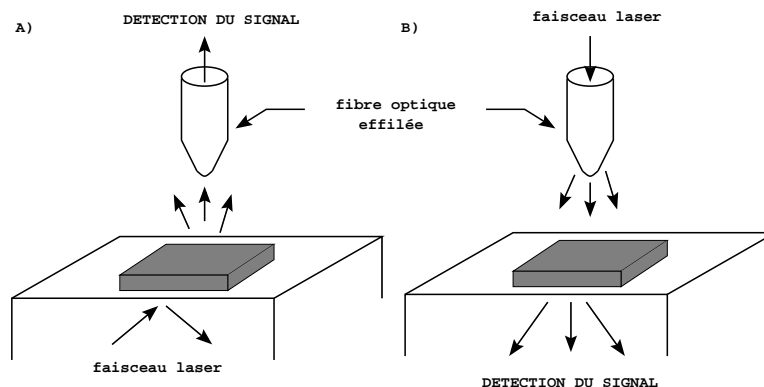


FIG. 2 – Montages de microscope en champ proche optique. a) Mode détection ; l'onde de surface est détectée localement à l'aide d'une fibre optique effilée au-dessus de la surface (PSTM). b) Mode illumination ; l'objet est illuminé avec l'onde non radiative formée à l'extrémité de la pointe. Le signal est détecté par transmission sous la surface (SNOM).

la pointe constituée d'une fibre optique effilée à son extrémité qui sert soit à détecter l'onde de surface, soit à engendrer une onde évanescente. Dans ce dernier cas, le couplage du champ proche optique avec l'objet conduit à la formation d'une onde propagative détectée par transmission. Il existe des variantes de ces deux configurations types que nous analyserons plus en détail dans le chapitre III. Conceptuellement, la pointe doit être aussi ponctuelle que possible pour analyser au mieux les caractéristiques du champ proche optique [27]. Cet argument, qui place la molécule unique dans la catégorie des sondes idéales, sera une des motivations qui nous conduiront à étudier le phénomène de la fluorescence moléculaire en champ proche.

2 Fluorescence en champ proche

Dès les débuts de la microscopie en champ proche optique, l'intérêt de travailler sur une molécule fluorescente unique est apparu évident [18]. Cela a conduit à toute une classe d'expériences de détection de molécules uniques ou inversement qui utilisent la molécule fluorescente pour cartographier le champ proche optique. Avant de détailler ces expériences et les études théoriques qui les accompagnent, nous rappelons une des particularités importantes de la fluorescence d'une molécule proche d'une surface. Il s'agit de la diminution voire l'extinction du signal de fluorescence qui a lieu lorsque la molécule est proche d'une surface diélectrique ou métallique.

2.1 Inhibition de fluorescence

De nombreuses expériences et études théoriques réalisées depuis les années 1970 ont révélé l'extinction du signal de fluorescence d'une molécule lorsque celle-ci est placée au voisinage d'une surface métallique (voir l'article de revue de W.L. Barnes [28]). Le déclin de la durée de vie de fluorescence qui a lieu lorsque la molécule est proche d'une surface peut être dû à la diminution du nombre d'états de photon accessibles ainsi qu'aux transferts d'énergie non radiatifs de la molécule vers le matériau si celui-ci est dissipatif. Cet aspect doit obligatoirement

être pris en compte dès que l'on s'intéresse à la fluorescence d'une molécule placée en géométrie confinée. Nous reviendrons en détail sur ce point tout au long de ce travail, en particulier lorsque nous étudierons une configuration de PSTM dans laquelle la sonde est une molécule unique (paragraphe (2) du chapitre III) [29, 30]. Cette inhibition de la fluorescence n'est pas nécessairement contradictoire avec l'utilisation d'une molécule en champ proche optique. Ainsi la forte dépendance entre la durée de vie de fluorescence et la topographie de l'échantillon a amené plusieurs auteurs à proposer une microscopie basée sur la lecture de la durée de vie en fonction de la position de la molécule au-dessus de la surface [31, 32, 33, 34]

2.2 Caractérisation du champ proche optique

Le caractère ponctuel d'une molécule comparé aux domaines de variations du champ proche optique confère à la molécule unique le statut d'*outil idéal* pour sonder la forme du champ proche. Cette expérience a été réalisée dès 1993 par E. Betzig et R.J. Chichester pour cartographier l'intensité du champ électrique engendré au voisinage d'une pointe SNOM [5]. Elle a permis de donner une vérification expérimentale éclatante des travaux théoriques de H.A. Bethe publiés en 1944 [19]. Cette méthode est maintenant souvent utilisée pour caractériser les pointes de microscopes du champ proche optique [35, 36, 37, 38]. Dans ces expériences, l'influence de l'orientation de la molécule-sonde par rapport à la pointe a été mise en évidence de façon très claire en analysant la forme de l'image à partir de modèles théoriques, principalement par L. Novotny à l'université de Rochester, en collaboration avec le groupe de N. van Hulst à l'université de Twente [11, 12, 39, 40].

2.3 Détection de molécules uniques

Réciproquement, il est très fructueux d'utiliser les propriétés de fort confinement du champ proche optique pour sonder les propriétés d'une seule molécule. Une application directe est la détection de molécules uniques qui couvre un large domaine dans lequel l'utilisation du champ proche n'est qu'une des nombreuses possibilités (voir les références [41] et [42] pour une revue complète). Ainsi, en corollaire de l'expérience de E. Betzig et R.J. Chichester, cette méthode a été appliquée à la localisation et à l'étude de l'orientation des molécules dans les membranes lipidiques [18]. Cette classe d'expériences constitue aussi un point de ralliement entre les communautés du champ proche et de la spectroscopie de molécules uniques, ouvrant de larges perspectives, notamment pour l'étude de la durée de vie de molécules uniques [8, 6, 43, 44] ou pour la spectroscopie Raman [45, 46, 47, 48].

Le cas du transfert d'énergie résonnant est particulièrement intéressant. Ce phénomène, bien connu en photochimie, est appelé transfert de Förster ou FRET (Fluorescence Resonant Energy Transfer). Il implique un couplage dipôle-dipôle entre deux molécules fluorescentes. Le paragraphe (4) du chapitre IV replacera ce phénomène dans le contexte du champ proche. Le groupe de G. Dietler à l'université de Lausanne et celui de R. Dunn de l'université du Texas ont d'ailleurs développé simultanément un SNOM basé sur ce principe dans lequel des molécules posées sur la pointe sont couplées avec les molécules que l'on veut détecter sur la surface, ils ont ainsi obtenu une résolution sur la position des molécules pouvant atteindre quelques dizaines de nanomètres [49, 50, 51].

3 Théories du champ proche optique en présence d'une molécule

Pour clore cette revue générale de l'interaction entre champ proche optique et molécule fluorescente, nous détaillons ici les principales méthodes mises en place pour analyser ces couplages. Dans ce domaine, la plupart des méthodes considèrent de façon indépendante la forme du champ proche et l'influence de l'environnement sur la durée de vie de la molécule.

3.1 Calcul de la topographie du champ proche optique

Le régime du champ proche optique apparaît pour des objets de dimensions caractéristiques d de l'ordre ou inférieures à la longueur d'onde λ du champ électromagnétique. Ce phénomène de type ondulatoire doit être étudié à partir des quatre équations de Maxwell. On distingue en général trois régimes en fonction du rapport λ/d :

- (i) $\lambda \ll d$; l'objet est de grande taille par rapport à la longueur d'onde de la lumière, le cas limite $\lambda/d \rightarrow 0$ renvoie à l'optique géométrique. On trouve aussi dans cette catégorie l'étude de la diffraction qui correspond à l'étude du champ en présence d'un objet de taille de l'ordre de la longueur d'onde mais à des distances grandes par rapport à celle-ci (zone d'onde). La théorie de diffraction de Kirchhoff qui utilise une description scalaire du champ électromagnétique est alors satisfaisante. La similitude de ce dernier cas avec le champ proche qui concerne des objets de tailles comparables à la longueur d'onde mais à des distances aussi comparables à celle-ci indique qu'une simple généralisation de la théorie de la diffraction devrait permettre de s'intéresser au régime du champ proche.
- (ii) $\lambda \gg d$; l'objet est de petite taille par rapport à la longueur d'onde de la lumière. Ici à nouveau, on peut distinguer deux cas limites. Si on s'intéresse aux propriétés électroniques de la matière il est alors nécessaire d'utiliser l'électrodynamique quantique [52, 53, 54, 55]. Par contre, si on se concentre plutôt sur la zone d'onde, une description classique est suffisante. Notons que le régime électrostatique qui revient à étudier le champ électromagnétique à des distances très faibles mais pour de gros objets rentre dans cette catégorie. Encore une fois, ce dernier cas est similaire au régime du champ proche qui doit pouvoir être traité de cette façon.
- (iii) $\lambda \approx d$; c'est le régime intermédiaire, aussi appelé régime mésoscopique. Dans ce cas général, aucune approximation n'est possible. Il faut alors résoudre les équations de Maxwell sans approximation. Toutefois, dans certains cas particuliers, il est possible de réintégrer les deux cas limites (i) et (ii).

Principales théories mises en oeuvre pour l'optique de champ proche

Une première méthode, dite Finite Difference Time Domain est directement issue des travaux de résolution des équations de Maxwell en champ lointain et a rapidement été appliquée au régime du champ proche. Il s'agit de résoudre directement les équations de Maxwell, de manière itérative, en discrétisant l'espace et le temps. Elle est particulièrement bien adaptée à l'étude des phénomènes transitoires [56].

En présence d'objets de formes périodiques, il est naturel de travailler dans l'espace réciproque de Fourier. Par exemple, la méthode différentielle, développée à Marseille autour de M. Nevrière et D. Maystre pour l'étude de la diffraction par des réseaux, repose sur le calcul numérique dans l'espace des fréquences des matrices de transmission et de réflexion aux interfaces.

Son application au domaine du champ proche donne des résultats en excellent accord avec les images expérimentales [57]. Dans la même catégorie, la méthode de Rayleigh perturbative peut être assimilée à une forme vectorielle de la théorie de Kirchhoff. Cette méthode consiste aussi à résoudre les équations de Maxwell dans l'espace réciproque de Fourier. Cependant, elle utilise un développement limité au premier ordre du relief de la surface et n'est donc valable que pour de faibles rugosités. Toutefois, D. Van Labeke, au laboratoire Duffieux à Besançon a appliqué avec succès cette méthode au régime du champ proche optique. En particulier, il a montré qu'en étendant le développement aux ordres suivants, on retrouve le développement de Born de la méthode exacte basée sur la fonction de Green. Une description détaillée de cette méthode est présentée au chapitre 3 de la référence [58].

La méthode de la fonction de *Green dyadique*, appelée aussi méthode de la *susceptibilité du champ* par la communauté de la physique moléculaire, travaille simultanément dans l'espace cartésien des positions et dans l'espace réciproque des fréquences. C'est en fait une méthode qui permet de s'intéresser à des géométries compliquées (cf. le chapitre 4 de la référence [58]). Il est important de souligner que cette méthode dérive aussi bien d'un traitement quantique du champ et de la matière (chapitre IV) que de la résolution des équations de Maxwell dans un environnement physique donné (chapitre II). Cela lui confère des qualités pour décrire le régime du champ proche. Toute la difficulté technique de cette méthode réside dans la recherche de la fonction de Green dyadique (tenseur de rang 2) en présence d'un environnement matériel. Cette recherche peut bien sûr se faire de façon exacte. Cependant, il est souvent nécessaire de faire des approximations. Par exemple, dans certains cas, la surface de départ peut être traitée dans le régime électrostatique décrit dans le point (ii).

Outre ces trois méthodes principalement orientées vers la simulation numérique des phénomènes intervenant en optique de champ proche, d'autres pistes plus analytiques ont été développées. Par exemple, l'application du théorème de réciprocité au domaine du champ proche conduit à l'énoncé de principes fondamentaux qui peuvent faciliter l'interprétation d'expériences [59, 60, 61]. Cela a conduit R. Carminati et J.-J. Greffet, de l'Ecole Centrale de Paris, à proposer une généralisation de la théorie de Bardeen, précédemment réservée au STM, pour le domaine de l'optique de champ proche [62]. Ce principe a aussi permis de démontrer certaines équivalences entre les configurations de type PSTM et de type SNOM [63]. Nous utiliserons cette dernière propriété pour interpréter simplement les images obtenues avec un SNOM en mode illumination au chapitre III. Cette méthode peut aussi être couplée avec des méthodes numériques, en particulier la méthode de la susceptibilité du champ pour des simulations de résultats expérimentaux (voir par exemple le chapitre 2 de la référence [58]).

3.2 Fluorescence en géométrie confinée

Nous avons vu que la principale caractéristique de la fluorescence en géométrie confinée est la modification des durées de vie de la molécule. Ce phénomène se modélise assez fidèlement en traitant la fluorescence comme le rayonnement du dipôle de transition. L'influence de l'environnement est alors traitée numériquement à partir d'une des méthodes décrites dans les pages précédentes [64, 65, 9, 31].

Malgré son aspect phénoménologique, cette description fournit un modèle simple de la fluorescence d'une molécule excitée en champ proche. Nous l'utiliserons dans le chapitre III pour décrire un modèle de microscope optique en champ proche basé sur le positionnement d'une

sonde moléculaire. Les vertus pédagogiques de cette description idéalisée ne doivent pas masquer ses limitations au niveau du traitement réaliste de la molécule active. Par ailleurs, une description rigoureuse de l'émission spontanée tenant compte de la quantification du champ au voisinage de nanostructures est actuellement hors de portée [66]. Nous avons donc opté pour un formalisme mixte basé sur le calcul de la susceptibilité du champ pour décrire l'environnement moléculaire et les équations de Bloch optiques pour décrire l'évolution de population des niveaux de la molécule. Avec cette méthode hybride, il est possible d'aborder des situations extrêmement complexes incluant notamment :

- (i) la géométrie exacte de la surface de l'échantillon,
- (ii) des éléments de matières, tels que les métaux, dont l'indice optique présente des phénomènes dissipatifs importants,
- (iii) des distributions moléculaires aléatoires ou ordonnées.

Ainsi, il sera possible de caractériser la fluorescence d'une molécule en champ proche même pour des situations complexes. Un exemple d'application est exposé au chapitre IV traitant du transfert d'énergie résonant entre deux molécules excitées en champ proche optique (paragraphe (4)).

Première partie
APPROCHE CLASSIQUE

PRÉSENTATION DU FORMALISME

1 Introduction

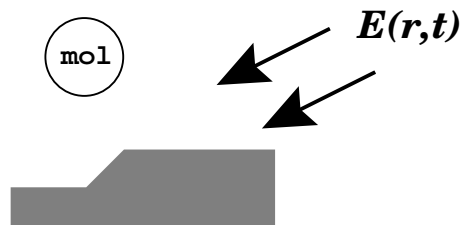


FIG. 1 – *Allure générale de la configuration étudiée. La molécule est excitée par un champ électrique, en présence d’un environnement matériel de forme et de composition plus ou moins complexe.*

De façon générale, le problème qui nous intéresse est symbolisé par les trois ingrédients rassemblés dans la figure (1). Il s’agit d’établir un formalisme permettant de décrire de façon satisfaisante la fluorescence d’une molécule excitée en champ proche. Le fait de travailler en champ proche optique implique que la molécule se trouve à proximité d’un environnement pouvant être complexe dans sa forme mais aussi dans sa composition. Le formalisme doit donc tenir compte de la topographie du champ d’excitation mais aussi de la perturbation de la fluorescence engendrée par cet environnement. Cela s’inscrit dans le cadre plus général de l’interaction lumière–matière.

Afin d’appréhender simplement les différents phénomènes mis en jeu dans une telle étude, nous allons commencer avec un modèle idéalisé où la molécule fluorescente est assimilée à un dipôle oscillant. Dans cette description, le signal de fluorescence émis par la molécule est l’intensité rayonnée par ce dipôle à l’infini, dans un angle solide de détection défini au préalable. Malgré cet aspect simplifié, la résolution des équations de Maxwell permet de traiter la plupart des situations faisant intervenir la fluorescence d’une molécule en champ proche. Toutefois, la mise en place d’un formalisme capable de décrire correctement le champ proche mais aussi la dynamique interne de la molécule nécessite de considérer une approche quantique des degrés internes de celle-ci. Cet aspect sera développé au chapitre IV. Dans ce premier chapitre, nous partons de la résolution des équations de Maxwell en présence de matière à l’aide des fonctions de Green [67, 68, 69, 70]. Nous montrerons ensuite que cela permet de traiter simplement la fluorescence d’une molécule dans le cadre du modèle dipolaire. Ceci nous permettra de nous familiariser avec le formalisme de la susceptibilité du champ. D’autre part, le modèle dipolaire de

la fluorescence d'une molécule conduit à mettre en évidence les particularités de la fluorescence en géométrie confinée.

2 Résolution des équations de Maxwell

Dans cette première partie, nous utilisons la présentation de la résolution des équations de Maxwell à partir des fonctions de Green exposée dans le chapitre 4 du livre “*Le champ proche optique*” édité par D. Courjon et C. Bainier [58]. Cette présentation s'appuie sur la notion d'opérateurs différentiels agissant sur les champs électromagnétiques. Cette approche présente une analogie directe avec le formalisme de résolution de l'équation de Schrödinger à l'aide des fonctions de Green dont on trouve un exposé synthétique dans l'ouvrage intitulé “*Green's functions in quantum physics*” écrit par E. Economou [71]. Une des différences entre ces deux exposés est liée au caractère vectoriel du champ électromagnétique qui nécessite d'utiliser des fonctions de Green dyadiques (tensorielles) et non scalaires comme dans le cas d'électrons non polarisés (sans effet de spin).

2.1 Notion de fonction de Green

Soit un objet de forme quelconque, nous cherchons à exprimer les champs électromagnétiques $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ en tout point du système. Pour cela, une méthode dérivée des fonctions de Green scalaire se révèle particulièrement efficace. Rappelons tout d'abord la signification du concept de fonction de Green. Considérons un opérateur différentiel $O_{\mathbf{r}}$ et l'équation avec second membre suivante :

$$O_{\mathbf{r}}f(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}), \quad (\text{II.1})$$

où $f(\mathbf{r})$ et $h(\mathbf{r})$ sont deux fonctions quelconques de la variable $\mathbf{r} = (x, y, z)$. La fonction de Green $\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ associée à cette équation est définie par

$$O_{\mathbf{r}}\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{II.2})$$

Ces fonctions $\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ dépendent toujours de deux vecteurs positions \mathbf{r}' et \mathbf{r} appelés quelquefois point source et point cible respectivement. Elle sont tabulées pour un grand nombre d'opérateurs différentiels utilisés en physique [71] et jouent un rôle important dans la théorie mathématique des équations différentielles puisque leur connaissance suffit à résoudre toutes formes de solutions particulières associées à l'équation différentielle de départ. En effet, à partir de l'équation (II.1), on peut écrire :

$$f(\mathbf{r}) = O_{\mathbf{r}}^{-1}h(\mathbf{r}) \quad (\text{II.3})$$

$$= O_{\mathbf{r}}^{-1} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')h(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (\text{II.4})$$

$$= \int O_{\mathbf{r}}^{-1}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')h(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (\text{II.5})$$

$$= \int \mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')h(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'. \quad (\text{II.6})$$

Dans l'exemple choisi ici, $\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ne dépend que des vecteurs positions. Dans la plupart des situations rencontrées en physique, d'autres grandeurs telle que l'énergie ou la longueur d'onde paramètrent explicitement cette fonction.

Exemple : l'équation de Poisson

En régime électrostatique, le potentiel scalaire $\Phi(\mathbf{r})$ est solution de l'équation de Poisson

$$\Delta\Phi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}). \quad (\text{II.7})$$

La fonction de Green associée est telle que :

$$\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (\text{II.8})$$

$$\Delta\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{II.9})$$

D'où la solution suivante

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\text{II.10})$$

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (\text{II.11})$$

2.2 Susceptibilité du champ électrique

Dans cette section, nous allons poursuivre ce même type de raisonnement dans le domaine de l'électrodynamique. En particulier, nous allons tenter de définir des quantités analogues à la fonction de Green scalaire dans le domaine des champs électrique et magnétique de l'optique.

Equations de Maxwell et tenseur de Green

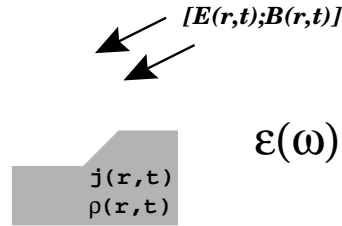


FIG. 2 – Système sous influence électromagnétique. Un objet de forme quelconque est soumis à un champ électromagnétique $[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t); \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)]$ d'origine extérieure. L'objet est décrit par sa densité de charge $\rho(\mathbf{r}, t)$ et son vecteur densité de courant $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$. Le milieu environnant l'objet a une constante diélectrique $\epsilon(\omega)$.

Soit un objet de forme quelconque, plongé dans un milieu homogène non magnétique, de constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ (figure (2)). Les quatre équations de Maxwell microscopiques s'écrivent en unités c.g.s.

$$\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{Maxwell} - \text{Faraday}) \quad (\text{II.12})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{II.13})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = 4\pi\rho(\mathbf{r}, t) \quad (\text{II.14})$$

$$\nabla \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{Maxwell} - \text{Ampère}) \quad (\text{II.15})$$

où $\rho(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ représentent respectivement la densité de charge et de courant du système de forme arbitraire. Les dérivées temporelles peuvent être éliminées après transformées de Fourier définies avec la convention

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \mathbf{F}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t}, \text{ et } \mathbf{F}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \mathbf{F}(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t}. \quad (\text{II.16})$$

On obtient alors :

$$\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{i\omega}{c} \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{II.17})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (\text{II.18})$$

$$\varepsilon(\omega) \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = 4\pi \rho(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{II.19})$$

$$\nabla \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{i\omega \varepsilon(\omega)}{c} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega). \quad (\text{II.20})$$

Calcul du champ électrique

L'identité $\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{W}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{W}) - \Delta \mathbf{W}$ permet d'éliminer le champ magnétique dans les équations de Maxwell

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)) = \frac{i\omega}{c} \left[-\frac{i\omega \varepsilon(\omega)}{c} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) \right]. \quad (\text{II.21})$$

De plus, un développement multipolaire au premier ordre de ρ et \mathbf{j} conduit aux relations pour un objet non magnétique

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{II.22})$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega). \quad (\text{II.23})$$

Le champ électrique vérifie alors l'équation d'onde :

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + k_0^2 \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -4\pi \left[k_0^2 + \frac{1}{\varepsilon(\omega)} \nabla \nabla \right] \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{II.24})$$

où le vecteur d'onde a pour module $k_0 = \omega/c$ dans le vide et $k = k_0 \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ dans le milieu homogène. Dans un premier temps, une fonction de Green *scalair*e notée $\mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ associée à l'équation (II.24) peut être définie. Elle est solution de l'équation différentielle suivante :

$$\Delta \mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + k_0^2 \varepsilon(\omega) \mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -4\pi \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{II.25})$$

Cette définition sera utilisée dans la suite pour finaliser la démonstration. Réécrivons maintenant l'équation d'onde (II.24) sous la forme opératorielle suivante :

$$O \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -Q(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{II.26})$$

où O et Q sont deux opérateurs différentiels définis par :

$$O = \Delta + k^2, \\ Q = 4\pi \left[k_0^2 \mathbf{I} + \frac{1}{\varepsilon(\omega)} \nabla \nabla \right].$$

Ces opérateurs permettent de construire un tenseur de Green de rang 2 (appelé aussi fonction de Green dyadique) \mathbf{S}_h tel que

$$O\mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -Q\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{II.27})$$

$$\mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -O^{-1}Q\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{II.28})$$

En faisant apparaître la forme intégrale de l'équation (II.26)

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -O^{-1}Q \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{II.29})$$

$$= -\int O^{-1}Q \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (\text{II.30})$$

$$= \int \mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega)d\mathbf{r}', \quad (\text{II.31})$$

la solution générale s'écrit

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int \mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega)d\mathbf{r}', \quad (\text{II.32})$$

où $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ est la solution de l'équation homogène. Il s'agit du champ électrique incident, c'est-à-dire en l'absence de l'objet.

Equation de Lippmann–Schwinger

De plus, dans un milieu local, on a la relation simple entre le champ dans l'objet et la polarisation de la matière

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) = \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{II.33})$$

où la susceptibilité de l'objet $\chi(\mathbf{r}', \omega)$ est directement reliée à la différence de constante diélectrique entre l'environnement et l'objet, soit :

$$\chi(\mathbf{r}', \omega) = [\varepsilon_{obj}(\mathbf{r}, \omega) - \varepsilon(\omega)]/4\pi, \quad (\text{II.34})$$

à l'intérieur de l'objet et est nulle à l'extérieur. Ces dernières relations permettent d'obtenir une équation de type Lippmann–Schwinger pour le champ électrique :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int d\mathbf{r}' \mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega). \quad (\text{II.35})$$

L'intégrale porte uniquement sur le volume de l'objet. Le tenseur de Green dyadique $\mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est appelé *susceptibilité du champ électrique* du milieu homogène.

Forme explicite du tenseur de Green \mathbf{S}_h

Il reste maintenant à expliciter la forme de $\mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$. Ceci peut se faire à partir de la relation (II.28)

$$\mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -O^{-1} \cdot Q\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Or, d'après (II.25), on peut déduire l'identité suivante :

$$\mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -O^{-1}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{II.36})$$

En remarquant que les opérateurs O et Q commutent, on obtient une relation opératorielle simple entre \mathcal{G}_0 et le tenseur dyadique \mathbf{S}_h , soit

$$\mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = Q\mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \quad (\text{II.37})$$

avec [71]

$$\mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (\text{II.38})$$

Cela conduit à la relation

$$\mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = [k_0^2 \mathbf{I} + \frac{1}{\varepsilon(\omega)} \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}'}] \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (\text{II.39})$$

qui, en posant $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, peut s'écrire sous la forme analytique suivante :

$$\mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = [-k_0^2 \varepsilon(\omega) \mathbf{T}_1(\mathbf{R}) - ik_0 \varepsilon(\omega) \mathbf{T}_2(\mathbf{R}) + \mathbf{T}_3(\mathbf{R})] \frac{e^{ik|\mathbf{R}|}}{\varepsilon(\omega)} \quad (\text{II.40})$$

où les tenseurs \mathbf{T}_1 , \mathbf{T}_2 , et \mathbf{T}_3 décrivent les effets de champ lointain (\mathbf{T}_1) et de champ proche (\mathbf{T}_2 et \mathbf{T}_3) et sont définis par (on note \mathbf{I} l'identité)

$$\mathbf{T}_1(\mathbf{R}) = \frac{\mathbf{R}\mathbf{R} - \mathbf{I}R^2}{R^3}, \quad (\text{II.41})$$

$$\mathbf{T}_2(\mathbf{R}) = \frac{3\mathbf{R}\mathbf{R} - \mathbf{I}R^2}{R^4}, \quad (\text{II.42})$$

$$\mathbf{T}_3(\mathbf{R}) = \frac{3\mathbf{R}\mathbf{R} - \mathbf{I}R^2}{R^5}. \quad (\text{II.43})$$

Si le milieu homogène enveloppant l'objet est le vide, $\varepsilon(\omega) = 1$ et si on note $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$ la susceptibilité du champ dans le vide, on peut remarquer que $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega)$ donne le champ électrique rayonné en \mathbf{r} par un dipôle oscillant $\mathbf{p}(\omega)$ situé en \mathbf{r}_0 [72]. Ce point est fondamental car il donne une signification physique simple au tenseur susceptibilité du champ. De plus, il suggère que le formalisme de la susceptibilité du champ est le bon outil pour effectuer une description dipolaire ou multipolaire du phénomène de fluorescence en géométrie confinée [73]. Comme

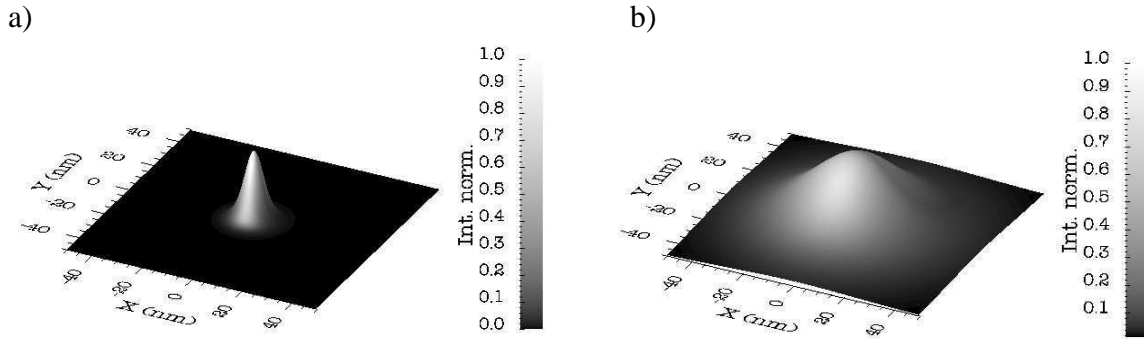


FIG. 3 – Intensité du champ électrique engendré par un dipôle dans le vide. a) Carte calculée 10 nm au-dessus du dipôle. b) Carte calculée 50 nm au-dessus du dipôle. Le dipôle est orienté selon l'axe Z. L'intensité maximale est normalisée à l'unité.

première illustration, nous présentons sur la figure (3) deux cartes qui décrivent l'intensité du champ électrique engendré par un dipôle orienté perpendiculairement au plan d'observation. On observe un fort confinement du champ lumineux à de faibles distances de la source dipolaire. Cette simple simulation fournit une première indication sur la résolution en microscopie SNOM. Les faibles distances entre sonde et échantillon permettent d'accroître la résolution.

2.3 Forme résolue de l'équation de Lippmann–Schwinger

Equation de Dyson

Plutôt que de travailler sur la forme autocohérente de l'équation de Lippmann–Schwinger (II.35) il est souvent utile de considérer une forme résolue de celle-ci. En réécrivant l'équation de Lippmann–Schwinger (II.35) avec les opérateurs O et Q , nous pouvons exprimer le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ en fonction du champ initial $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) - O^{-1}Q \cdot \chi(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega), \quad (\text{II.44})$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = [\mathbf{I} + O^{-1}Q \cdot \chi(\mathbf{r}, \omega)]^{-1} \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega). \quad (\text{II.45})$$

D'où la forme résolue de l'équation de Lippmann–Schwinger, obtenue en remplaçant $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ par son expression (II.45) dans le dernier terme de l'équation (II.44) :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) \\ &\quad - O^{-1}Q\chi(\mathbf{r}, \omega) \cdot [\mathbf{I} + O^{-1}Q \cdot \chi(\mathbf{r}, \omega)]^{-1} \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) \end{aligned} \quad (\text{II.46})$$

qui prend la forme intégrale suivante en définissant un nouveau tenseur de Green $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int d\mathbf{r}' \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}', \omega), \quad (\text{II.47})$$

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -O^{-1}Q \cdot [\mathbf{I} + O^{-1}Q \cdot \chi(\mathbf{r}, \omega)]^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{II.48})$$

L'équation (II.48) définit la susceptibilité du champ en présence de l'objet. Cette expression peut être réécrite de façon à faire apparaître la susceptibilité $\mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ du milieu homogène :

$$[\mathbf{I} + O^{-1}Q \cdot \chi(\mathbf{r}, \omega)] \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -O^{-1}Q\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega). \quad (\text{II.49})$$

Ecrivons-la sous sa forme intégrale pour faire apparaître une équation de forme similaire à l'équation de Dyson pour les fonctions de Green scalaires :

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \quad (\text{II.50})$$

$$+ \int d\mathbf{r}'' O^{-1}Q\delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) \cdot \chi(\mathbf{r}'', \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega),$$

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \quad (\text{II.51})$$

$$+ \int d\mathbf{r}'' \mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}'', \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega).$$

Cette équation autocohérente est l'équivalente de l'équation de Dyson pour les fonctions de Green dyadiques. Elle permet de calculer numériquement le tenseur susceptibilité du champ associé à une structure complexe. Nous montrerons dans la suite de cet exposé que cette simple relation est l'élément central de tous les algorithmes utilisés pour effectuer les différentes simulations numériques qui seront présentées. Une description de l'algorithme de résolution de l'équation de Dyson est présentée à la fin de ce chapitre (section (4)). L'équation de Dyson (II.51) est utilisée pour calculer le tenseur susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ associé à la géométrie de la figure (4a). Le champ électrique est alors simulé numériquement à l'aide de l'équation de Lippmann–Schwinger (II.47). Celui-ci est confiné au-dessus de l'échantillon de TiO_2 , ceci est une caractéristique essentielle du champ proche (figure (4)) [75, 76, 77, 78, 74].

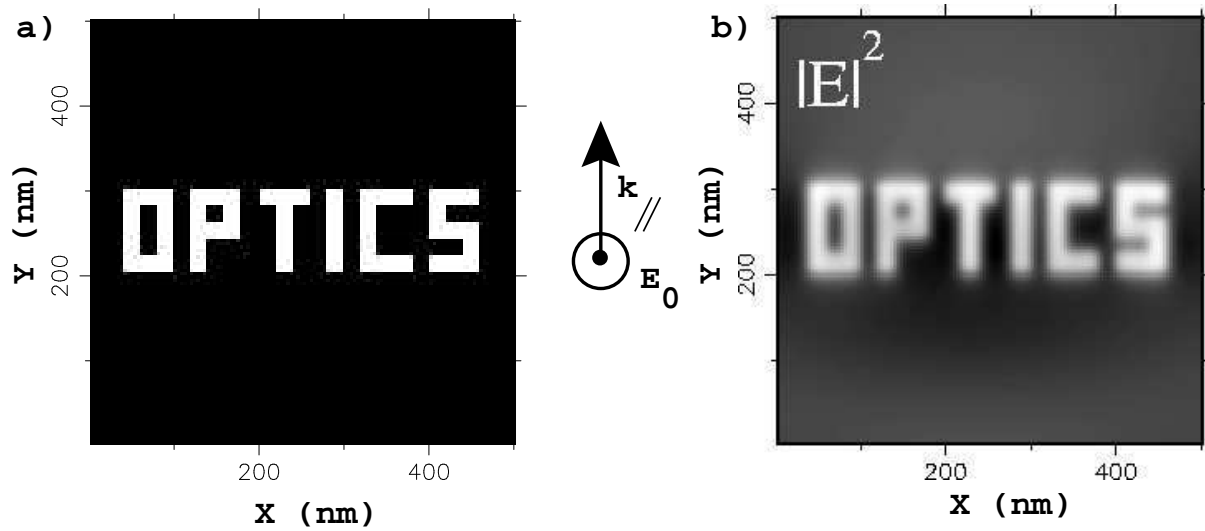


FIG. 4 – a) Vue de dessus de l'échantillon de TiO_2 . L'indice optique vaut 2,1 et l'épaisseur de l'échantillon est de 20 nm. b) Topographie de l'intensité du champ électrique calculée 10 nm au-dessus de cet échantillon, à la longueur d'onde $\lambda = 633$ nm. Le champ incident est polarisé Transverse Magnétique. (calculs de G. Levêque (LCAR- Université Toulouse III) [74]).

Signification physique de $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$

Par analogie avec le cas du vide, on peut donner une signification physique simple de la susceptibilité du champ définie par l'équation de Dyson (II.51). Ainsi, regardons l'action de $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ sur un dipôle oscillant $\mathbf{p}(\omega)$ situé en \mathbf{r}_0 :

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega) &= \mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega) \\ &+ \int d\mathbf{r}' \mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega). \end{aligned} \quad (\text{II.52})$$

D'autre part, considérons le rayonnement dipolaire en présence de l'objet, le champ initial $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ est le champ rayonné par le dipôle $\mathbf{p}(\omega)$ situé en \mathbf{r}_0 dans le milieu homogène. Il est donc donné par la relation $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega)$, si bien que l'équation de Lippmann-Schwinger (II.35) devient alors

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= \mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega) \\ &+ \int d\mathbf{r}' \mathbf{S}_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (\text{II.53})$$

La comparaison avec la relation (II.52) montre que le champ électrique en présence de l'objet est donné par

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega). \quad (\text{II.54})$$

Ainsi, le tenseur $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$ est le propagateur du champ rayonné par un dipôle situé en \mathbf{r}_0 en présence de l'objet.

Susceptibilité du champ en présence d'une surface

Si le système étudié est une surface dans le vide, le tenseur susceptibilité du système est le propagateur du champ électrique rayonné par un dipôle placé devant cette surface (figure (5)).

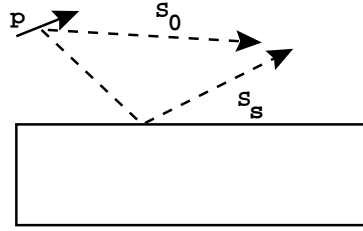


FIG. 5 – Représentation diagrammatique des deux contributions \mathbf{S}_0 et \mathbf{S}_s qui composent la susceptibilité du champ \mathbf{S}_{surf} associée à la surface.

Il peut être calculé numériquement en résolvant l'équation de Dyson

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \\ &+ \int_{surf} d\mathbf{r}'' \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}'', \omega) \cdot \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (\text{II.55})$$

Toutefois, les grandes dimensions de la surface rendent ce calcul irréalisable. On peut plus simplement appliquer les conditions aux limites des lois classiques de l'électromagnétisme, en présence d'un dipôle placé au voisinage d'une surface. Considérons donc un dipôle $\mathbf{p}(\omega)$ placé en \mathbf{r}_0 au-dessus de la surface, nous cherchons le tenseur $\mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$ tel que

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega). \quad (\text{II.56})$$

Le théorème de superposition permet de séparer la contribution du vide et celle de la surface (figure (5)) :

$$\mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) + \mathbf{S}_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega). \quad (\text{II.57})$$

L'expression de la susceptibilité du vide \mathbf{S}_0 est maintenant connue grâce à la relation (II.40) alors que la contribution \mathbf{S}_s de la surface n'a pas de forme analytique simple. Cela provient des effets de retard lors de l'interaction avec la surface qui font apparaître des intégrales compliquées dans chacune des composantes du tenseur \mathbf{S}_s . Une expression générale, ainsi que des formes approchées de ce tenseur, sont présentées en annexe A. Toutefois, il est possible d'obtenir une expression analytique de \mathbf{S}_s lorsque l'on s'intéresse à des zones proches de la surface, ce qui est en général le cas dans les expériences en champ proche optique. En effet, l'approximation électrostatique est alors valable [79] et les termes de retard disparaissent. La théorie du dipôle image donne dans ce cas précis un moyen simple de déterminer le terme de surface \mathbf{S}_s [72]. Soit un dipôle oscillant $\mathbf{p}(\omega)$ situé en $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$. La réponse de la surface peut être traitée en remplaçant celle-ci par le dipôle image $\mathbf{p}_{im}(\omega)$ de $\mathbf{p}(\omega)$. Ce dipôle fictif doit être placé sous la surface à la position $\mathbf{r}_{im} = (x_0, y_0, -z_0)$ (figure (6)). Son amplitude et son orientation sont définies par

$$\mathbf{p}_{im}(\omega) = \frac{\epsilon_{surf} - 1}{\epsilon_{surf} + 1} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \mathbf{p}(\omega) = I \cdot \mathbf{p}(\omega). \quad (\text{II.58})$$

Le dipôle image engendre un champ proportionnel à \mathbf{S}_0 , donc au terme \mathbf{T}_3 dans la zone de champ proche. On peut alors l'utiliser pour déterminer une expression de la susceptibilité du champ au-dessus de la surface dans le régime non retardé, soit :

$$\mathbf{S}_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \mathbf{T}_3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{im}) \cdot I. \quad (\text{II.59})$$

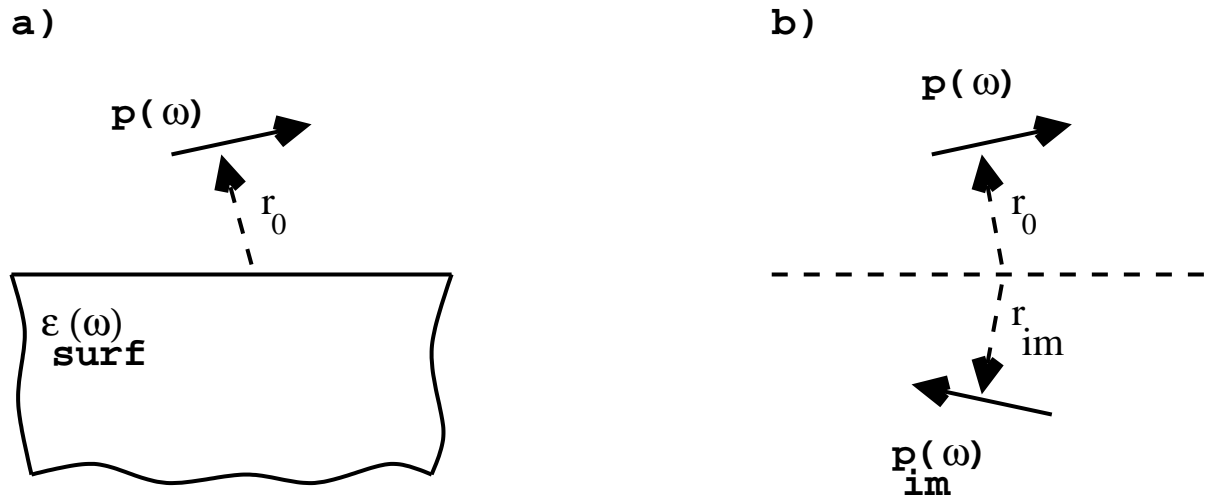


FIG. 6 – a) Rayonnement dipolaire en présence d'une surface. b) Système équivalent. La surface est remplacée par un dipôle image (voir le texte pour les détails).

Choix du système de référence

La plupart des expériences en champ proche optique utilise le même type de géométrie pour l'échantillon. Il s'agit en général d'un objet de forme plus ou moins complexe supporté par une surface transparente (figure (7)). Dans ce cas, plutôt que de considérer le vide comme

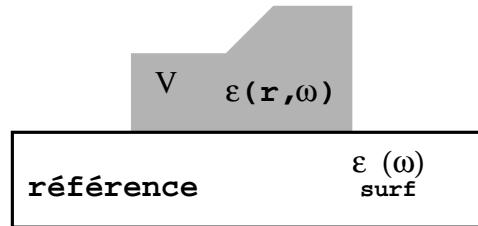


FIG. 7 – Géométrie de l'échantillon : un objet de forme quelconque est supporté par une surface transparente.

système de référence, il est plus avantageux d'introduire un système plus élaboré pour lequel on connaît une forme analytique approchée de la susceptibilité du champ \mathbf{S}_{surf} , valable dans la zone de champ proche. Dans la suite de cet exposé, le système de référence ne sera plus le milieu homogène mais sera constitué de la juxtaposition de deux milieux homogènes : le vide de constante diélectrique $\epsilon_{vide} = 1$ et la surface de constante diélectrique $\epsilon_{surf}(\omega)$. Les démonstrations précédentes sont alors valables de part et d'autre de l'interface et nous pouvons généraliser les résultats. Ainsi, en définissant la susceptibilité de l'objet

$$\chi(\mathbf{r}, \omega) = [\epsilon_{obj}(\omega) - 1]/4\pi \quad (\text{II.60})$$

en tout point de l'objet sur la surface et nulle partout ailleurs, nous retrouvons les équations de

Lippmann–Schwinger autocohérente et résolue ainsi que l'équation de Dyson :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int_V d\mathbf{r}' \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{II.61})$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int_V d\mathbf{r}' \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}', \omega), \quad (\text{II.62})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \\ &+ \int_V d\mathbf{r}'' \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}'', \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (\text{II.63})$$

Toutes les intégrales portent sur le volume V occupé par l'objet.

2.4 Généralisation de la susceptibilité du champ

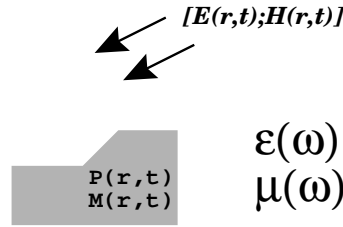


FIG. 8 – *Système sous influence électromagnétique. Un objet de forme quelconque est soumis à un champ électromagnétique $[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t); \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)]$ d'origine extérieure. L'objet est décrit par le vecteur polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)$ et le vecteur magnétisation $\mathbf{M}(\mathbf{r}, \omega)$. Le milieu environnant l'objet a une constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ et une constante magnétique $\mu(\omega)$.*

Dans les pages précédentes, nous avons introduit la susceptibilité du champ qui traduit la réponse linéaire du champ électrique à une particule de matière dipolaire. Dans le régime linéaire, trois autres fonctions réponses de la même famille peuvent être extraites des équations de Maxwell. Par exemple, si on s'intéresse aux propriétés magnétiques de la matière, il est utile de définir les fonctions réponses appropriées. Pour cela, réécrivons les quatre équations de Maxwell dans le vide ((II.17)-(II.20)), en utilisant directement les développements multipolaires au premier ordre de la densité de charges (II.22) et de la densité de courant (II.23) :

$$\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = ik_0 \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{II.64})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (\text{II.65})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = 4\pi\rho(\mathbf{r}, \omega) = -4\pi\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{II.66})$$

$$\begin{aligned} \nabla \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) &= -ik_0 \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) \\ &= -ik_0 [\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + 4\pi \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)]. \end{aligned} \quad (\text{II.67})$$

En présence d'un objet quelconque, ayant éventuellement une perméabilité magnétique $\mu(\mathbf{r})$ différente de 1, ces équations prennent une forme plus générale [67] :

$$\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = ik_0 [\mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) + 4\pi \mathbf{M}(\mathbf{r}, \omega)] \quad (\text{II.68})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = -4\pi \nabla \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{II.69})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = -4\pi \nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{II.70})$$

$$\nabla \wedge \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = -ik_0 [\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) + 4\pi \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)] \quad (\text{II.71})$$

où $\mathbf{M}(\mathbf{r}, \omega)$ est le vecteur magnétisation de la matière.

En utilisant de nouveau l'identité $\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{W}) = \nabla \cdot (\nabla \cdot \mathbf{W}) - \Delta \mathbf{W}$, nous obtenons les deux équations d'ondes pour les champs $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ et $\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega)$ dans le vide :

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + k_0^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -4\pi[k_0^2 + \nabla \nabla] \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) - 4\pi i k_0 \nabla \wedge \mathbf{M}(\mathbf{r}, \omega), \quad (\text{II.72})$$

$$\Delta \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) + k_0^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = -4\pi[k_0^2 + \nabla \nabla] \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}, \omega) + 4\pi i k_0 \nabla \wedge \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{II.73})$$

soit avec les opérateurs O et Q ;

$$O\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -Q \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) - 4\pi i k_0 \nabla \wedge \mathbf{M}(\mathbf{r}, \omega), \quad (\text{II.74})$$

$$O\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = -Q \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}, \omega) + 4\pi i k_0 \nabla \wedge \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega). \quad (\text{II.75})$$

Ici encore, une théorie locale de la réponse linéaire permet de définir une susceptibilité magnétique de l'objet $\xi(\mathbf{r}, \omega)$ telle que

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = \xi(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}, \omega). \quad (\text{II.76})$$

Ensuite, une procédure identique à celle utilisée pour obtenir la susceptibilité du champ électrique permet de définir la susceptibilité du champ magnétique $\mathbf{S}_0^{HH}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ et les susceptibilités mixtes $\mathbf{S}_0^{HE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ et $\mathbf{S}_0^{EH}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ telles que

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{H}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int d\mathbf{r}' \mathbf{S}_0^{HH}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \xi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}', \omega), \quad (\text{II.77})$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{H}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int d\mathbf{r}' \mathbf{S}_0^{HE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega), \quad (\text{II.78})$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int d\mathbf{r}' \mathbf{S}_0^{EH}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \xi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}', \omega). \quad (\text{II.79})$$

Ces champs vérifient aussi une équation de Lippmann–Schwinger résolue où interviennent les susceptibilités du champ de l'objet solution d'une équation de Dyson. Les expressions de $\mathbf{S}_0^{HH}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, $\mathbf{S}_0^{HE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ et $\mathbf{S}_0^{EH}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ sont déduites des équations d'ondes (II.72) et (II.73)

$$\mathbf{S}_0^{HH}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega), \quad (\text{II.80})$$

$$\mathbf{S}_0^{HE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\mathbf{S}_0^{EH}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega). \quad (\text{II.81})$$

Pour obtenir une forme analytique de $\mathbf{S}_0^{HE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, il suffit d'écrire que $\mathbf{S}_0^{HE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega)$ est le champ magnétique engendré en \mathbf{r} par un dipôle $\mathbf{p}(\omega)$ situé en \mathbf{r}' . En coordonnées cartésiennes, on obtient en notant $\mathbf{r} = (x, y, z)$, $\mathbf{r}' = (x', y', z')$ et $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ [67, 72, 80]

$$\mathbf{S}_0^{HE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = [k_0^2 \mathbf{S}_1^{HE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + i k_0 \mathbf{S}_2^{HE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)] e^{i k_0 R} \quad (\text{II.82})$$

où l'on a séparé les contributions du champ lointain \mathbf{S}_1^{HE}

$$\mathbf{S}_1^{HE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{R^2} \begin{bmatrix} 0 & -(z-z') & (y-y') \\ (z-z') & 0 & -(x-x') \\ -(y-y') & (x-x') & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.83})$$

et du champ proche $\mathbf{S}_2^{HE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}_1^{HE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)/R$. A titre d'exemple, nous donnons figure (9b) l'intensité magnétique calculée au-dessus de l'échantillon de TiO_2 pour lequel on a déjà calculé l'intensité électrique (voir la figure (4)). On constate, outre le fort confinement du champ magnétique au-dessus de l'échantillon, que le contraste est négatif, par opposition au contraste positif

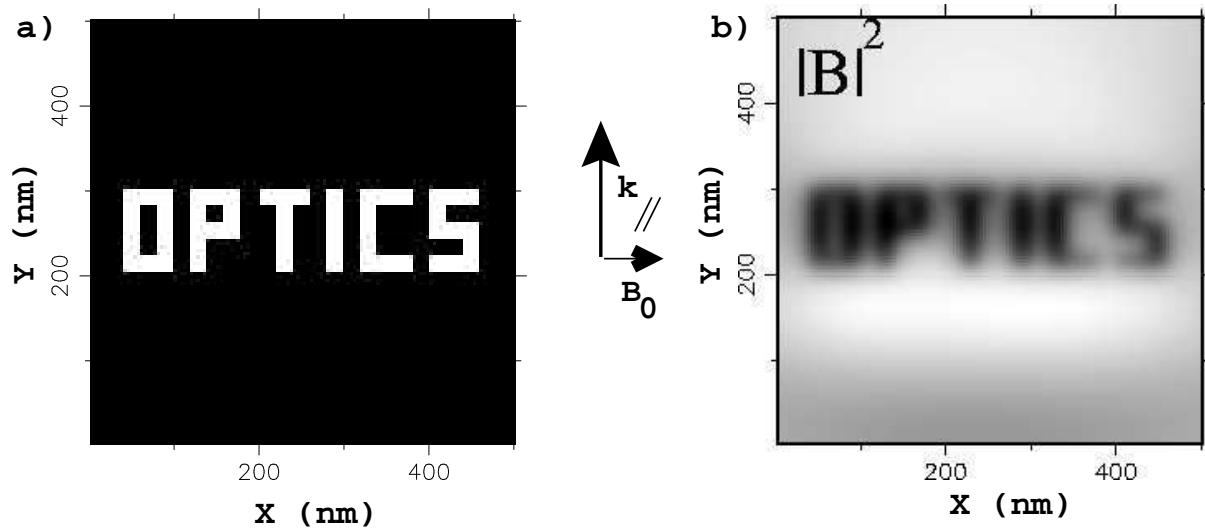


FIG. 9 – a) Vue de dessus de l'échantillon de TiO_2 . L'indice optique vaut 2,1 et l'épaisseur de l'échantillon est de 20 nm. b) Topographie de l'intensité du champ magnétique calculée 10 nm au-dessus de cet échantillon, à la longueur d'onde $\lambda = 633$ nm. Le champ incident est polarisé Transverse Magnétique. (calculs de G. Levêque (LCAR- Université Toulouse III) [74]).

obtenu pour l'intensité électrique [81, 74]. Ce phénomène est spécifique au champ proche. Dans la zone d'onde, l'observable est l'énergie. Ainsi, il est impossible de distinguer la partie magnétique de la partie électrique hors de la zone du champ proche [82, 83, 84]. Nous reviendrons sur ce point important lors de l'étude des microscopes optiques du champ proche au chapitre III.

Dans un contexte proche de celui-ci, un travail sur les susceptibilités mixtes a été développé par U. Schröter lors d'un stage post-doctoral au LPUB de Dijon [85]. La connaissance de ces quatre tenseurs $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, $\mathbf{S}_0^{EH}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, $\mathbf{S}_0^{HE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, $\mathbf{S}_0^{HH}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ constitue une approche utile pour l'étude des champs électrique et magnétique à proximité d'un objet. En particulier la connaissance des susceptibilités du champ $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ et $\mathbf{S}_0^{HE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ permet de calculer les champs électrique et magnétique dans les systèmes étudiés et donc de déduire la topographie du vecteur de Poynting en chaque point du système. Ceci constitue une méthode efficace pour caractériser les phénomènes de transport d'énergie [86, 87].

3 Densité locale d'états photoniques (LDOS)

Les différentes susceptibilités du champ permettent de caractériser les champs électromagnétiques, même en présence d'objets de formes complexes. Il existe une autre grandeur importante pour caractériser le champ proche optique. Il s'agit de la densité locale d'états photoniques (LDOS).

On peut présenter la LDOS de plusieurs façons. La plus directe consiste à dénombrer le nombre de modes associés au champ électromagnétique à une énergie donnée. La dérivée de ce nombre par rapport à l'énergie donne la densité locale d'états photoniques. C'est notamment en utilisant cette méthode que M. Planck montra en 1900 que le spectre de l'énergie rayonnée par un corps noir en équilibre thermodynamique à la température T suit la loi

$$U(\omega) = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}. \quad (\text{II.84})$$

Lorsque les modes électromagnétiques ont des formes complexes, cette méthode n'est plus applicable. En définissant la LDOS comme la densité volumique d'énergie électromagnétique, G. Agarwal a donné un lien simple entre la LDOS et la susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)$ [88]. Toutefois, cette présentation de la LDOS n'est possible qu'à partir d'une approche quantique de la susceptibilité du champ. Nous en donnerons un aperçu au paragraphe (3.3) du chapitre IV (équation (IV.107)). Finalement, nous avons préféré opter pour une définition de la notion de densité locale d'états photoniques inspirée de la définition de la densité locale d'états électroniques, elle-même construite à partir des fonctions de Green scalaires [71]. Cela nous a conduit à retrouver le lien avec la susceptibilité du champ du système considéré [82, 89].

Dans l'ensemble de cette thèse, nous considérons plus particulièrement le champ électrique optique comme paramètre de référence. Ce qui nous conduit à introduire une LDOS $n(\mathbf{r}, \omega)$ associée au champ électrique à partir de cette variable. La LDOS définit la probabilité de détecter l'intensité électrique associée à un photon d'énergie $\hbar\omega$ à la position \mathbf{r} soit [82, 89]

$$n(\mathbf{r}, \omega) = \sum_n |\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n)|^2 \delta(\omega_n - \omega) \quad (\text{II.85})$$

où $\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n) = (\mathcal{E}_{n,x}(\mathbf{r}, \omega_n), \mathcal{E}_{n,y}(\mathbf{r}, \omega_n), \mathcal{E}_{n,z}(\mathbf{r}, \omega_n))$ représente le vecteur champ électrique normalisé du $n^{\text{ième}}$ mode électromagnétique du système et ω_n est la pulsation de ce mode. Dans le cas de nanostructures supportées, ces modes appartiennent généralement à un continuum. Pour faire le lien avec le tenseur susceptibilité du champ, il faut établir une relation entre ce tenseur et les modes propres du système. On obtient alors la *représentation spectrale de la susceptibilité du champ* [72].

3.1 Représentation spectrale

Il est commode de définir une représentation spectrale de la susceptibilité du champ du système considéré à partir des équations de Maxwell. Il s'agit d'écrire la susceptibilité du champ dans la base des $\{\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n)\}$ [72]. Ces modes vérifient l'équation d'onde homogène

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n)) + k_n^2 \varepsilon(\omega) \mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n) = 0, \quad k_n = \frac{\omega_n}{c}. \quad (\text{II.86})$$

La susceptibilité du champ du système satisfait les mêmes conditions aux limites que les modes $\{\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n)\}$ du système et suit l'équation similaire

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)) + k_0^2 \varepsilon(\omega) \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -4\pi k_0^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{I}. \quad (\text{II.87})$$

Finalement, ces relations combinées à la relation de fermeture

$$\sum_n \mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n) \mathcal{E}_n^*(\mathbf{r}', \omega_n) = \mathbf{I} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{II.88})$$

permettent d'exprimer \mathbf{S} en fonction des modes propres \mathcal{E}_n ,

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -4\pi k_0^2 \sum_n \frac{\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n) \mathcal{E}_n^*(\mathbf{r}', \omega_n)}{k_0^2 - k_n^2} \quad (\text{II.89})$$

ce qui constitue la *représentation spectrale de la susceptibilité du champ* sur les modes propres associés aux équations de Maxwell.

3.2 Densité locale d'états photoniques

Pour faire le lien entre la LDOS et la susceptibilité du champ du système considéré, nous utilisons les égalités

$$\delta(\omega_n - \omega) = \frac{2\omega}{c^2} \delta(k_n^2 - k_0^2) \quad (\text{II.90})$$

$$\delta(x) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \text{Im} \frac{1}{x + i\gamma}, \quad (\text{II.91})$$

pour réécrire la LDOS (équation (II.85)) sous la forme

$$n(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{2k_0^2}{\pi\omega} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \text{Im} \sum_n \frac{|\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n)|^2}{k_0^2 - k_n^2 + i\gamma}. \quad (\text{II.92})$$

Une comparaison directe avec la représentation spectrale (II.89) de $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ montre que [88, 75]

$$n(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi^2\omega} \text{Im} [\text{Tr} \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)]. \quad (\text{II.93})$$

Cette expression redonne bien la loi de Planck du corps noir. En effet, la LDOS vaut dans le vide

$$n_0(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi^2\omega} \text{Im} \text{Tr} [\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)] = \frac{1}{2\pi^2\omega} \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} \text{Tr} \text{Im} \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \quad (\text{II.94})$$

$$= \frac{1}{2\pi^2\omega} \lim_{\mathbf{R} \rightarrow 0} \text{Im} \frac{2k_0^2}{R} e^{ik_0 R} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}. \quad (\text{II.95})$$

On obtient ensuite la relation (II.84) en multipliant ce terme par la distribution de Bose–Einstein.

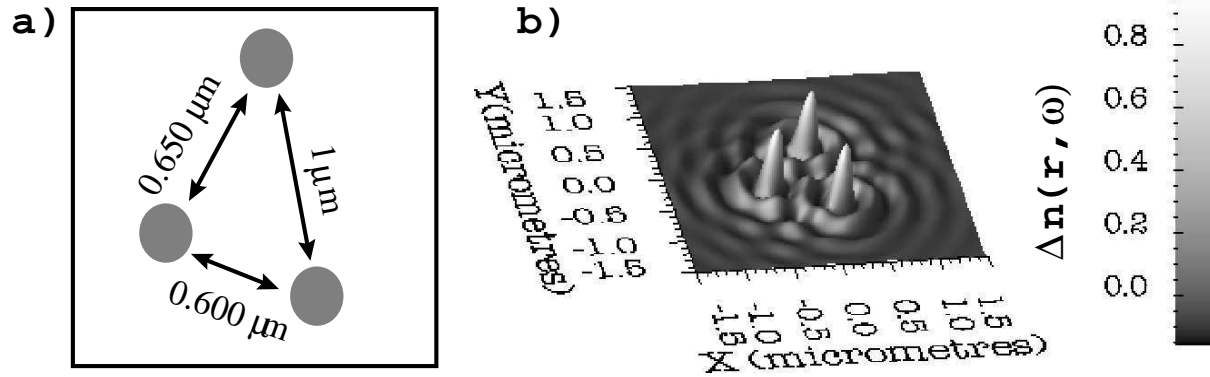


FIG. 10 – a) Vue de dessus d'un échantillon constitué de trois cylindres identiques d'indice optique 2,1 déposés sur une surface de silice. Le diamètre et la section de chaque cylindre valent respectivement 100 nm et 60 nm. b) Variations spatiales de la LDOS au voisinage de ces structures à la longueur d'onde $\lambda = 2\pi c/\omega = 630$ nm. La carte représente les variations par rapport à la LDOS du vide, dans un plan parallèle à l'échantillon et situé 30 nm au-dessus des plots.

La figure (10) montre les variations de la LDOS au-dessus d'un système constitué de trois plots diélectriques sur une surface de verre. On observe que la LDOS est fortement confinée au-dessus des plots et présente la même symétrie que l'échantillon [74]. Nous attirons aussi

l'attention sur le fait que la LDOS permet de caractériser les propriétés électromagnétiques d'un système indépendamment du mode d'illumination. En effet, la définition (II.85) de celle-ci inclue tous les modes d'excitation du système. Cette propriété nous sera très utile pour établir le spectre des différents systèmes étudiés.

LDOS partielles

Dans le cadre de l'électromagnétisme, la nature vectorielle du champ électrique nous conduit à introduire trois fonctions auxiliaires que nous appellerons *LDOS partielles*. Celles-ci sont définies de la façon suivante [82]

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}, \omega) &= n_x(\mathbf{r}, \omega) + n_y(\mathbf{r}, \omega) + n_z(\mathbf{r}, \omega), \quad \text{avec} \\ n_\alpha(\mathbf{r}, \omega) &= \sum_n |\mathcal{E}_{n\alpha}(\mathbf{r}, \omega_n)|^2 \delta(\omega_n - \omega) \\ &= \frac{1}{2\pi^2\omega} \text{Im}[\mathbf{S}_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)] \quad (\alpha = x, y, z). \end{aligned} \quad (\text{II.96})$$

Nous verrons par la suite que ces fonctions jouent un rôle important dans la formation des images enregistrées à l'aide d'un SNOM (voir la section (3) du chapitre III).

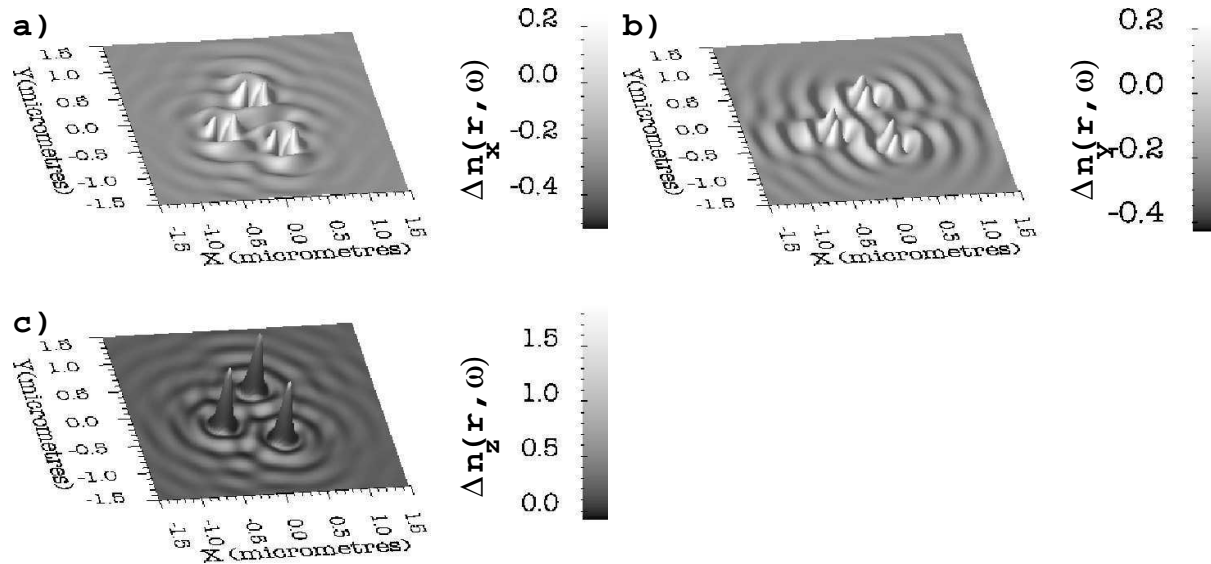


FIG. 11 – Variations spatiales des LDOS partielles $n_x(\mathbf{r}, \omega)$ (a), $n_y(\mathbf{r}, \omega)$ (b) et $n_z(\mathbf{r}, \omega)$ (c), calculées au voisinage des structures décrites à la figure (10a). Les grandeurs représentées sont des variations par rapport à leurs valeurs calculées dans le vide ($\lambda = 2\pi c/\omega = 630 \text{ nm}$). Chacune des cartes représente ces variations dans un plan parallèle à l'échantillon et situé 30 nm au-dessus des plots.

Les variations des LDOS partielles au-dessus du précédent échantillon sont représentées sur la figure (11). Il est intéressant de remarquer les symétries propres à chacun des termes. Si l'échantillon avait une symétrie de type C_2 , on pourrait déduire $n_y(\mathbf{r}, \omega)$ de $n_x(\mathbf{r}, \omega)$ par une simple rotation d'un quart de tour. On observe que cette propriété est vérifiée à l'échelle des plots où la symétrie est localement de type C_2 . D'autre part, la dépendance des contrastes avec la polarisation est en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques obtenus pour différentes polarisations du champ électrique [90, 81, 74].

Termes à composantes corrélées

Enfin, par analogie avec les LDOS partielles, nous pouvons également définir des *termes à composantes corrélées* qui font intervenir les composantes non diagonales de $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)$

$$\begin{aligned} n_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \omega) &= \sum_n [\mathcal{E}_{n\alpha}(\mathbf{r}, \omega_n) \mathcal{E}_{n\beta}^*(\mathbf{r}, \omega_n) + \mathcal{E}_{n\beta}(\mathbf{r}, \omega_n) \mathcal{E}_{n\alpha}^*(\mathbf{r}, \omega_n)] \delta(\omega_n - \omega) \\ &= \frac{1}{4\pi^2\omega} \text{Im}[\mathbf{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) + \mathbf{S}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)] \quad (\alpha, \beta = x, y, z). \end{aligned} \quad (\text{II.97})$$

Par abus de langage, nous appellerons *termes corrélés* ces différents termes.

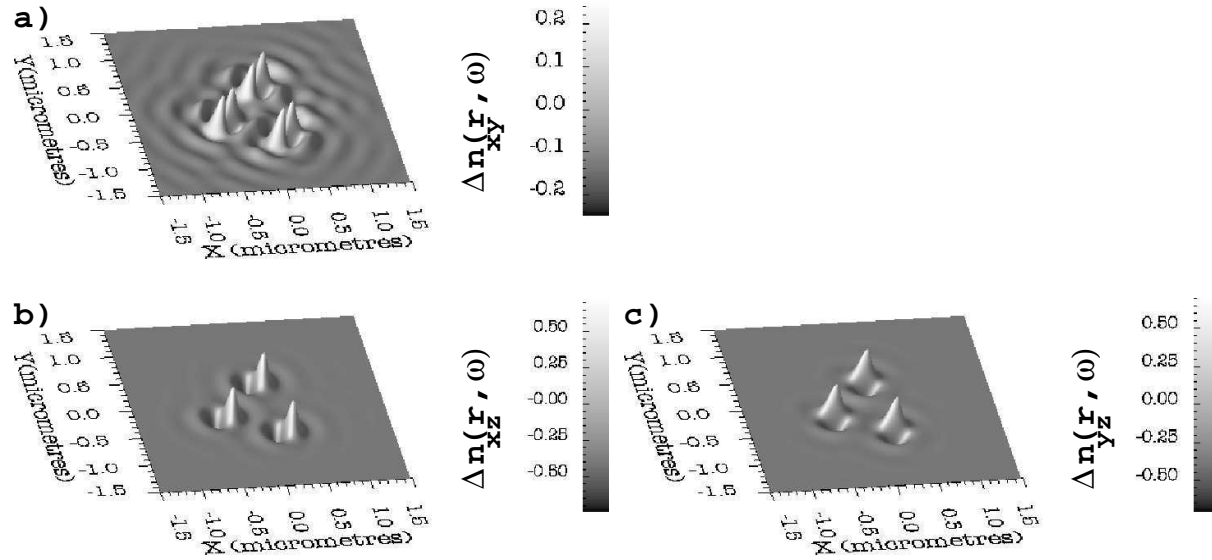


FIG. 12 – Variations spatiales des termes corrélés a) $n_{xy}(\mathbf{r}, \omega)$, b) $n_{xz}(\mathbf{r}, \omega)$, et c) $n_{yz}(\mathbf{r}, \omega)$ calculées au voisinage des structures décrites à la figure (10a) ($\lambda = 2\pi c/\omega = 630 \text{ nm}$). Chacune des cartes représente ces variations dans un plan parallèle à l'échantillon et situé 30 nm au-dessus des plots.

La figure (12) montre les variations de ces grandeurs au-dessus du système constitué de trois plots diélectriques sur une surface de verre. L'utilité pratique de ces termes apparaîtra en plusieurs endroits de ce mémoire de thèse. Nous verrons notamment qu'ils jouent un rôle dans les mécanismes de formation des images obtenues avec un SNOM (voir la relation (III.45) du chapitre III) ainsi que dans l'évaluation de la durée de vie de fluorescence d'une molécule (relation (IV.109) du chapitre IV). Nous établirons en particulier que ces termes corrélés ne sont pas des observables physiques. Les observables sont les combinaisons linéaires du type

$$n_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{\alpha, \beta=x,y,z} u_{\alpha} u_{\beta} n_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \omega). \quad (\text{II.98})$$

$n_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, \omega)$ peut être interprétée comme la LDOS partielle associée à l'axe défini par le vecteur unitaire $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$ [91].

4 Algorithmme

Nous avons vu que l'ensemble des grandeurs utiles pour l'étude du champ proche optique est directement déduit de la susceptibilité du champ électrique associée au système. Pour obtenir ce tenseur, il est nécessaire de résoudre numériquement l'équation de Dyson.

4.1 Résolution numérique de l'équation de Dyson

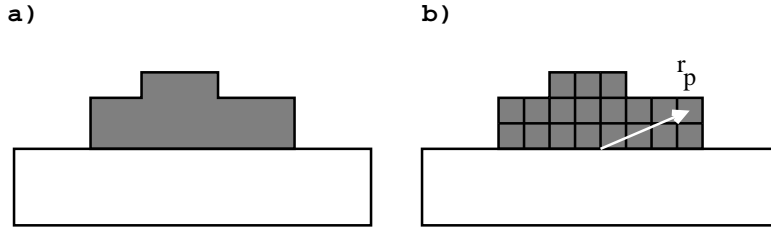


FIG. 13 – a) Géométrie du système étudié. b) Exemple de discrétisation de l'objet sur la surface.

Considérons le système de forme arbitraire décrit dans la figure (13a). Il s'agit d'un objet de forme quelconque supporté par une surface. La surface constitue le système de référence et la susceptibilité du champ associée à la géométrie *objet plus surface* est déduite de l'équation de Dyson (II.63)

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega), \\ &+ \int_V d\mathbf{r}'' \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}'', \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega), \text{ avec} \\ \chi(\mathbf{r}', \omega) &= [\varepsilon_{obj}(\mathbf{r}, \omega) - 1]/4\pi. \end{aligned} \quad (\text{II.99})$$

L'intégration porte uniquement sur le volume V de l'objet sans la surface. De plus, la susceptibilité de référence est la somme de la contribution du vide plus celle de la surface $\mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \mathbf{S}_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$. Plusieurs formes analytiques sont données en annexe A.

Pour résoudre numériquement cette équation, il est avantageux de travailler à partir de sa forme discrétisée. Celle-ci peut être obtenue en divisant l'objet en un nombre fini de N cellules d'indice optique homogène et de volume v_p , centrées en \mathbf{r}_p (voir la figure (13b)). Cette discrétisation de l'équation de Dyson fait disparaître l'intégrale de volume au bénéfice d'une somme de N quantités tensorielles :

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \\ &+ \sum_{p=1}^N v_p \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_p, \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (\text{II.100})$$

La forme des cellules utilisées pour cette discrétisation dépendra de la topographie de surface de l'objet discrétisé. Pour des volumes limités par des surfaces courbes (sphères, tronc de cône, ...), des méthodes adaptées ont été introduites en affectant des formes appropriées aux cellules situées au voisinage de la surface de l'objet [92, 93, 94].

Cet aspect étant précisé, revenons à la résolution proprement dite de l'équation (II.100). Une fois discrétisée, l'équation de Dyson est équivalente à un système d'équations matricielles. Par exemple, il est possible d'engendrer N équations indépendantes en posant $\mathbf{r} = \mathbf{r}_n$ dans la relation (II.100). Ici, \mathbf{r}_n est un point du maillage de l'objet, on a alors :

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}', \omega) &= \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}', \omega) \\ &+ \sum_{p=1}^N v_p \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_p, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_p, \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}', \omega), n = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (\text{II.101})$$

L'évaluation de $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ pour tout point d'observation \mathbf{r} extérieur à l'objet se fait ensuite en injectant les termes de la forme $\mathbf{S}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}', \omega)$ dans l'équation générale (II.100). Réécrivons le système d'équations (II.101) sous la forme matricielle suivante

$$\begin{bmatrix} \mathbf{I} - \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_1, \omega) & \dots & \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_N, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_N, \omega) \\ \dots & \dots & \dots \\ \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_1, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_1, \omega) & \dots & \mathbf{I} - \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_N, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_N, \omega) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \mathbf{S}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}', \omega) \\ \dots \\ \mathbf{S}(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}', \omega) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}', \omega) \\ \dots \\ \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}', \omega) \end{bmatrix}$$

$\mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q, \omega)$ est un tenseur de rang 2 qui possède donc neuf composantes. Il faut donc inverser une matrice complexe de $(3N \times 3N)$ éléments pour résoudre ce système. Cet aspect peut présenter des difficultés de précision numérique dès que le nombre de cellules de discrétisation devient important. Pour éviter l'inversion de matrices de très grande taille, d'autres algorithmes ont été imaginés. La méthode dite de la "séquence de Dyson", exposée dans la référence [70], repose sur une construction itérative, cellule après cellule, de l'objet. Rappelons brièvement le principe de cette séquence. Pour cela, nous raisonnons par récurrence :

- (i) Le tenseur $\mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est connu pour tout couple de points $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$
- (ii) Supposons que le tenseur $\mathbf{S}_{n-1}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}', \omega)$ associé à la géométrie $(n-1)$ cellules sur la surface soit connu pour tout couple de points $(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}')$ où \mathbf{r}_p est un point de l'objet complet. L'équation de Dyson (II.63) donne alors le tenseur associé à la géométrie correspondant à n cellules sur la surface

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_n(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}', \omega) &= \mathbf{S}_{n-1}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}', \omega) \\ &+ v_n \mathbf{S}_{n-1}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_n, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_n, \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (\text{II.102})$$

Cette équation est obtenue en considérant le système à $(n-1)$ cellules sur la surface comme référence et se résout en deux temps : tout d'abord, dans le cas particulier $p = n$, soit,

$$\mathbf{S}_n(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}', \omega) = [\mathbf{I} - \mathbf{S}_{n-1}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_n, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_n, \omega) v_n]^{-1} \cdot \mathbf{S}_{n-1}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}', \omega) \quad (\text{II.103})$$

avant d'insérer $\mathbf{S}_n(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}', \omega)$ dans l'équation (II.102).

Cette récurrence donne $\mathbf{S}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}_N(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}', \omega)$ qui nous permet ensuite de calculer $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ grâce à l'équation (II.100). Ainsi, il suffit maintenant d'inverser N fois une matrice 3×3 (voir la relation (II.103)) pour obtenir la susceptibilité du champ du système.

Cet algorithme est schématisé sur la figure (14). La première étape consiste à initialiser le tenseur $\mathbf{S}_{n=0}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \mathbf{S}_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ pour tous les couples de points du système (point dans l'objet ou à l'extérieur). Ensuite, on effectue l'itération suivante : à chaque étape $n > 1$, il faut d'abord calculer la matrice $\mathbf{G}_n = [\mathbf{I} - \mathbf{S}_{n-1}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_n, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_n, \omega) v_n]^{-1}$ qui permet de générer l'ensemble des *têtes de colonnes* $\mathbf{S}_n(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_q, \omega) = \mathbf{G}_n \cdot \mathbf{S}_{n-1}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_q, \omega)$. Cette dénomination tête de colonne traduit le fait que tous les termes du tenseur en sont déduits à partir de la relation $\mathbf{S}_n(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q, \omega) = \mathbf{S}_{n-1}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q, \omega) + \mathbf{S}_{n-1}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_n, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_n, \omega) v_n \cdot \mathbf{S}_n(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_q, \omega)$.

Calcul du champ électrique

Dans le cas du calcul du champ électrique, on peut se contenter de résoudre l'équation de Dyson uniquement dans la région où se trouve l'objet, (appelée quelquefois *zone source*). En effet, après avoir obtenu le tenseur susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q, \omega)$ pour tout couple de points

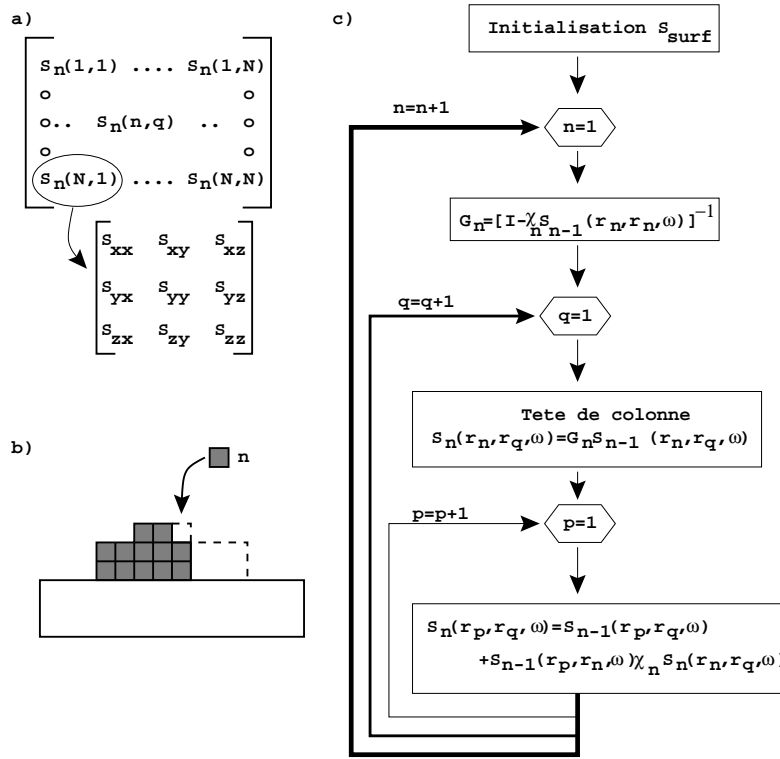


FIG. 14 – Présentation de l’algorithme de résolution de l’équation de Dyson. a) Forme du tenseur. b) Objet discrétisé à l’étape n . c) Schéma de l’algorithme, on a noté $\chi_n = \chi(\mathbf{r}_n, \omega)v_n$.

$(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q)$ de l’objet discrétisé par la méthode décrite précédemment, l’équation de Lippmann–Schwinger résolue discrétisée issue de la forme intégrale (II.47) permet de calculer le champ électrique en tout point \mathbf{r}_k de l’objet

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_k, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_k, \omega) + \sum_{p=1}^N v_p \mathbf{S}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_p, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_p, \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_p, \omega). \quad (\text{II.104})$$

Il ne reste alors plus qu’à propager le champ électrique en tout point \mathbf{r} hors de la zone source en utilisant l’équation de Lippmann–Schwinger (II.61)

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \sum_{k=1}^N v_k \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_k, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_k, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_k, \omega). \quad (\text{II.105})$$

Il faut noter que cette dernière équation n’est rien d’autre que la transcription dans le formalisme de la susceptibilité du champ du principe de Huyghens, ce qui justifie l’appellation de sources secondaires pour les cellules de discrétisation [69].

Dans le cas du calcul de termes de la forme $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)$ utiles pour déterminer l’influence de l’environnement sur les propriétés spectroscopiques de la molécule, il est indispensable de résoudre aussi l’équation de Dyson hors de la zone source, ce qui nécessite d’importantes ressources mémoires.

4.2 Choix du maillage et termes de dépolarisation

Le choix de la forme des cellules de discrétisation peut être optimisé pour améliorer la résolution de l’équation de Dyson, notamment lorsque l’on est en présence d’objets de formes très

complexes. Les nanostructures intervenant dans le cadre de ce travail de thèse sont de formes suffisamment simples (boîtes cubiques, guides d'onde structurés, ...) pour être décomposées en cubes élémentaires. D'autres formes de discrétisation sont possibles et permettent de décrire d'autres types d'objets. Nous renvoyons le lecteur aux travaux d'O. Martin pour une discussion détaillée de ce problème [92, 93, 94]. Nous voulons maintenant souligner une seconde difficulté liée à la singularité du tenseur susceptibilité du champ du vide $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)$ qui apparaît lorsque les deux arguments \mathbf{r} et \mathbf{r}' coïncident. Pour généraliser la notion de susceptibilité du champ au cas $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$, ce qui est indispensable pour appliquer ce formalisme, différentes possibilités existent. On peut montrer que la divergence de la susceptibilité du champ en $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$ vient de l'approximation utilisée lors de la définition de $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ à partir des équations de Maxwell. En effet, pour écrire l'équation intégrale (II.32)

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}', \quad (\text{II.106})$$

nous avons supposé que l'on peut commuter l'intégration et l'opérateur $O^{-1}Q$ (passage de (II.29) à (II.30)). En toute rigueur, ceci n'est pas correct et on contourne cette difficulté en définissant un volume infinitésimal autour de \mathbf{r} lors du calcul de $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$. Sans rentrer dans les détails, ceci conduit à ajouter un terme qui dépend de la forme du volume d'exclusion [95]. Dans le cas d'un volume de forme cubique, ce terme supplémentaire vaut

$$-\frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{3}. \quad (\text{II.107})$$

Plus simplement, en écrivant que le champ au centre d'un cube plongé dans un champ électrique \mathbf{E}_0 est donné par [72, 22]

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) - \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)}{3}, \quad (\text{II.108})$$

nous retrouvons directement le terme de dépolarisation précédent.

A l'extérieur de l'objet, la divergence est liée à l'approximation que le dipôle est ponctuel. La renormalisation de la susceptibilité du champ dépasse le cadre de ce travail de thèse. Toutefois, lors de l'étude de la LDOS, nous avons pu nous contenter de prendre la limite $Im[\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)] = \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} Im[\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)]$ (voir la relation (II.95)). La convergence de la partie imaginaire de la susceptibilité du champ du vide nous a évité le travail de renormalisation.

4.3 Quelques caractéristiques de l'algorithme

Dans ce dernier paragraphe, nous évoquons les caractéristiques principales de l'algorithme de résolution de l'équation de Dyson. Ce type de programme a fait l'objet de nombreux développements [96] et nous nous bornons ici à résumer ses points forts et ses points faibles. Des comparaisons avec des modèles analytiques [70, 97] ou d'autres méthodes de résolution des équations de Maxwell telles que la méthode de Rayleigh [98] et la méthode différentielle [80] ont montré un bon accord sur les résultats et une convergence rapide. Pour obtenir une bonne convergence, le volume de discrétisation doit être de l'ordre ou inférieur à $v_p \approx (\lambda_{eff}/10)^3$ en notant λ_{eff} la longueur d'onde effective dans le matériau. Dans le cas de métaux, cette méthode reste valable à condition de discrétiser plus finement le matériau dissipatif. Néanmoins, certains matériaux comme l'argent posent encore d'importantes difficultés numériques [99, 100]. L'algorithme présenté est parallélisable sans modification importante de la séquence de Dyson.

Cet aspect nous a permis de l'implémenter sur le supercalculateur Magellan du Centre de Calcul en Midi-Pyrénées (de type Origin 2000). Par exemple, pour un objet discrétisé avec 1500 cellules, le temps de calcul passe de deux heures avec un processeur à un peu moins d'un quart d'heure en utilisant huit processeurs soit un taux de parallélisation d'environ 95 pour cent.

La limitation principale de cet algorithme est son coût en ressources mémoire : de l'ordre de 100 Mo pour 1000 cellules de discrétisation à 8 Go environ pour 10000 cellules.

5 Quelques éléments sur le phénomène de fluorescence moléculaire au voisinage d'une surface

Dans les sections précédentes, nous avons décrit de façon détaillée la nomenclature technique associée à la méthode de la susceptibilité du champ pour la simulation numérique de situations relevant de l'optique de champ proche.

Il ressort de cette présentation que plusieurs éléments de cette méthode seront directement applicables à la description de phénomènes photophysiques déclenchés sur une molécule dans le champ proche. En particulier, on peut identifier maintenant deux observables qui jouent un rôle important dans de tels processus. Il s'agit

- (i) Du champ électrique local $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ avec sa phase et sa polarisation. Il est décrit par la relation (II.62).
- (ii) De la densité d'états des modes optiques associés à l'environnement décrite par les équations (II.98).

Mais avant d'entrer dans une description méticuleuse du couplage entre les mondes de l'optique de champ proche et de la physique moléculaire, examinons, dans le cadre d'un modèle simplifié, la relation entre la durée de vie de fluorescence et l'environnement de la molécule.

5.1 Modèle de Drude–Lorentz

Electron élastiquement lié

Le modèle phénoménologique de Drude–Lorentz peut conduire à des résultats qualitatifs satisfaisants. De plus, cette description introduit de façon naturelle le phénomène de la perturbation de fluorescence en géométrie confinée et en donne une signification physique simple. Nous ne rappelons ici que les grandes lignes de ce modèle. H. Metiu en donne une discussion détaillée dans la référence [65].

Ce modèle considère le mouvement d'un électron (charge e , masse m) en interaction avec le champ proche électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$. Les oscillations de cet électron sous l'action du champ électrique induisent un dipôle $\mathbf{p}(t)$, à la position \mathbf{r}_m de la molécule, qui vérifie l'équation différentielle

$$\frac{d^2\mathbf{p}(t)}{dt^2} + \Gamma \frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} + \omega_0^2 \mathbf{p}(t) = \frac{e^2}{m} f \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_m, t). \quad (\text{II.109})$$

Pour donner une signification physique simple de chacun des termes, considérons le cas d'un champ monochromatique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = e^{-i\omega t} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$. Le dipôle $\mathbf{p}(t)$ s'écrit alors $\mathbf{p}(t) = e^{-i\omega t} \mathbf{p}(\omega)$, avec

$$\mathbf{p}(\omega) = \alpha_0(\omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_m, \omega), \quad (\text{II.110})$$

$$\alpha_0(\omega) = \frac{(e^2/m)f}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}. \quad (\text{II.111})$$

Cette dernière relation définit la polarisabilité $\alpha_0(\omega)$ de la molécule. Finalement, le paramètre f , appelé *force d'oscillateur*, caractérise la force de couplage de l'électron avec le champ électrique. ω_0 est la pulsation de résonance et Γ la largeur de raie du spectre de la molécule. Le modèle empirique de Drude–Lorentz est compatible avec la mécanique quantique. Dans ce cas la force d'oscillateur s'écrit

$$f = \frac{2m\omega_0}{3\hbar} |\mu_{01}|^2, \quad (\text{II.112})$$

où μ_{01} est le moment dipolaire de transition de la molécule, en considérant un modèle à deux niveaux. L'équivalence de cette description avec un modèle à deux niveaux implique que le spectre d'absorption et le spectre d'émission sont confondus. Cette simplification est sans conséquence sur les résultats généraux de la perturbation de la fluorescence en géométrie confinée.

Dipôle de fluorescence

Lors d'une expérience de relaxation, on s'intéresse à l'évolution de la molécule en absence de champ électrique. Le dipôle $\mathbf{p}(t)$ évolue en suivant une loi d'oscillation amortie

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(0) e^{-i\omega_0(1-\Gamma_0/2\omega_0^2)^{1/2}t} e^{-\Gamma_0 t/2}. \quad (\text{II.113})$$

En absence de couplage avec l'environnement, l'élargissement Γ_0 de la raie des molécules fluorescentes, est en général de l'ordre de 10^9s^{-1} , donc très petit devant la pulsation d'émission (de l'ordre de 10^{15}s^{-1} dans le domaine de l'optique). On obtient alors pour la partie réelle du dipôle :

$$\text{Re}[\mathbf{p}(t)] = \mathbf{p}(0) \cos(\omega_0 t) e^{-\Gamma_0 t/2}. \quad (\text{II.114})$$

Le signal de fluorescence correspond à l'intensité rayonnée par ce dipôle. On note souvent $\tau_0 = 1/\Gamma_0$ la durée de vie de fluorescence de la molécule isolée.

5.2 Perturbation de la fluorescence par l'environnement

En présence d'un environnement matériel, le paramètre moléculaire de décroissance Γ est fortement perturbé. En fait, ce paramètre devient une fonction $\Gamma(\mathbf{r}_m)$ de la position \mathbf{r}_m de la molécule, compliquée par les inhomogénéités de matière au voisinage de la molécule. Par conséquent, le dipôle de fluorescence, régi par l'équation (II.109), aura des caractéristiques différentes par rapport au vide. Le formalisme de la susceptibilité du champ, qui permet de caractériser l'influence de l'environnement sur les propriétés électromagnétiques du système, va nous permettre de préciser ces modifications. Par exemple, H. Metiu propose de définir une polarisabilité effective de la molécule qui tient compte des modifications dues à l'environnement [65, 31].

On assimile la molécule à sa polarisabilité. Le formalisme de la susceptibilité du champ s'applique directement en utilisant l'équivalence $\chi_{mol}(\mathbf{r}, \omega) = \alpha_0(\omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)$, valable en supposant la molécule ponctuelle. Le système considéré est représenté figure (15). La molécule est à proximité d'un objet de forme quelconque. Le système sans la molécule est pris comme géométrie de référence. On lui associe la susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, et le champ électrique en absence de la molécule est noté $\mathbf{E}_{obj}(\mathbf{r}, t)$. Le champ électrique optique en présence de la molécule est déduit de l'équation de Lippmann–Schwinger (II.61), en remplaçant la susceptibilité du champ $\mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ par celle du système de référence, $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ ici.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_{obj}(\mathbf{r}, \omega) + \int_{mol} \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi_{mol}(\omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega), \quad (\text{II.115})$$

$$= \mathbf{E}_{obj}(\mathbf{r}, \omega) + \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_m, \omega) \cdot \alpha_0(\omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_m, \omega). \quad (\text{II.116})$$

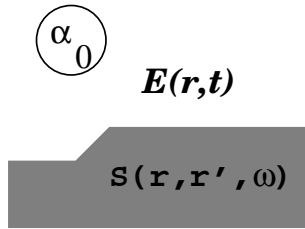


FIG. 15 – Allure générale de la configuration étudiée. La molécule de polarisabilité α_0 est en présence du champ proche électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$. La susceptibilité du champ du système sans la molécule est notée $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$.

L'intégrale ne porte alors que sur la molécule ponctuelle. A la position de la molécule, le champ est donc donné par

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_m, \omega) = \mathbf{E}_{obj}(\mathbf{r}_m, \omega) + \mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega) \cdot \alpha_0(\omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_m, \omega), \quad (\text{II.117})$$

qui se met sous la forme matricielle

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_m, \omega) = \mathbf{M}(\mathbf{r}_m, \omega) \cdot \mathbf{E}_{obj}(\mathbf{r}_m, \omega), \quad (\text{II.118})$$

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}_m, \omega) = [\mathbf{I} - \mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega) \cdot \alpha_0(\omega)]^{-1}. \quad (\text{II.119})$$

Le champ émis en un point \mathbf{r} par la molécule s'écrit alors

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_{obj}(\mathbf{r}, \omega) + \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_m, \omega) \cdot \alpha_{eff}(\mathbf{r}_m, \omega) \cdot \mathbf{E}_{obj}(\mathbf{r}_m, \omega). \quad (\text{II.120})$$

Ceci nous a conduit à définir une polarisabilité effective tensorielle [31]

$$\alpha_{eff}(\mathbf{r}_m, \omega) = \mathbf{M}(\mathbf{r}_m, \omega) \cdot \alpha_0(\omega). \quad (\text{II.121})$$

Par identification avec la polarisabilité de la molécule isolée, on écrit chaque élément du tenseur polarisabilité effective sous la forme

$$\alpha_{pq}(\mathbf{r}_m, \omega) = \frac{(e^2/m)f}{\omega_{pq}^2(\mathbf{r}_m) - \omega^2 - i\omega\Gamma_{pq}(\mathbf{r}_m)} \quad (p, q = x, y, z). \quad (\text{II.122})$$

En supposant $\omega_{pq}(\mathbf{r}_m) \approx \omega_0$, on en tire facilement les nouveaux paramètres [31]

$$\omega_{pq}(\mathbf{r}_m) - \omega_0 = \frac{\Gamma_0}{2} \text{Im} \left[\frac{M_{pq}(\mathbf{r}_m, 0)}{M_{pq}(\mathbf{r}_m, \omega_0)} \right], \quad (\text{II.123})$$

$$\frac{\Gamma_{pq}(\mathbf{r}_m)}{\Gamma_0} = \text{Re} \left[\frac{M_{pq}(\mathbf{r}_m, 0)}{M_{pq}(\mathbf{r}_m, \omega_0)} \right]. \quad (\text{II.124})$$

Ainsi, la présence d'un environnement complexe à proximité de la molécule en modifie les propriétés spectroscopiques. La fréquence d'émission et la largeur de raie sont altérées en accord avec les équations (II.123) et (II.124). Le fait que l'on ait défini différents paramètres indique que $\omega(\mathbf{r}_m)$ et $\Gamma(\mathbf{r}_m)$ dépendent de l'orientation de la molécule mais ne signifie en aucun cas que ce sont des tenseurs.

Approximation de Born

La perturbation de la fluorescence reste correctement décrite dans l'approximation de Born. Celle-ci suppose un faible couplage entre le champ électromagnétique et la matière. Le tenseur $\mathbf{M}(\mathbf{r}_m, \omega)$ qui inclue l'effet de l'environnement sur la molécule prend alors la forme approchée

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}_m, \omega) = [\mathbf{I} - \mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega) \cdot \boldsymbol{\alpha}_0(\omega)]^{-1} \approx \mathbf{I} + \mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega) \cdot \boldsymbol{\alpha}_0(\omega). \quad (\text{II.125})$$

On obtient alors [64, 65, 31]

$$\omega_{pq}(\mathbf{r}_m) - \omega_0 = -\frac{\Gamma_0}{4k_0^3} \text{Re}[\Delta S_{pq}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_0)], \quad (\text{II.126})$$

$$\Gamma_{pq}(\mathbf{r}_m) - \Gamma_0 = \frac{\Gamma_0}{2k_0^3} \text{Im}[\Delta S_{pq}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_0)], \quad (\text{II.127})$$

où $\Delta \mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_0) = \mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_0) - \mathbf{S}_0(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_0)$ est la différence entre la susceptibilité du champ de la géométrie considérée et celle du vide. Nous avons écrit ces équations en fonction de l'élargissement de raie Γ_0 de la molécule isolée qui est un paramètre tiré de l'expérience.

Dipôle de fluorescence perturbé

Pour simplifier, on utilise préférentiellement les valeurs moyennes pour la pulsation d'émission et la largeur de raie :

$$\omega(\mathbf{r}_m) - \omega_0 = -\frac{\Gamma_0}{12k_0^3} \text{ReTr}[\Delta \mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_0)], \quad (\text{II.128})$$

$$\Gamma(\mathbf{r}_m) - \Gamma_0 = \frac{\Gamma_0}{6k_0^3} \text{ImTr}[\Delta \mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_0)] \quad (\text{II.129})$$

$$= \Gamma_0 \frac{\pi^2 c^3}{3\omega_0^2} \Delta n(\mathbf{r}_m, \omega_0). \quad (\text{II.130})$$

Cette dernière relation montre que l'élargissement de raie $\Gamma(\mathbf{r}_m)$ dépend de la LDOS à la position de la molécule. La figure (16) représente les variations de la durée de vie de fluorescence $\tau(\mathbf{r}_m) = 1/\Gamma(\mathbf{r}_m)$ et de la pulsation d'émission $\omega(\mathbf{r}_m)$ calculées pour une molécule en fonction de sa distance à un plot d'or. Le décalage en émission est négligeable. Par contre, la durée de vie de fluorescence décroît de façon spectaculaire à proximité de la surface, en accord avec le phénomène d'inhibition de fluorescence. Finalement, nous négligeons le décalage en absorption. Alors, en géométrie confinée, le dipôle de fluorescence devient

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(0) \cos(\omega_0 t) e^{-\Gamma(\mathbf{r}_m)t/2}. \quad (\text{II.131})$$

Où la largeur de raie $\Gamma(\mathbf{r}_m)$ est donnée par la relation (II.130).

Ainsi, ce modèle simplifié permet d'évaluer l'influence de l'environnement sur les propriétés spectroscopiques de la molécule. Il conduit à définir un dipôle de fluorescence dont les paramètres dépendent de la position de la molécule au sein de son environnement. On peut alors établir les principales caractéristiques des mécanismes faisant intervenir la fluorescence d'une molécule déclenchée en champ proche, comme nous le ferons lors de l'étude des microscopes optiques possédant une sonde moléculaire (chapitre III). Toutefois, la description du signal de fluorescence à l'aide du dipôle perturbé n'a pas de véritable fondement physique. Ainsi, alors

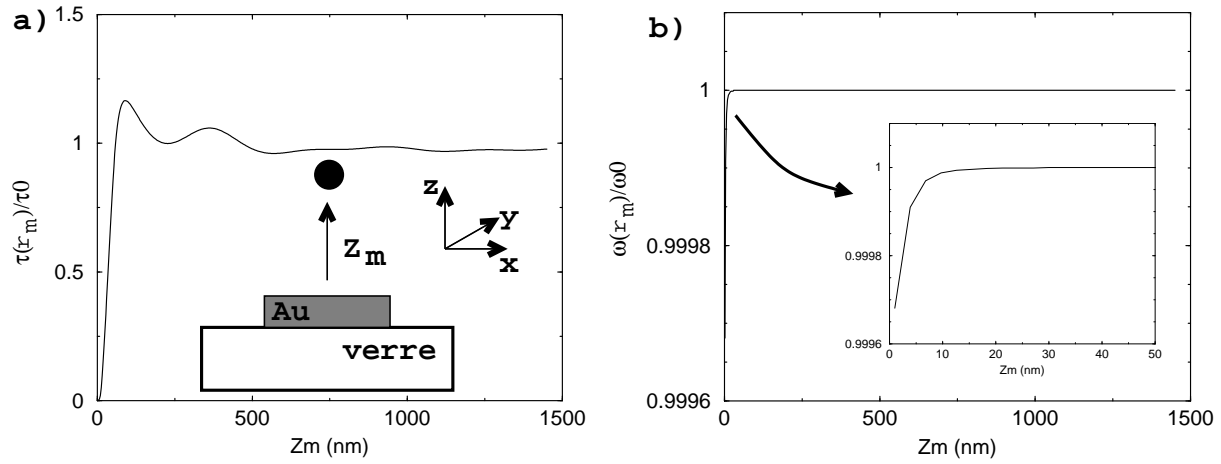


FIG. 16 – Variations de la durée de vie (a) et de la pulsation d'émission (b) d'une molécule fluorescente. La molécule est approchée d'un parallélépipède rectangle d'or de 100 nm de côté et 50 nm de haut. $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0 = 600$ nm et $\Gamma_0 = 1$ ns⁻¹.

que ce modèle donne des résultats corrects pour l'élargissement de raie et les décalages en énergies des niveaux moléculaires, il reste qualitatif pour décrire le phénomène de fluorescence. Nous développerons au chapitre IV un formalisme basé sur une approche quantique de la susceptibilité du champ qui permet d'exprimer précisément le signal de fluorescence en géométrie confinée.

6 Bilan : optique en géométrie confinée

Pour conclure ce chapitre de présentation du formalisme de la susceptibilité du champ, nous regroupons les principaux résultats que nous avons établis. Sauf mention contraire, les objets étudiés sont tous constitués d'un échantillon sur une surface transparente de verre. La susceptibilité du champ associée à cette géométrie est notée $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$.

6.1 Champ proche optique

Tenseur susceptibilité du champ

Nous avons démontré que l'ensemble des propriétés électromagnétiques d'un système peuvent être déduites de la susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$ associée à ce système. Ce tenseur s'interprète comme le champ électrique rayonné en un point \mathbf{r} du système par un dipôle situé en \mathbf{r}_0 . La figure (17) rappelle les notations utilisées.

Toute la difficulté consiste donc à déterminer la susceptibilité du champ du système étudié. Ceci peut se faire à partir d'un calcul numérique basé sur l'équation de Dyson. En effet, celle-ci permet de déduire la susceptibilité du champ du système à partir de la susceptibilité du champ d'un système de référence, en général la surface qui supporte l'échantillon :

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \int d\mathbf{r}'' \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}'', \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega). \quad (\text{II.132})$$

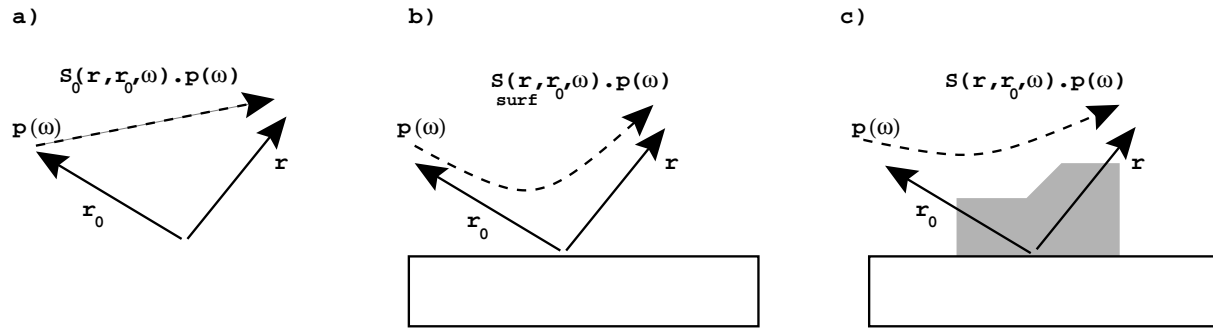


FIG. 17 – Significations des tenseurs susceptibilité du champ. a) $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$ est le propagateur du rayonnement dipolaire dans le vide. b) $\mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$ est le propagateur du rayonnement dipolaire en présence de la surface seule. c) $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$ est le propagateur du rayonnement dipolaire en présence de l'objet sur la surface.

Champ électrique optique

Le champ en tout point du système *objet sur la surface* est donné par l'équation de Lippmann–Schwinger

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int d\mathbf{r}' \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{II.133})$$

où $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ est le champ incident (en présence de la surface seule). Il existe une forme résolue de l'équation de Lippmann–Schwinger qui fait intervenir la susceptibilité du champ associée à la géométrie complète *échantillon sur la surface*

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int d\mathbf{r}' \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}', \omega). \quad (\text{II.134})$$

Densité locale d'états photoniques

La densité locale d'états photoniques associée au champ électrique est donnée en tout point du système *objet sur la surface* par

$$n(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi^2\omega} \text{TrIm}[\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)]. \quad (\text{II.135})$$

On peut aussi définir des LDOS partielles associée au vecteur unitaire \mathbf{u} selon

$$n_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{4\pi^2\omega} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} u_{\alpha} u_{\beta} \text{Im}[\mathbf{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) + \mathbf{S}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)]. \quad (\text{II.136})$$

6.2 Dipôle de fluorescence

La fluorescence d'une molécule est modélisée par l'intensité rayonnée par le dipôle de fluorescence $\mathbf{p}(t)$:

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(0) \cos(\omega_0 t) e^{-\Gamma(\mathbf{r}_m)t/2}. \quad (\text{II.137})$$

Où la largeur de raie $\Gamma(\mathbf{r}_m)$ est donnée par la relation (II.130)

$$\Gamma(\mathbf{r}_m) = \Gamma_0 \left[1 + \frac{1}{6k_0^3} \text{ImTr}[\Delta\mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \boldsymbol{\omega}_0)] \right] = \Gamma_0 \left[1 + \frac{\pi^2 c^3}{3\omega_0^2} \Delta n(\mathbf{r}_m, \boldsymbol{\omega}_0) \right]. \quad (\text{II.138})$$

Le chapitre qui suit est une application directe du formalisme résumé ici. Il décrit les microscopes optiques en champ proche à sonde moléculaire.

MICROSCOPIE EN CHAMP PROCHE

OPTIQUE

Ce que nous observons n'est pas la nature elle-même, mais la nature exposée à notre mode d'investigation.

Physique et philosophie, W. K. Heisenberg

1 Introduction

Avant d'utiliser le champ proche optique pour adresser une molécule unique, il est important de disposer d'outils pour analyser et cartographier ce champ dans les différentes expériences qui pourront être mises en jeu. C'est pourquoi nous nous intéressons dans ce chapitre aux systèmes capables d'imager le champ proche optique, ou plus précisément son intensité. Une étude détaillée nous conduira à une compréhension fine des phénomènes intervenant en microscopie en champ proche optique. La richesse des informations obtenues à l'aide de ces microscopes nous sera par ailleurs très utile pour l'étude de l'interaction avec une molécule fluorescente.

Tout d'abord, il est commode de distinguer deux grandes classes de microscopes selon la nature passive ou active de la sonde. En effet, cette sonde, élément essentiel du microscope, est généralement constituée d'une fibre optique effilée qui peut détecter (sonde passive) ou engendrer (sonde active) de la lumière dans la zone proche de l'objet sur la surface. Dans la configuration PSTM décrite figure (1a) une surface transparente supportant un objet est éclairée par réflexion totale interne et le champ proche optique qui apparaît au-dessus de l'échantillon est détecté localement à l'aide d'une fibre optique extrêmement effilée. Ce système est donc à classer parmi les microscopes à sondes passives. La configuration inverse, dite SNOM, représentée figure (1b) se classe dans la seconde catégorie. Il s'agit cette fois d'éclairer l'objet sur la surface à l'aide d'une fibre optique effilée excitée par un faisceau laser et de recueillir le signal obtenu par transmission. Différentes variantes de ces deux configurations génériques sont détaillées à la figure (11) de la référence [26].

La qualité d'une expérience de cartographie du champ proche optique dépend évidemment des caractéristiques de la pointe du microscope. Dans le cas de la configuration PSTM, la zone de détection doit être aussi réduite que possible. C'est à cette condition seulement que les détails les plus fins de la topographie du champ proche seront correctement restitués. De la même manière, dans le cas du SNOM en mode illumination, les caractéristiques du champ proche seront analysées de façon optimale avec une sonde à très petit rayon de courbure. Il s'ensuit

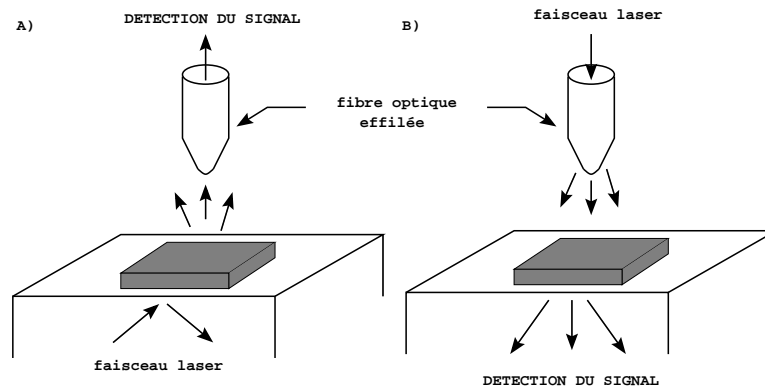


FIG. 1 – Description schématique de deux types de microscope en champ proche optique. a) Sonde passive : la sonde vient détecter l'onde de surface qui se forme au-dessus de l'échantillon éclairé par réflexion totale interne sous la surface. b) Sonde active : l'extrémité de la pointe est excitée par couplage interne avec un faisceau laser. Dans ce cas, elle joue le rôle d' "émetteur" de champ proche optique. Le signal, résultant du couplage avec l'échantillon, est détecté par transmission.

que la pointe idéale est soit un détecteur quasi-punctuel, soit une source de lumière quasi-punctuelle. Depuis le début des années 1990, de nombreuses géométries de pointes ont été mises à l'épreuve. Dans cette phase de tâtonnement, l'intérêt d'utiliser des molécules comme sonde ponctuelle est apparu assez rapidement. En effet, dès 1991, A. Lewis et K. Lieberman, de l'université de Jérusalem, eurent l'idée de placer une goutte de solution très diluée de colorant à l'extrémité d'une pointe de SNOM [101]. Bien que dans un tel montage, de nombreuses molécules sondent la surface, des images de qualité ont pu être obtenues par ces auteurs. Une seconde avancée eut lieu en 1993 au laboratoire AT & T de Murray Hill où E. Betzig et R. J. Chichester ont été capables de cartographier l'intensité du champ proche électrique engendré par une pointe de SNOM à l'aide de molécules fluorescentes éparpillées sur une surface transparente [5]. Il restait alors à résoudre le difficile problème qui consistait à placer une seule molécule fluorescente sur la pointe de microscope. Après cette spectaculaire entrée en matière, aucune expérience décisive n'apporta de solution tangible durant près d'une décennie. C'est seulement récemment que les chercheurs de l'équipe de J. Mlynek à Constance sont parvenus à coller sur une pointe de SNOM un microcristal de paraterphényl contenant une très faible concentration de molécules de terrylène [102]. A très basse température, chacune de ces molécules présentait un spectre optique spécifique à son environnement. Il a été alors possible d'exciter sélectivement une des molécules de terrylène et d'effectuer une cartographie de la surface en balayant la sonde. Nous proposons une analyse détaillée de cette dernière expérience au paragraphe (3). Parallèlement, d'autres voies furent explorées pour améliorer l'efficacité des pointes. Citons en particulier une alternative intéressante proposée par U. Fischer à l'université de Münster. Il s'agit simplement de fixer à l'extrémité d'une fibre optique un coin de verre obtenu au préalable par clivage. Dans ce cas, l'expérimentateur dispose cette sonde de manière à balayer la surface avec le sommet de cette pointe de forme tétraédrique [103]. Lorsque cette pointe est métallisée sur deux faces, son sommet peut présenter des comportements dipolaires. Cet aspect a été étudié de façon approfondie à partir de simulations numériques par J.-C. Weeber au LPUB de Dijon [104, 105]. Il ressort de cette confrontation entre théorie et expérience que le dipôle équivalent serait localisé perpendiculairement aux deux facettes métallisées de la pointe tétraédrique.

Tout au long de cette phase de recherche sur la fabrication et la conception de pointes pour

l'optique de champ proche, de nombreuses équipes de théoriciens ont tenté d'en savoir plus sur le fonctionnement de ces nano-sondes. Ainsi différents auteurs ont tenté d'établir à l'aide de modèles simplifiés (modèle sphère-plan, modèles multipolaires, ...) la nature du signal détecté. Citons en particulier les travaux de D. Van Labeke (LOPMD Besançon) [106], C. Girard (LMP Besançon) [107], A. Dereux (FUNDP Namur) [69], J.J. Greffet (ECP Paris) [108, 109] et L. Novotny (Zürich) [110]. Ces premiers modèles ont tout d'abord démontré qu'une configuration standard de type PSTM utilisant exclusivement des sondes diélectriques devait fournir des cartes très proches de l'intensité du champ proche électrique à la position \mathbf{R} de l'extrémité de la pointe $I(\mathbf{R}) \propto |\mathbf{E}(\mathbf{R})|^2$. Cela a été confirmé par de nombreuses expériences réalisées sur des échantillons calibrés (voir par exemple l'article de revue de A. Dereux *et al* [82] ou la thèse de J.C. Weeber [57]). Par la suite, des études complémentaires ont montré que le même type de configuration PSTM pouvait délivrer des images totalement différentes lorsque la surface de l'extrémité de la pointe diélectrique était recouverte d'une mince couche d'un métal à plasmon comme l'or. Dans ce cas précis, les images ont révélé une loi de proportionnalité avec le champ magnétique $I(\mathbf{R}) \propto |\mathbf{B}(\mathbf{R})|^2$ [111, 84, 83]. Pour plus d'informations sur les aspects concernant la détection en mode PSTM, nous renvoyons le lecteur à la thèse de E. Devaux (LPUB Dijon) [84]. En ce qui concerne la configuration SNOM, qui fonctionne par illumination de l'échantillon à partir de la pointe, la définition exacte du contenu des images est restée longtemps assez mystérieuse. En fait, le problème a été élucidé très récemment en faisant des analogies entre le fonctionnement d'un SNOM et d'un STM [62, 89, 91]. Il ressort de ces études, comme d'ailleurs en STM, qu'il existerait une relation linéaire entre le signal délivré par un SNOM et la densité locale des modes du champ électromagnétique (LDOS) à l'endroit de la sonde (cf. paragraphe (3)).

Après ce bref panorama sur la structure des signaux détectés en champ proche optique, nous mesurons déjà les avantages liés à l'utilisation de microscopes optiques utilisant une sonde ponctuelle comme une molécule pour l'étude de la fluorescence en champ proche. Selon la configuration utilisée, on obtient une mesure soit du champ proche électrique, soit de la LDOS associée au système étudié. Rappelons que ces deux grandeurs gouvernent le déclenchement de la fluorescence perturbée en géométrie confinée (voir le paragraphe (5) du chapitre II).

Dans la suite de ce chapitre, nous analyserons successivement le mode de détection par la molécule (configuration PSTM - paragraphe (2)) puis le mode illumination (configuration SNOM - paragraphe (3)). Ceci nous conduira à approfondir les mécanismes de la détection, notamment la dépendance du signal obtenu en fonction de l'orientation de la molécule à l'extrémité de la pointe.

2 Mode détection (PSTM)

Cette première partie est exclusivement consacrée à l'étude de la configuration en mode détection ou PSTM. Une surface est éclairée par réflexion totale interne. L'onde de surface qui apparaît au-dessus de l'échantillon est convertie en modes propagatifs dans la pointe détectrice qui seront analysés en champ lointain à l'aide d'appareils standards. La célèbre expérience de Newton décrite dans l'article de revue de D. Courjon et C. Bainier [26] et reprise à la figure (2), qui utilise deux prismes en regard, donne une illustration particulièrement pédagogique du phénomène de frustration optique. Le premier prisme est éclairé au-dessus de l'angle critique et le second, qui joue le rôle de la pointe, est approché jusqu'à création d'un faisceau de lumière se propageant vers le haut.

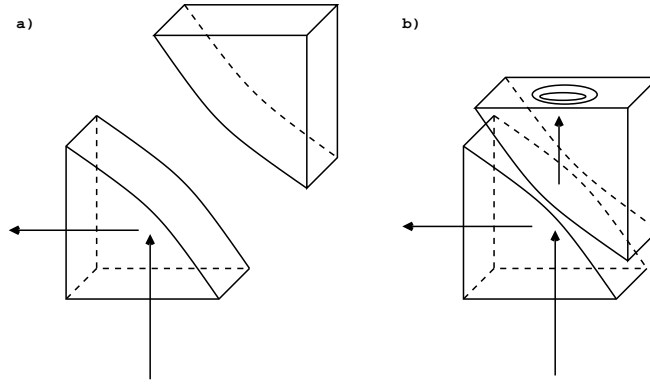


FIG. 2 – *Expérience de Newton. Le premier prisme est éclairé par réflexion totale interne. a) Si le deuxième prisme est trop loin, aucune lumière n'est observée. b) Lorsqu'on approche le second prisme, les modes évanescents sont convertis en modes propagatifs et on observe des anneaux de Newton. La réflexion totale est alors dite réflexion totale frustrée.*

Dans le même esprit, une détection localisée du champ proche peut être réalisée en utilisant une sonde moléculaire à la place de la pointe. La molécule est excitée par le champ proche optique puis elle le convertit en lumière fluorescente que l'on détectera ensuite en champ lointain. La conversion en longueur d'onde du signal permettra de s'affranchir des effets parasites liés à l'extension du champ incident [29, 30].

L'étude du PSTM permet d'illustrer le formalisme que nous avons mis en place dans le premier chapitre. En effet, cette analyse nécessite de décrire simultanément la nature du champ électrique optique qui excite la molécule dans la zone de champ proche et la perturbation du signal de fluorescence en géométrie confinée. Bien qu'une description détaillée du formalisme soit donnée dans le chapitre précédent, nous en rappellerons les grandes lignes afin de nous familiariser avec la notion de susceptibilité du champ.

2.1 Champ d'excitation

La figure (3) donne une représentation schématique du PSTM moléculaire. La surface supporte un objet de forme arbitraire de constante diélectrique $\epsilon(\mathbf{r}, \omega)$. Ce système est éclairé avec un angle supérieur à l'angle critique par l'onde plane monochromatique $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) = \text{Re}[\mathbf{E}_0(\mathbf{r})e^{-i\omega_1 t}]$ de longueur d'onde $\lambda_1 = 2\pi c/\omega_1$. L'onde de surface $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ ainsi créée excite la molécule et le signal de fluorescence est détecté en champ lointain à la longueur d'onde $\lambda_2 = 2\pi c/\omega_2$.

Le champ en tout point du système *objet-surface* est donné par la forme résolue (II.134) de l'équation de Lippmann–Schwinger

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int d\mathbf{r}' \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}', \omega), \quad (\text{III.1})$$

où $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ est le champ incident (en présence de la surface seule) et $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est la susceptibilité du champ associée au système échantillon plus la surface. La détermination du champ électrique au-dessus de l'échantillon est ainsi ramenée à expliciter ces deux grandeurs.

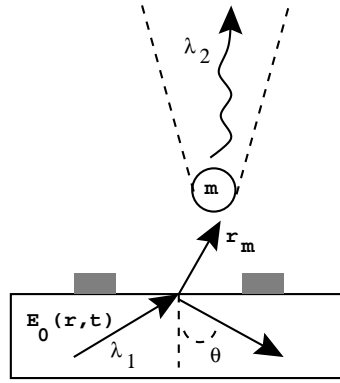


FIG. 3 – Description schématique d’un modèle particulier de PSTM fonctionnant à partir d’une sonde monomoléculaire.

Champ incident

Lorsque l’on se place dans l’espace des pulsations, le champ incident est donné par

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2} \{ \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) \delta(\omega + \omega_1) + \mathbf{E}_0^*(\mathbf{r}) \delta(\omega - \omega_1) \}. \quad (\text{III.2})$$

Dans le cas de la réflexion totale, c’est une onde de Fresnel dont l’expression analytique est bien connue [112]. On distingue la polarisation *Transverse Electrique* (TE) pour laquelle le champ électrique est orthogonal au plan d’incidence, de la polarisation *Transverse Magnétique* (TM) pour laquelle le champ électrique est dans le plan d’incidence. Dans les conditions de réflexion totale, l’angle d’incidence θ est tel que $n_{surf} \sin \theta > 1$. Le vecteur d’onde s’écrit alors :

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} n_{surf} \sin \theta \\ 0 \\ i\eta \end{pmatrix} k_0, \quad \eta = \sqrt{(n_{surf} \sin \theta)^2 - 1} \quad (\text{III.3})$$

$k_0 = \frac{\omega_1}{c}$ est la norme du vecteur d’onde dans le vide. Le champ électrique au-dessus de la surface est donné par

$$\mathbf{E}_0^{TE}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} T_{TE} \mathbf{E}_0(\mathbf{0}^-) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad T_{TE} = \frac{2n_{surf} \cos \theta}{n_{surf} \cos \theta + i\eta}, \quad (\text{III.4})$$

$$\mathbf{E}_0^{TM}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} i\eta \\ 0 \\ n_{surf} \sin \theta_{in} \end{pmatrix} T_{TM} \mathbf{E}_0(\mathbf{0}^-) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad T_{TM} = \frac{2n_{surf} \cos \theta}{\cos \theta + i n_{surf} \eta}, \quad (\text{III.5})$$

où $\mathbf{E}_0(\mathbf{0}^-)$ est le champ incident juste au-dessous de l’interface et les indices *TE* et *TM* précisent la polarisation du champ électrique.

Susceptibilité du champ associée à la géométrie “échantillon sur surface”

L’objet sur la surface est divisé en N cellules cubiques de même volume v et centrées en \mathbf{r}_k ($k=1, \dots, N$). La susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q, \omega)$ du système objet sur la surface est alors calculée pour tout couple $(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q)$ de l’objet après résolution numérique de l’équation de Dyson discrétisée

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q, \omega) = \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q, \omega) + \sum_{k=1}^N v \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_k, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_k, \omega) \mathbf{S}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_q, \omega). \quad (\text{III.6})$$

$\mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q, \omega)$ est la susceptibilité du champ de la surface seule. On en connaît une forme analytique approchée en régime non retardé, valable dans la zone du champ proche où se trouve l'objet (voir l'annexe A) [79].

Champ électrique en présence de l'échantillon

Finalement, nous pouvons calculer le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}_m, \omega)$ à la position \mathbf{r}_m de la molécule à l'aide de l'équation de Lippmann–Schwinger (III.1). Pour cela, on calcule d'abord le champ $\mathbf{E}(\mathbf{r}_p, \omega)$ en tout point \mathbf{r}_p de l'objet

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_p, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_p, \omega) + \sum_{k=1}^N v \mathbf{S}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_k, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_k, \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_k, \omega). \quad (\text{III.7})$$

Puis le principe de Huyghens–Fresnel appliqué dans le champ proche permet de propager cette solution depuis les cellules vers la molécule sonde :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_m, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_m, \omega) + \sum_{k=1}^N v \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_k, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_k, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_k, \omega). \quad (\text{III.8})$$

En conclusion, le champ électrique à la position de la molécule est aussi monochromatique de longueur d'onde λ_1 :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_m, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \mathbf{E}(\mathbf{r}_m, \omega) e^{-i\omega t} = \text{Re}[\mathbf{E}(\mathbf{r}_m, \omega_1) e^{-i\omega_1 t}]. \quad (\text{III.9})$$

Cette équation peut être réécrite à l'aide du module $\mathbf{e}(\mathbf{r}_m, \omega_1)$ et du terme de phase $\varphi(\mathbf{r}_m)$ associé à $\mathbf{E}(\mathbf{r}_m, \omega_1)$. En supposant que le champ est polarisé linéairement, on peut écrire :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_m, t) = \mathbf{e}(\mathbf{r}_m, \omega_1) \cos(\omega_1 t - \varphi(\mathbf{r}_m)). \quad (\text{III.10})$$

2.2 Modélisation de la détection du champ proche par la molécule

Dans une première approche, nous avons opté pour une description phénoménologique du couplage d'une molécule avec le champ proche électrique, afin de souligner les caractéristiques importantes de la molécule mises en jeu dans la détection et de comprendre leur rôle dans la formation de l'image enregistrée. Nous discuterons ultérieurement des améliorations qu'il est possible d'apporter à ce modèle, en particulier au chapitre IV.

Description de la molécule fluorescente

La figure (4a) représente les niveaux électroniques et vibrationnels de la molécule fluorescente. Le processus d'excitation–désexcitation se fait de la façon suivante :

- (i) excitation par le champ proche optique et peuplement des niveaux vibrationnels du premier niveau électronique excité,
- (ii) suite à la relaxation vibrationnelle, seul le premier niveau vibrationnel du niveau électronique excité reste peuplé,
- (iii) ce dernier état relaxe vers les états vibrationnels de l'état électronique fondamental en émettant un photon de fluorescence. Là encore, les états vibrationnels excités relaxent rapidement et seul le premier niveau vibrationnel reste peuplé.

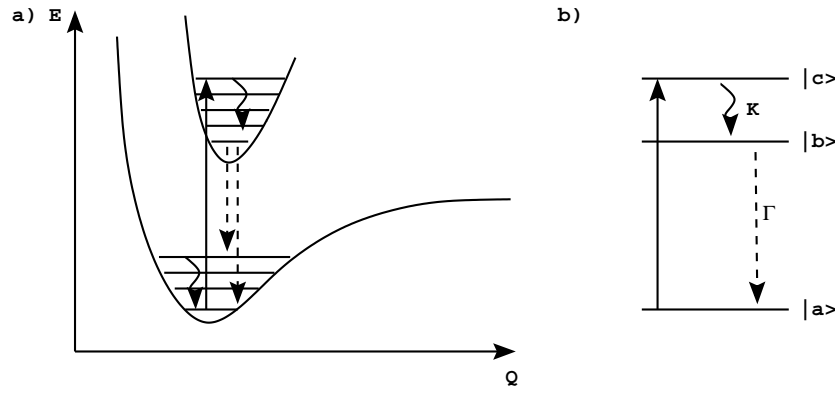


FIG. 4 – a) Représentation schématique des niveaux d'une molécule fluorescente. La flèche en trait continu indique l'excitation par le champ proche, celles en pointillés la fluorescence et les flèches ondulées représentent la relaxation vibrationnelle. b) Simplification à trois niveaux.

Dans la suite, nous simplifions encore ce schéma pour ne plus garder que trois niveaux (figure (4b)) ; le processus d'excitation–désexcitation se résume alors à :

- (i) excitation de $|a\rangle$ vers $|c\rangle$ (cela signifie que seuls ces niveaux sont couplés avec le champ extérieur)
- (ii) relaxation de $|c\rangle$ vers $|b\rangle$,
- (iii) fluorescence du niveau $|b\rangle$ vers le niveau $|a\rangle$.

Le transfert de $|c\rangle$ vers $|b\rangle$ est caractérisé par la constante K , voisine de 1 pour les molécules à fort rendement quantique. Ce modèle à trois niveaux est tout à fait suffisant pour décrire la fluorescence d'une molécule. Toutefois, dans le cadre de cette approche phénoménologique, nous négligeons la possibilité de fluorescence résonante depuis le niveau $|c\rangle$. Cette approximation est valable pour les molécules à fort rendement quantique et nous pouvons alors appliquer le formalisme décrit au paragraphe (5) du chapitre II.

Excitation de la molécule

Dans cette étude, nous faisons l'hypothèse que l'interaction entre le champ électrique optique et la molécule peut être décrite avec l'approximation dipolaire. Ceci suppose que le champ électrique peut être considéré uniforme sur le volume occupé par la molécule. Dans la plupart des expériences actuelles, cette approximation est très bonne. Néanmoins, on pourrait imaginer des situations de très fort confinement (molécule sous pointe STM par exemple) où le champ ne serait plus homogène à l'échelle d'une molécule. Dans ce cas, l'approximation dipolaire devra être remise en cause [113]. De façon générale, la plupart des expériences [5, 8] ainsi que les nombreuses études théoriques [11, 39] ont montré la réalité de l'excitation d'une molécule par le champ proche optique et la validité de l'approximation dipolaire sous-jacente.

En utilisant le modèle simplifié à trois niveaux pour la molécule, la probabilité de transition \mathcal{P}_{ac} depuis le niveau fondamental $|a\rangle$ vers le niveau excité $|c\rangle$ est proportionnelle au carré de l'élément de matrice de l'hamiltonien de couplage \mathcal{M}_{ac} qui s'écrit dans l'approximation dipolaire

$$\mathcal{M}_{ac}(\omega_{ac}) = -\mu_{ac} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_m, \omega_1), \quad (\text{III.11})$$

où μ_{ac} est le moment de transition dipolaire électronique et \mathbf{r}_m désigne la position de la molécule. Cette description suppose que l'intensité d'excitation est suffisamment faible pour utiliser un traitement perturbatif au premier ordre. Il faut néanmoins garder en mémoire que le champ

proche optique est parfois fortement exalté [31, 76, 77, 99, 114]. Un traitement non perturbatif est alors indispensable comme nous le verrons au paragraphe (3) du chapitre IV. De plus, cette modélisation ne permet pas de tenir compte de la largeur du spectre d'absorption de la molécule, c'est pourquoi nous pondérons arbitrairement la probabilité de transition \mathcal{P}_{ac} par le profil spectral expérimental $\mathcal{F}(\lambda_1)$ de la molécule

$$\mathcal{P}_{ac} = \mathcal{F}(\lambda_1) |\boldsymbol{\mu}_{ac} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_m, \lambda_1)|^2. \quad (\text{III.12})$$

Le profil spectral d'absorption de la rhodamine 6G est reporté figure 5. Cette molécule a été choisie en raison de son utilisation courante dans les expériences de détection de molécules uniques en champ proche.

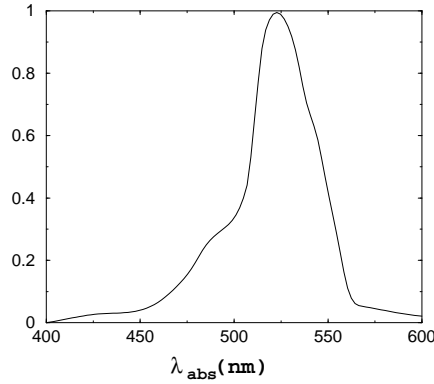


FIG. 5 – Profil spectral expérimental d'absorption de la rhodamine 6G. L'absorption est maximale à la longueur d'onde d'excitation $\lambda_1 = 520 \text{ nm}$.

Dipôle de fluorescence

La fluorescence de la molécule est traitée à partir du modèle de Drude–Lorentz, exposé au chapitre précédent. Dans le cadre de ce modèle, le *dipôle de fluorescence* est donné par la relation (II.137)

$$\mathbf{p}(t) = p(0) \cos(\omega_2 t) e^{-\Gamma(\mathbf{r}_m)t/2} \mathbf{u}, \quad (\text{III.13})$$

où ω_2 est la pulsation d'émission de la molécule, et l'élargissement de raie de fluorescence $\Gamma(\mathbf{r}_m)$ dépend de la position de la molécule au sein du système selon la relation (II.138)

$$\Gamma(\mathbf{r}_m) = \Gamma_0 \left[1 + \frac{c^3}{6\omega_2^3} \text{ImTr}[\Delta \mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_2)] \right]. \quad (\text{III.14})$$

De plus, il est raisonnable de supposer que ce dipôle a une amplitude initiale $p(0)$ qui dépend de la probabilité \mathcal{P}_b de remplir le niveau $|b\rangle$. Nous posons

$$p^2(0) = \mathcal{P}_b = K \mathcal{P}_{ac}, \quad (\text{III.15})$$

où \mathcal{P}_{ac} est la probabilité de transition depuis le niveau fondamental $|a\rangle$ vers le niveau excité $|c\rangle$, donné par la relation (III.12). On a alors

$$p(t) = p(0) \cos(\omega_2 t) e^{-\Gamma(\mathbf{r}_m)t/2}, \text{ avec} \quad (\text{III.16})$$

$$p^2(0) = K \mathcal{F}(\lambda_1) |\boldsymbol{\mu}_{ac} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_m, \lambda_1)|^2. \quad (\text{III.17})$$

2.3 Signal de fluorescence

Intensité de fluorescence

La perturbation de la fluorescence est incluse dans l'élargissement $\Gamma(\mathbf{r}_m)$ du niveau excité de la molécule. Ce paramètre dépend de la position de la molécule dans son environnement selon la relation (III.14). Le signal détecté est finalement l'intensité rayonnée par le dipôle de fluorescence dans la pointe du PSTM (voir la figure (3)). Un calcul exact de cette énergie nécessite de tenir compte du rayonnement de fluorescence qui entre dans la pointe après réflexion sur la surface (figure (6)). En toute rigueur, il faudrait donc évaluer numériquement l'intensité

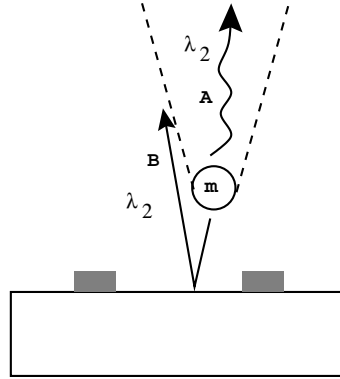


FIG. 6 – Contributions au signal de fluorescence détecté par le PSTM à sonde moléculaire. On distingue l'émission directe dans la pointe (A) et le signal qui entre dans la pointe après réflexion sur la surface de l'échantillon (B).

lumineuse intégrée par la pointe. Toutefois, pour des angles d'ouverture de la pointe inférieurs à 45 degrés, la majorité de l'onde qui atteint la pointe après réflexion sur la surface arrive avec un angle tel qu'elle est réfléchi par les parois de la pointe (figure (6)). Cette partie du signal peut donc être négligée avec une bonne approximation. Cela permet de donner une forme analytique au signal de fluorescence détecté et de dégager les principales caractéristiques du PSTM à sonde moléculaire [30].

En effet, il suffit alors de considérer l'intensité rayonnée par le dipôle $\mathbf{p}(t)$ dans le vide. Les lois classiques de l'électromagnétisme donnent l'intensité dI rayonnée dans l'élément d'angle solide $d\Omega$:

$$dI(\mathbf{r}_m, t) = \frac{1}{4\pi c^3} \left| \frac{d^2 \mathbf{p}(t)}{dt^2} \wedge \mathbf{n} \right|^2 d\Omega, \quad (\text{III.18})$$

où \mathbf{n} est le vecteur unitaire orienté selon la direction d'observation. Le signal de fluorescence est obtenu par intégration sur le cône de détection défini par son angle de demi-ouverture θ_{obs} ;

$$I(\mathbf{r}_m, t) = \int_{cone} dI(t) = \frac{e^{-\Gamma(\mathbf{r}_m)t}}{12c^3} p^2(0) \mathcal{D}_0(\theta_{obs}) \quad (\text{III.19})$$

$$[-\omega_2^2 \cos(\omega_2 t) + \omega_2 \Gamma(\mathbf{r}_m) \sin(\omega_2 t) + \Gamma^2(\mathbf{r}_m) \cos(\omega_2 t) / 4]^2,$$

en notant

$$\mathcal{D}_0(\theta_{obs}) = (2 - 2 \cos^3 \theta_{obs})(u_x^2 + u_y^2) + (2 - 3 \cos \theta_{obs} + \cos^3 \theta_{obs})(u_x^2 + u_y^2 + 2u_z^2). \quad (\text{III.20})$$

Finalemnt, l'énergie moyenne collectée pendant la durée T de l'acquisition, supposée grande devant la période $T_2 = 2\pi/\omega_2$ du dipôle oscillant, vaut [30]

$$I(\mathbf{r}_m) = \frac{\pi\omega_2^3 K\mu_{ab}^2}{12c^3} \mathcal{F}(\lambda_1) \mathcal{D}_0(\theta_{obs}) |\mathbf{u} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_m, \omega_1)|^2 \eta(\mathbf{r}_m, \omega_2), \quad (\text{III.21})$$

avec

$$\eta(\mathbf{r}_m, \omega_2) = \frac{e^{-\Gamma(\mathbf{r}_m)T_2/2}}{1 - e^{-\Gamma(\mathbf{r}_m)T_2}}.$$

A ce stade, il est important de remarquer que le terme $\eta(\mathbf{r}_m, \omega_2)$ diverge pour les petites valeurs de Γ . Dans ce cas, le traitement perturbatif n'est plus valable. Notre modèle ne permet pas de rendre compte du phénomène de saturation qui apparaît pour les fortes intensités (i.e. $\eta = 1$ lorsque $|\mathcal{M}_{ac}| \gg \Gamma$). Pour contourner cette difficulté, nous imposons

$$\eta(\mathbf{r}_m, \omega_2) = e^{-\Gamma(\mathbf{r}_m)T_2/2}, \quad (\text{III.22})$$

qui est compatible avec l'expression précédente pour les grandes valeurs de Γ .

Analyse du signal à partir de la forme analytique (III.21)

Certaines caractéristiques du processus de détection peuvent être mises en lumière grâce à la relation (III.21).

- (i) La lecture du champ électrique apparaît dans le terme $|\mathbf{u} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_m, \omega_1)|^2$. Il s'ensuit que l'utilisation d'une molécule unique conduit à la détection d'une combinaison linéaire des carrés des composantes du champ électrique.
- (ii) $\mathcal{D}_0(\theta_{obs})$ montre l'influence de la forme pointe sur le signal [33]. La figure (7) montre que pour de petits angles d'ouverture de la pointe, seules les composantes X et Y du champ électrique sont détectées.

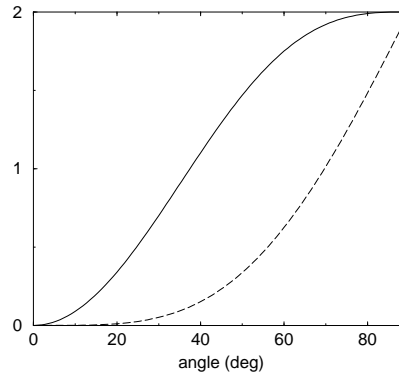


FIG. 7 – Variation angulaire des deux contributions du signal détecté présentes dans $\mathcal{D}_0(\theta_{obs})$ (voir la relation (III.20)). courbe continue : $(2 - 2\cos^3\theta_{obs})$ et (courbe en pointillée : $(2 - 3\cos\theta_{obs} + \cos^3\theta_{obs})$).

- (iii) Enfin, le paramètre η indique l'influence de l'élargissement du niveau excité sur le signal enregistré :

- (i) si $\Gamma T_2 \ll 1$ alors η est proche de un,
- (ii) et si $\Gamma T_2 \gg 1$, η est quasiment nul, c'est le phénomène bien connu d'inhibition de fluorescence, par exemple en présence d'une surface métallique.

Ainsi, selon la valeur de $\Gamma(\mathbf{r}_m)$, le contraste du signal peut être très différent du contraste du champ électrique à la position de la molécule [29, 30].

Pour aller plus loin dans l'exploitation de cette relation (III.21), nous présentons dans la suite quelques simulations numériques sur des géométries spécifiques [30].

2.4 Simulations numériques

Pour faire ressortir l'influence de la perturbation du signal de fluorescence par l'environnement de la molécule, nous allons traiter successivement le cas d'un matériau diélectrique puis d'un matériau fortement dissipatif tel que l'or. Le dipôle de fluorescence est orienté selon l'axe Z et le champ incident est monochromatique de longueur d'onde $\lambda_1 = 2\pi c/\omega_1 = 520$ nm. La molécule fluorescente émet à la longueur d'onde $\lambda_2 = 2\pi c/\omega_2 = 550$ nm.

Echantillon diélectrique

Echantillon de taille mésoscopique

Considérons l'échantillon décrit figure (8a). 12 plots de verre ($\epsilon=2.25$) de 100 nm de côté et 60 nm de haut sont disposés pour former un cercle de $1,2 \mu\text{m}$ de diamètre sur une surface de verre. Le dipôle de fluorescence balaye la surface 40 nm au-dessus des plots.

Lorsque la surface est éclairée par réflexion totale interne avec un champ incident polarisé TM, le champ électrique formé au-dessus de l'échantillon présente des figures d'interférences entre les plots et un effet de confinement au-dessus de ceux-ci (figure (8b)). On vérifie sur les figures (8c, d, et f) que le signal de fluorescence est identique au carré de la composante selon Z du champ électrique. En effet, les variations de l'élargissement du niveau excité sont trop faibles pour déformer le signal (figure (8e)).

De même, pour un éclairage en polarisation TE, l'accord entre le signal de fluorescence détecté à λ_2 et le carré de la composante selon Z du champ électrique est excellent, comme on peut le constater sur la figure (9). Remarquons que dans ce cas, l'intensité totale présente un contraste négatif au-dessus des plots, en accord avec la forme de la LDOS partielle polarisée selon l'axe Y au-dessus d'un échantillon diélectrique (voir par exemple la figure (11b) du chapitre II). A noter aussi que la cartographie du signal mesurée diffère notablement de l'intensité du champ électrique dans ce cas. En polarisation TE, la composante majoritaire du champ électrique est en effet selon l'axe Y.

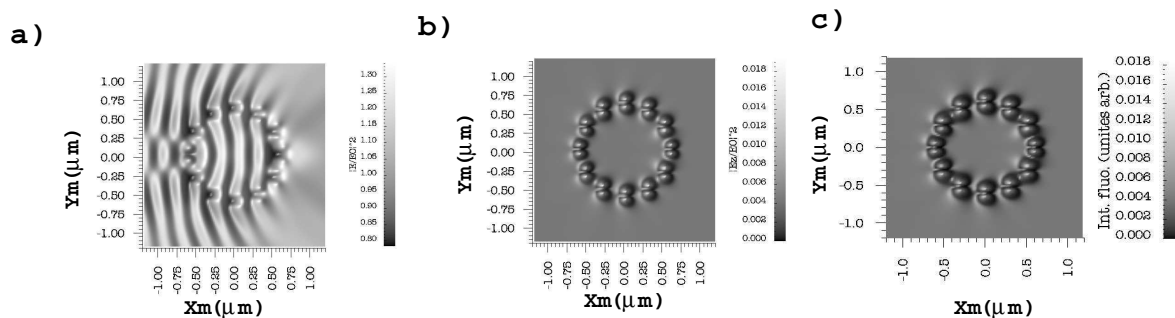


FIG. 9 – Même géométrie que pour la figure (8) avec un champ incident polarisé TE. a) Intensité normalisée au-dessus de l'échantillon. b) Produit quadratique de la composante selon Z du champ proche électrique. c) Intensité de fluorescence (unités arbitraires).

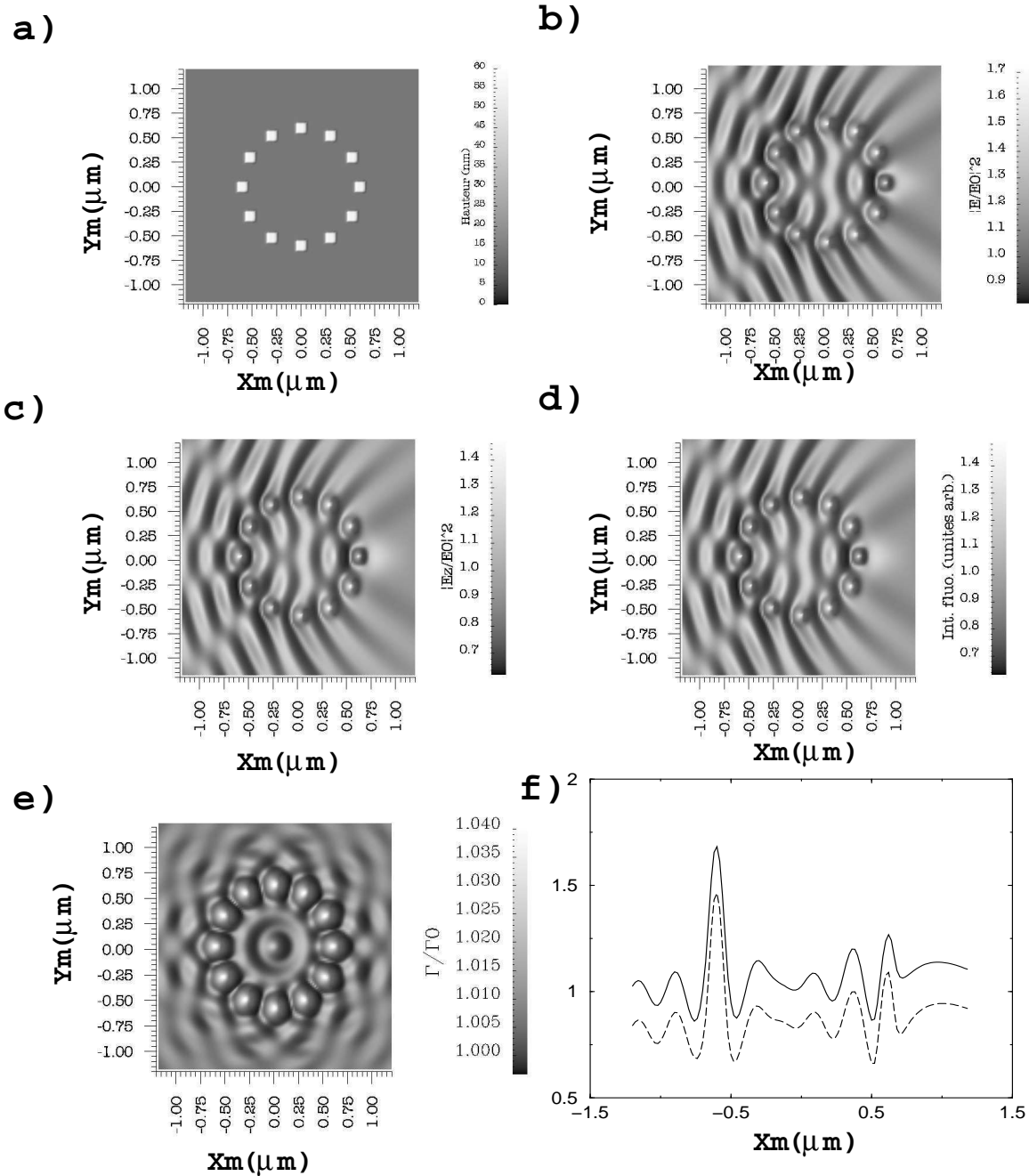


FIG. 8 – Simulation du signal détecté avec un PSTM à sonde moléculaire. Le champ incident est polarisé TM . a) Géométrie de l'échantillon. b) Intensité normalisée au-dessus de l'échantillon (le facteur de normalisation est donné par l'intensité électrique $|E_0|^2$ en absence d'échantillon sur la surface). c) Produit quadratique normalisé $|E_z/E_0|^2$ de la composante selon Z du champ proche électrique. d) Intensité de fluorescence (unités arbitraires). e) Elargissement du niveau excité de la molécule en fonction de sa position. f) Coupes le long de l'axe X de $|E_z/E_0|^2$ (courbe continue) et du signal de fluorescence (courbe en pointillés, décalée pour plus de lisibilité). Le dipôle de fluorescence est orienté selon l'axe Z et balaye la surface 40 nm au-dessus des plots.

Echantillon de taille sublongueur d'onde

Pour démontrer l'intérêt d'utiliser une molécule comme sonde du champ proche optique, considérons le même échantillon que précédemment mais dont toutes les dimensions sont réduites d'un facteur dix (figure (10a)). Le champ incident est polarisé TM. On observe alors un effet caractéristique du champ proche optique. Dans ce cas, il n'y a plus de mode propagatif et la cartographie de l'intensité électrique de la figure (10b) ne présente pas de phénomène d'interférence [75, 76, 77, 115, 78]. Ici encore, bien que la molécule soit très proche de l'échantillon, il n'y a pas de perturbation importante du signal de fluorescence (figure (10c)). Celui-ci redonne la topographie attendue de l'intensité électrique (figure (10d)). Bien entendu, c'est l'utilisation d'une molécule unique qui permet de cartographier le champ électrique sur des distances inférieures à la longueur d'onde.

Matériau dissipatif

Si l'échantillon est dissipatif, nous avons vu qu'il peut se produire un phénomène d'extinction de fluorescence lorsque la molécule est voisine de l'objet. Le PSTM à sonde moléculaire est utilisé maintenant pour cartographier le champ électrique formé au-dessus d'un plot d'or de 2 nm de côté et 1 nm de haut. La surface est éclairée en polarisation TM, au-dessus de l'angle critique. L'intensité électrique calculée 1 nm au-dessus du plot d'or est donnée figure (11a). La nature dissipative de l'échantillon modifie considérablement l'élargissement du niveau excité de la molécule. La perturbation est même si forte que le signal détecté présente un contraste inverse au signal attendu (figure (11)). Dans ce cas, la sonde moléculaire ne permet pas d'analyser correctement la topographie du champ proche électrique.

Dans la réalité, cet effet sera encore renforcé par l'augmentation des effets dissipatifs dans des structures de tailles nanométriques. Cette contribution supplémentaire est due à la diminution du libre parcours moyen des électrons de conduction dans les nanoparticules [116, 100].

Finalement, nous avons pu donner une description détaillée du PSTM à sonde moléculaire à l'aide du simple modèle dipolaire de la fluorescence. Cela nous a conduit à préciser le rôle de la perturbation de la fluorescence dans le processus de détection. Cependant, nous avons évoqué en plusieurs endroits les limites du modèle phénoménologique utilisé.

- (i) L'interaction entre le champ proche et la molécule est traitée de façon non perturbative.
- (ii) La fluorescence du niveau $|c\rangle$ est négligée (figure (4b)).
- (iii) Enfin, la largeur du spectre d'absorption est introduite arbitrairement à l'aide du profil expérimental $F(\lambda_1)$.

Nous verrons au paragraphe (3) du chapitre IV que la description quantique de la molécule permet d'éviter certaines de ces difficultés.

Cette première étude nous a permis d'évaluer le rôle que joue l'élargissement du niveau excité de la molécule. Ce paramètre dépend fortement de la position de la molécule au sein de son environnement et implique parfois une forte perturbation du signal mesuré. Il s'avère donc utile de pouvoir mesurer l'élargissement $\Gamma(\mathbf{r}_m)$ de la molécule. Nous avons indiqué en introduction de ce chapitre que cela doit être possible en utilisant un SNOM. Dans le paragraphe qui suit, nous nous attacherons à préciser cette notion. Le formalisme de la susceptibilité du champ va nous permettre d'établir une relation simple entre le signal obtenu avec un SNOM à sonde moléculaire et la LDOS à la position de la molécule [91].

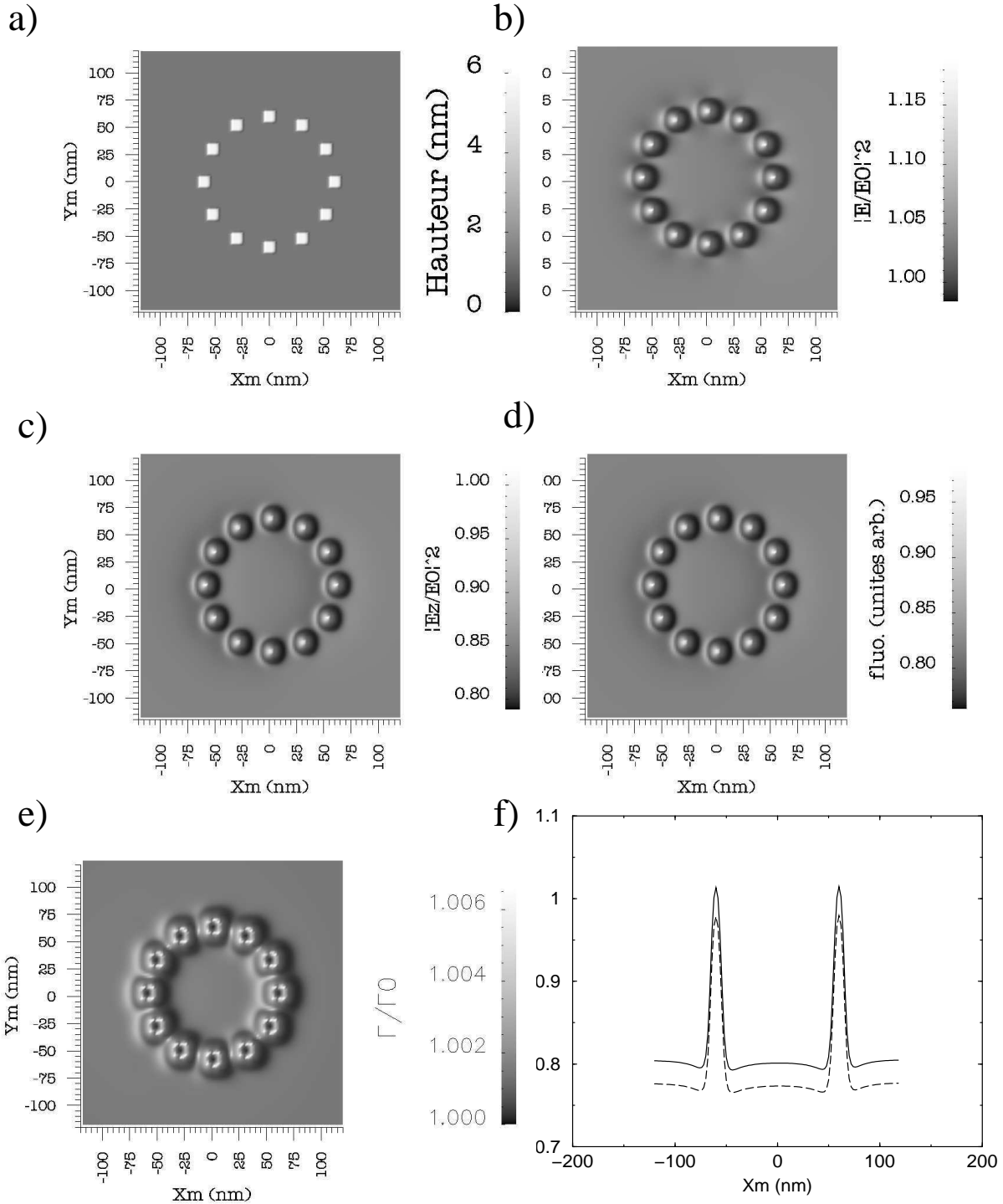


FIG. 10 – a) Géométrie de l'échantillon. b) Intensité normalisée au-dessus de l'échantillon. c) Elargissement du niveau excité de la molécule en fonction de sa position. d) Produit quadratique de la composante selon Z du champ proche électrique. Le dipôle de fluorescence est orienté selon l'axe Z et balaye la surface 4 nm au-dessus des plots.

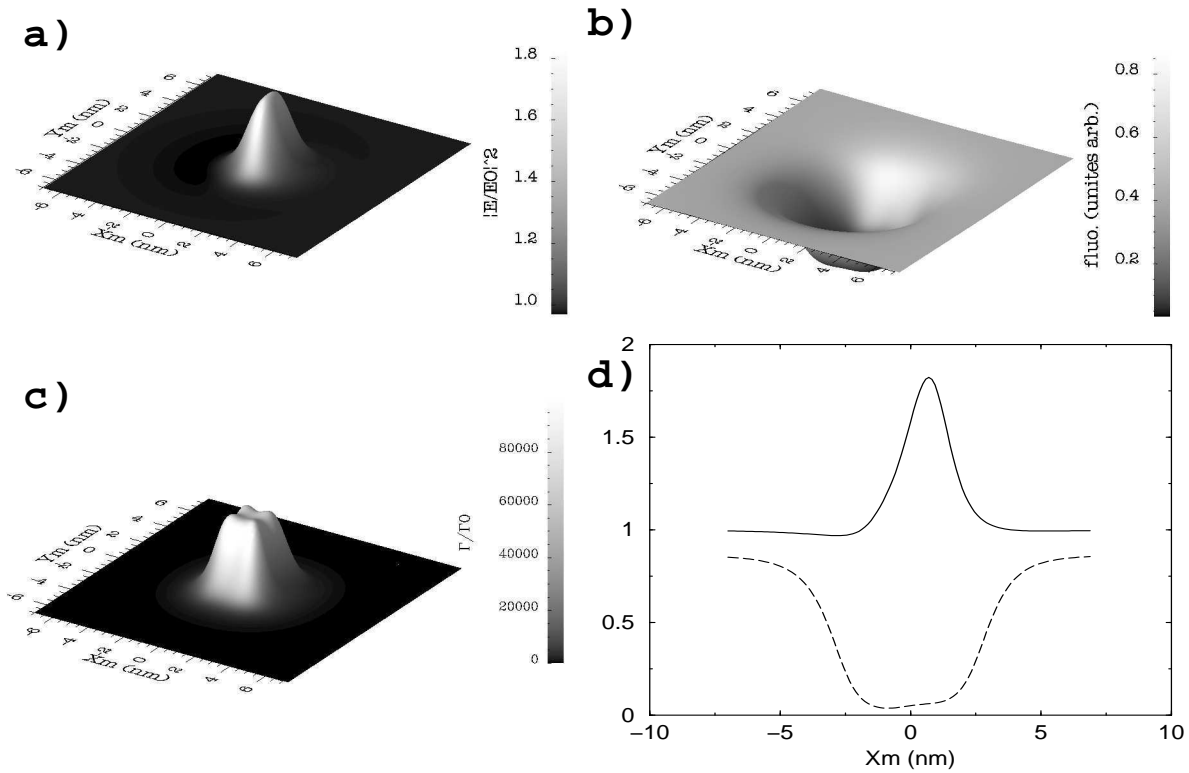


FIG. 11 – a) Intensité normalisée au-dessus du plot d'or. b) Intensité de fluorescence (unités arbitraires). c) Elargissement du niveau excité de la molécule en fonction de sa position. d) Coupes de l'intensité (courbe continue) et du signal de fluorescence (courbe en pointillée). Le champ incident est polarisé TM. Le dipôle de fluorescence est orienté selon l'axe Z et balaye la surface 1 nm au-dessus du plot.

3 Mode illumination (SNOM)

Nous nous intéressons maintenant au microscope optique en champ proche à sonde active, dit SNOM. De même que précédemment, le caractère ponctuel de la source de lumière est indispensable pour obtenir des caractéristiques propres au champ proche optique. Le montage

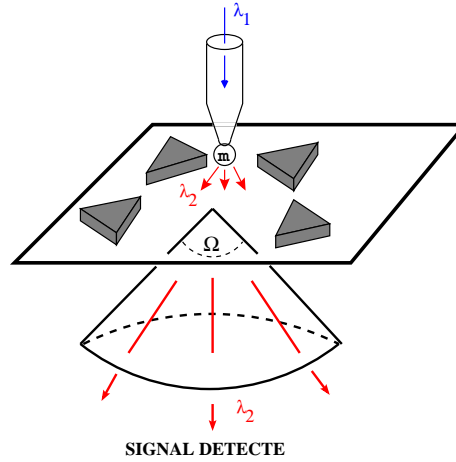


FIG. 12 – Schéma du SNOM à sonde moléculaire. Une molécule de terrylène est incluse dans un microcristal de paraterphényl collé à l'extrémité de la pointe. Le signal de fluorescence émis par la molécule illumine l'échantillon dans la zone de champ proche. Le champ électrique transmis est mesuré en champ lointain sous la surface.

développé par J. Mlynek et V. Sandoghdar à l'université de Constance, déjà évoqué dans l'introduction sur l'étude du PSTM et décrit figure (12) est le prototype même de cette configuration idéale [102, 117]. La source de lumière ponctuelle est obtenue avec une molécule unique de terrylène et la grande ouverture numérique de l'objectif implique une détection de la totalité du signal transmis sous la surface. Les simulations numériques présentées plus loin (paragraphe (3.3)) sont d'ailleurs destinées à donner une interprétation aussi complète que possible de cette expérience [91]. Rappelons également qu'une configuration voisine de celle-ci a été proposée par U. Fischer où une pointe tétraédrique de comportement dipolaire balaye la surface de l'échantillon [105]. Il est aussi possible de remplacer la molécule sonde par une nanoparticule d'or à l'extrémité de la pointe [117, 118].

L'étude du SNOM sera conduite en deux temps : premièrement, nous montrerons, en nous inspirant de travaux effectués par L. Novotny de l'université de Rochester [119], que le formalisme de la susceptibilité du champ est tout à fait adapté au calcul du champ détecté. Cela nous amènera, dans un second temps, à démontrer formellement le lien entre ce signal et la LDOS à la position de la molécule. Ce faisant, il sera possible de préciser cette notion, notamment le rôle que joue l'orientation de la molécule dans la détection.

3.1 Calcul du signal transmis sous l'échantillon

Que la source de lumière soit d'origine moléculaire ou qu'elle soit émise par l'extrémité d'une pointe tétraédrique, elle peut être assimilée à un dipôle $\mathbf{p}(t)$ oscillant à la longueur d'onde $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$ correspondant soit à la longueur d'onde de fluorescence de la molécule, soit à celle du laser excitant la pointe. La figure (13) donne une représentation schématique d'un SNOM ayant une source dipolaire. L'objet est éclairé dans la zone de champ proche et le signal

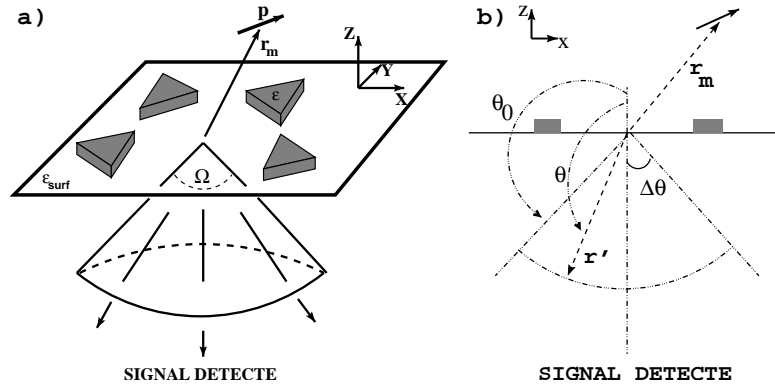


FIG. 13 – a) Représentation schématique d'un dispositif de type SNOM fonctionnant à partir d'une source ponctuelle de lumière de nature dipolaire. Le signal transmis est détecté sous l'échantillon dans l'angle solide Ω . b) Définitions des angles utiles à la description du dispositif. L'angle de demi-ouverture du cône de détection vaut $\Delta\theta = \pi - \theta_0$.

est détecté dans la zone d'onde, dans l'angle solide Ω . Ce signal est obtenu en intégrant sur la surface (A) de détection le vecteur de Poynting moyenné dans le temps

$$F(\Omega, \mathbf{r}_m) = \langle F(t) \rangle, \text{ avec } F(t) = \frac{c}{4\pi} \int_A \mathbf{E}(\mathbf{r}_a, t) \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r}_a, t) d\mathbf{a}. \quad (\text{III.23})$$

Le signe $\langle \rangle$ indique que le signal est moyenné dans le temps et \mathbf{r}_m rappelle qu'il dépend de la position de la source. Puisque les champs électrique et magnétique sont transverses en champ lointain, $F(\Omega, \mathbf{r}_m)$ peut s'écrire

$$F(\Omega, \mathbf{r}_m) = \frac{c}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\theta_0}^{\pi} d\theta \sin\theta r_a^2 \langle \mathbf{E}^2(r_a, \theta, \varphi, t) \rangle, \quad \mathbf{r}_a = (r_a, \theta, \varphi). \quad (\text{III.24})$$

Par ailleurs, puisque le tenseur susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est le propagateur du champ électrique optique rayonné en un point \mathbf{r} par un dipôle situé en \mathbf{r}' , l'application de ce formalisme au SNOM à source dipolaire est directe et permet une résolution du problème.

Calcul de la susceptibilité du champ

On calcule la susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ associée au système complet pour tout couple $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ de points de l'objet sur la surface. La susceptibilité du champ est obtenue après résolution numérique de l'équation de Dyson discrétisée

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) &= \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) \\ &+ \sum_{k=1}^N v_k \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_k, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_k, \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_2, \omega). \end{aligned} \quad (\text{III.25})$$

Dans cette expression, on utilise la forme approchée non retardée pour la susceptibilité du champ de la surface qui est suffisante lorsque l'objet se trouve dans la zone de champ proche.

Calcul du champ électrique transmis

Le calcul du champ électrique transmis est grandement simplifié lorsque l'on distingue deux zones. En effet, alors qu'il existe une expression analytique générale du tenseur du vide, les

termes de retard interdisent toute expression simple pour le tenseur de surface. Cependant, les deux cas limites suivants permettent de contourner cette difficulté.

- (i) O. Martin *et al* ont montré numériquement que dans la zone de champ proche, l'approximation électrostatique était valable et conduisait à une forme simple du propagateur de surface [79].
- (ii) Dans la zone d'onde, au contraire, il est possible de ne garder que les termes retardés et d'obtenir une forme asymptotique du propagateur [112, 119].

Ces deux formes limites sont données en annexe A.

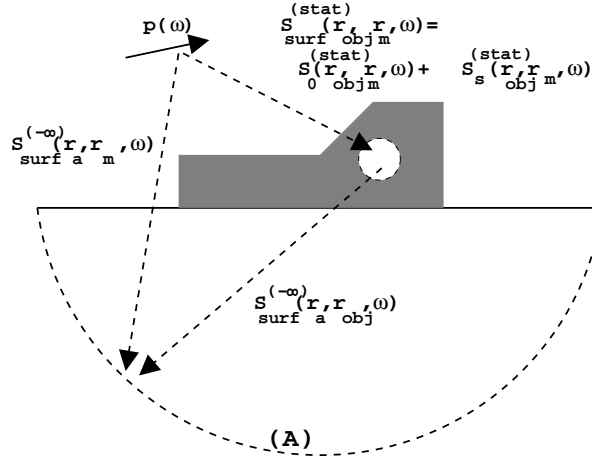


FIG. 14 – Différentes formes approchées de la susceptibilité du champ de la surface. Dans la zone de champ proche, on utilise la forme non retardée $\mathbf{S}_{surf}^{(stat)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$. Dans la zone de détection, il existe une forme asymptotique $\mathbf{S}_{surf}^{(-\infty)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$.

Une méthode efficace de calcul du champ électrique est donc la suivante (figure (14)).

- (i) Pour tout couple $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ de points de l'objet, la résolution numérique de l'équation de Dyson (III.25) donne une expression valable dans le régime électrostatique $\mathbf{S}^{(stat)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ de la susceptibilité du système. L'équation de Lippmann–Schwinger conduit alors au champ électrique en tout point \mathbf{r}_{obj} de l'objet sur la surface :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_{obj}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_{obj}, \omega) + \sum_{k=1}^N v_k \mathbf{S}^{(stat)}(\mathbf{r}_{obj}, \mathbf{r}_k, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_k, \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_k, \omega), \quad (\text{III.26})$$

où le champ incident \mathbf{E}_0 est le champ dipolaire en présence de la surface seule

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{S}_{surf}^{(stat)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_m, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega). \quad (\text{III.27})$$

- (ii) Le champ électrique est ensuite obtenu au point d'observation \mathbf{r}_a par propagation depuis les *cellules sources* en utilisant la forme asymptotique $\mathbf{S}_{surf}^{(-\infty)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_k, \omega)$ de la susceptibilité du champ valable dans la zone de détection

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_a, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_a, \omega) + \sum_{k=1}^N v_k \mathbf{S}_{surf}^{(-\infty)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_k, \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}_k, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_k, \omega). \quad (\text{III.28})$$

\mathbf{E}_0 est le champ dipolaire transmis en présence de la surface seule

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_a, \omega) = \mathbf{S}_{surf}^{(-\infty)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_m, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega). \quad (\text{III.29})$$

Cette distinction de deux régions permet, d'une part de réduire les temps de calculs en diminuant la zone de résolution de l'équation de Dyson, et d'autre part d'exprimer simplement les tenseurs susceptibilité du champ en les approximant dans chaque zone.

Finalement, dans le cas d'un champ incident monochromatique, l'application des transformations de Fourier conduit successivement à

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_a, t) = \frac{1}{2} \mathbf{E}(\mathbf{r}_a, \omega_0) e^{-i\omega_0 t} + c.c. \quad (\text{III.30})$$

puis

$$F(\Omega, \mathbf{r}_m) = \frac{c}{8\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\theta_0}^{\pi} d\theta \sin \theta r_a^2 |\mathbf{E}(r_a, \theta, \varphi, \omega_0)|^2. \quad (\text{III.31})$$

Cette expression est utilisée pour calculer l'énergie transmise sous la surface lorsque la pointe balaye la surface au-dessus de l'échantillon.

Simulation numérique

Comme première application, nous considérons un échantillon très simple. Il s'agit de deux plots d'oxyde de titane ($\epsilon_{TiO_2} = 4$) de 105 nm de côté et de 60 nm de haut. Les courbes reproduites figure (15) montrent les différentes formes du signal correspondant à différents angles d'ouverture du cône de détection. Une interprétation physique simple de la forme de ces courbes est facilitée par l'introduction de la LDOS évoquée au début de ce travail de thèse (voir l'introduction de ce chapitre et le paragraphe (3) du chapitre II).

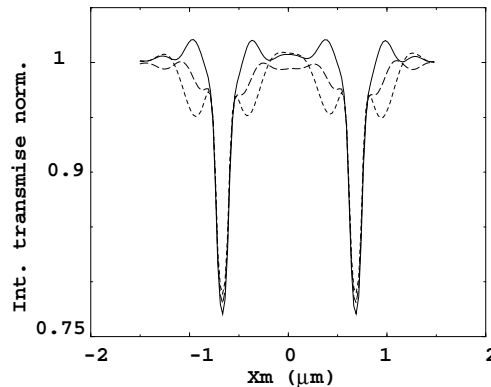


FIG. 15 – Variations de l'énergie transmise pour différents angles de détection à la longueur d'onde $\lambda_0 = 2\pi/\omega_0 = 600$ nm. $\Delta\theta = \pi/10$ (courbe en pointillés), $\Delta\theta = \pi/5$ (courbe en traits discontinus) et $\Delta\theta = \pi/2$ (courbe en continu) correspondant à la détection de la totalité de l'énergie transmise. Le dipôle émetteur, orienté selon l'axe Y, balaye la surface dans un plan placé 20 nm au-dessus des plots. Les intensités sont normalisées par rapport à leurs valeurs en absence d'objet sur la surface transparente.

3.2 Expression du signal transmis en fonction de la LDOS

Analogie avec le STM

Dès les premiers pas du microscope à effet tunnel électronique J. Tersoff et D.R. Hamann ont appliqué la théorie de Bardeen et ont démontré que le signal mesuré était proportionnel à

la densité locale d'états électroniques à l'endroit de la pointe [120]. La théorie de Bardeen a été récemment étendue par R. Carminati et J.J. Sáenz au rayonnement des ondes électromagnétiques [62], laissant entrevoir une forte analogie entre ces deux microscopies en champ proche. Cette analogie peut être précisée lorsque l'on applique le théorème de réciprocité au champ proche optique. Considérons le SNOM schématisé figure (16a) : une particule de polarisabilité α représentant l'extrémité de la pointe est excitée par un faisceau laser. Nous supposons de plus que la totalité du signal rayonné sous la surface est détectée. En absence d'effet non linéaire, le théorème de réciprocité pour le champ électromagnétique est applicable et conduit à un système de type PSTM équivalent [63]. Ce système est représenté par la figure (16b). Dans ce dispositif équivalent, le détecteur sous la surface est remplacé par une source incohérente de même taille et la source monochromatique du SNOM devient un détecteur placé derrière un filtre à bande étroite.

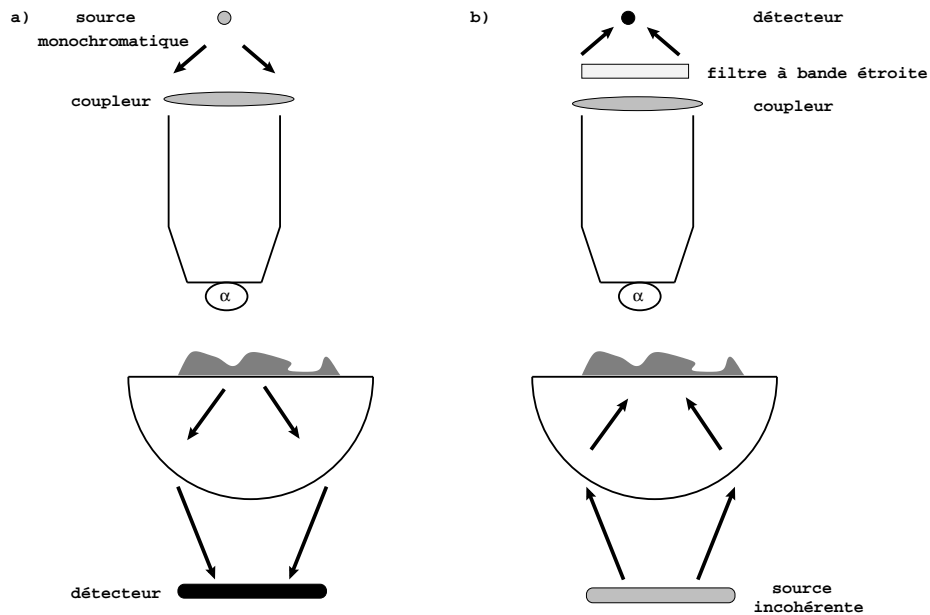


FIG. 16 – a) Représentation schématique du PSTM. b) Description du SNOM équivalent.

STM. Dans ce dernier, tous les modes propres du gaz d'électrons d'énergie proche de l'énergie de Fermi sont excités de façon incohérente, ce qui donne un signal proportionnel à la densité d'états électroniques là où se fait la détection. Dans le PSTM de la figure (16b), il y a aussi excitation incohérente de tous les modes du champ électromagnétique associés à la fréquence du laser d'excitation. C'est pour cette raison que dans ce cas le signal détecté est proportionnel à la densité locale d'états photoniques [89]. Néanmoins, il faut noter que les propriétés de polarisation naturelle de la lumière introduisent une variable supplémentaire par rapport au STM. Nous démontrons dans la suite la relation qui lie le signal détecté dans tout le demi-espace situé sous la surface du SNOM et les différentes LDOS partielles [91].

Relation entre le signal détecté par un SNOM et la LDOS engendrée par l'échantillon

Revenons à la relation (III.23) donnant le signal détecté dans l'angle solide Ω sous la surface. Nous supposons que le signal détecté dans la demi-sphère sous la surface ($\Omega = 2\pi$ str) est analogue au signal détecté dans tout l'espace ($\Omega = 4\pi$ str). Nous donnerons dans la suite une

vérification numérique de cette hypothèse. Le signal recherché s'écrit alors :

$$F(\Omega = 4\pi, \mathbf{r}_m) = \langle F(t) \rangle, \text{ avec } F(t) = \frac{c}{4\pi} \int_A \mathbf{E}(\mathbf{r}_a, t) \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r}_a, t) d\mathbf{a}. \quad (\text{III.32})$$

L'application directe du théorème de Gauss pour des systèmes de densité de courant dépendante du temps permet d'écrire

$$F(t) = - \int_V \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} - \frac{dW}{dt}. \quad (\text{III.33})$$

où V est le volume inscrit dans la sphère d'intégration, W représente l'énergie électromagnétique contenue dans ce volume et $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ le vecteur densité de courant associé au dipôle émetteur $\mathbf{p}(t)$ [112]. A ce point de la démonstration, afin d'appliquer le formalisme de la susceptibilité du champ, nous écrivons $F(t)$ à l'aide des transformées de Fourier temporelles de $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$

$$F(t) = - \int_V \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega') e^{-i(\omega+\omega')t} d\mathbf{r} - \frac{dW}{dt}. \quad (\text{III.34})$$

Exprimons maintenant la densité de courant $\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega)$ en fonction du vecteur $\mathbf{p}(\omega)$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega \mathbf{p}(\omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m). \quad (\text{III.35})$$

L'expression (III.34) du signal s'écrit alors

$$F(t) = i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \omega \mathbf{p}(\omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_m, \omega') e^{-i(\omega+\omega')t} - \frac{dW}{dt}. \quad (\text{III.36})$$

D'autre part, en écrivant $\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}_0 \cos(\omega_0 t)$ sous forme d'une oscillation harmonique à la pulsation ω_0 , nous obtenons dans l'espace des pulsations

$$\mathbf{p}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int e^{i\omega t} \mathbf{p}(t) dt = \frac{\mathbf{p}_0}{2} [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)]. \quad (\text{III.37})$$

Par ailleurs, nous avons vu que la susceptibilité du champ exprime le champ électrique engendré en \mathbf{r}_m par le dipôle situé en \mathbf{r}_m

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_m, \omega') = \mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega') \cdot \mathbf{p}(\omega'). \quad (\text{III.38})$$

Finalement, en substituant $\mathbf{p}(\omega)$ et $\mathbf{E}(\mathbf{r}_m, \omega)$ par leurs expressions (III.37) et (III.38) respectivement, l'intégrale double (III.36) se simplifie et donne

$$F(t) = \frac{i\omega_0}{4} \mathbf{p}_0 \cdot [\mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_0) e^{-2i\omega_0 t} + \mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, -\omega_0) \quad (\text{III.39})$$

$$-\mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_0) - \mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, -\omega_0) e^{2i\omega_0 t}] \cdot \mathbf{p}_0 - \frac{dW}{dt} \quad (\text{III.40})$$

Le principe de causalité implique en outre l'égalité

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', -\omega) = \mathbf{S}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega), \quad (\text{III.41})$$

d'où l'expression du signal transmis en régime stationnaire

$$F(\Omega = 4\pi, \mathbf{r}_m) = \langle F(t) \rangle = \frac{\omega_0}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} p_{0\alpha} p_{0\beta} \text{Im}[\mathbf{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_0)]. \quad (\text{III.42})$$

En particulier, pour une orientation du dipôle émetteur le long d'un des axes $\alpha = x, y$, ou z , il vient

$$F(\Omega = 4\pi, \mathbf{r}_m) = \frac{\omega_0}{2} p_{0\alpha}^2 \text{Im}[\mathbf{S}_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_0)], \quad (\text{III.43})$$

d'où le lien entre le signal mesuré et la LDOS partielle $n_\alpha(\mathbf{r}_m, \omega_0)$:

$$F(\Omega = 4\pi, \mathbf{r}_m) = \omega_0^2 \pi^2 p_{0\alpha}^2 n_\alpha(\mathbf{r}_m, \omega_0). \quad (\text{III.44})$$

Par contre, si le dipôle n'est pas le long d'un axe, le signal devient une combinaison linéaire des LDOS partielles et des termes corrélés

$$F(\Omega = 4\pi, \mathbf{r}_m) = \omega_0^2 \pi^2 \sum_{\alpha, \beta=x,y,z} p_{0\alpha} p_{0\beta} n_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \omega_0). \quad (\text{III.45})$$

Nous avons donc précisé la relation qui existe entre le signal mesuré et les LDOS partielles. Ainsi, en notant \mathbf{u} le vecteur unitaire donnant l'orientation du dipôle équivalent à la pointe, la relation recherchée s'écrit

$$F(\Omega = 4\pi, \mathbf{r}_m) = \omega_0^2 \pi^2 p_0^2 n_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}_m, \omega_0) \quad (\text{III.46})$$

avec (relation (II.136))

$$n_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{\alpha, \beta=x,y,z} u_\alpha u_\beta n_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \omega). \quad (\text{III.47})$$

$n_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, \omega)$ représente la LDOS partielle polarisée selon $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$. En d'autres termes, l'introduction dans le système de la source de lumière ponctuelle de nature dipolaire permet de venir sonder la LDOS partielle en accord avec l'orientation du dipôle émetteur [121, 122, 91].

Analyse numérique

Revenons au cas de l'objet constitué de deux plots diélectriques sur une surface transparente. Nous avons déjà calculé l'énergie détectée sous la surface pour différentes ouvertures numériques (voir la figure (15)). Nous pouvons maintenant calculer la LDOS partielle $n_y(\mathbf{r}_m, \omega_0)$ et vérifier la concordance avec le signal $F(\Omega = 2\pi, \mathbf{r}_m)$ calculé pour de grands angles de détection (figure (17a)).

La dépendance du signal avec l'angle solide de détection est aisément interprétable en considérant la décomposition en ondes planes du champ électrique diffusé au dessus de la surface [123]

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_a, \omega) = \int d\mathbf{k}_{\parallel} \mathbf{e}(\mathbf{k}_{\parallel}) e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{l} + w z)}, \quad w = (\epsilon_{surf} k_0^2 - k_{\parallel}^2)^{1/2}. \quad (\text{III.48})$$

Les modes évanescents, qui correspondent aux grandes valeurs de k_{\parallel} sont convertis en modes propagatifs sous la surface et contribuent au signal détecté aux angles supérieurs à l'angle critique [124]. Pour de petits angles solides de détection, ces modes électromagnétiques ne contribuent plus au signal du fait de la continuité de la composante parallèle \mathbf{k}_{\parallel} du vecteur d'onde ; la proportionnalité entre l'énergie transmise et la LDOS disparaît alors [123].

Validation de l'hypothèse de départ

De plus, nous pouvons maintenant valider l'hypothèse selon laquelle le signal détecté sous la surface est similaire au signal détecté dans tout l'espace. En reprenant l'expression (III.31), intégrée cette fois sur une sphère complète (i-e θ_0 variant de 0 à 2π) comme indiqué sur la

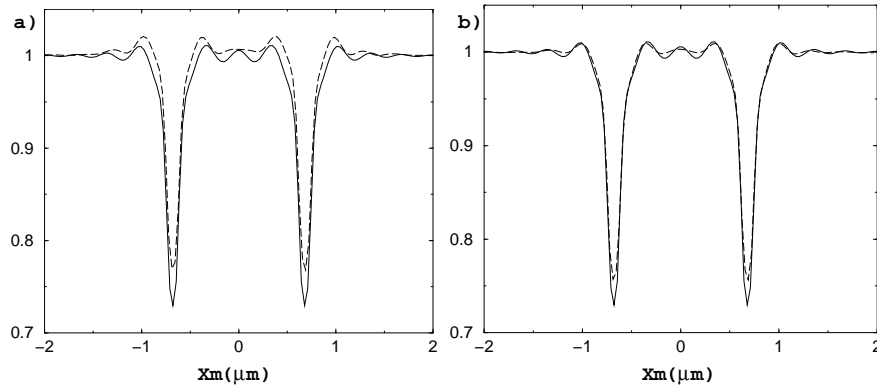


FIG. 17 – a) Variations de l'énergie transmise sous la surface $F(\Omega = 2\pi, \mathbf{r}_m)$ (courbe en pointillés) et de la LDOS partielle $n_y(X_m, \omega_0)$ (courbe en continue). b) Variations de l'énergie totale (courbe en pointillés) et de la LDOS partielle $n_y(X_m, \omega_0)$ (courbe en continue). Le dipôle émetteur, orientée selon l'axe Y, balaye la surface 20 nm au-dessus des plots. Tous les signaux sont normalisés par rapport à leur valeur en absence d'objet sur la surface transparente.

figure (18), nous obtenons une vérification numérique de l'hypothèse de départ. Il faut dans ce cas utiliser en plus une expression asymptotique du tenseur de la surface au-dessus de l'objet, dans la zone d'onde. Celle-ci est obtenue de façon identique au cas sous la surface et est donnée dans l'annexe A. Nous avons regroupé les différents signaux - $F(\Omega = 2\pi, \mathbf{r}_m)$, $F(\Omega = 4\pi, \mathbf{r}_m)$ et

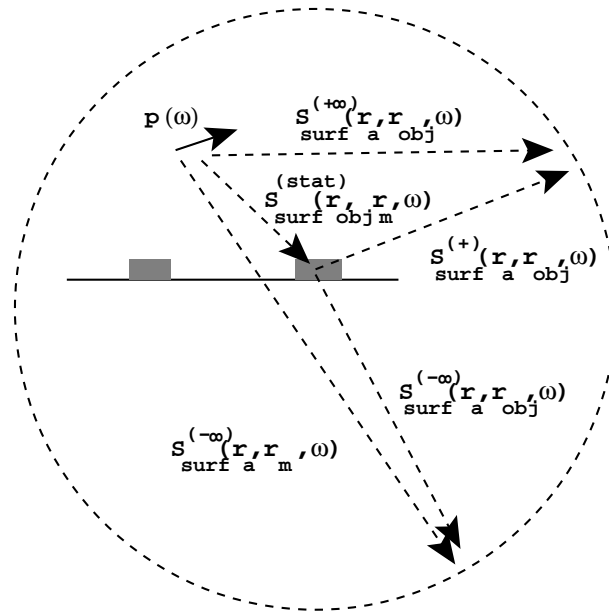


FIG. 18 – Différentes formes approchées de la susceptibilité du champ de la surface. La forme asymptotique $\mathbf{S}_{surf}^{(+\infty)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ de la susceptibilité du champ dans la zone d'onde au-dessus du système complète les formes déjà présentées sur la figure (14).

$n_y(\mathbf{r}_m, \omega_0)$ - sur la figure (17). La proportionnalité entre l'énergie totale rayonnée $F(\Omega = 4\pi, \mathbf{r}_m)$ et la LDOS partielle $n_y(\mathbf{r}_m, \omega_0)$ est excellente. De plus, la similitude de $F(\Omega = 2\pi, \mathbf{r}_m)$ avec $F(\Omega = 4\pi, \mathbf{r}_m)$ est démontrée numériquement. Forts de cet acquis, nous proposons une étude détaillée de l'expérience utilisant une unique molécule de terrylène comme émetteur de lumière dans le prochain paragraphe.

3.3 Interprétation d'images expérimentales

Dans ce paragraphe, nous appliquons le formalisme développé dans les sections (3.1) et (3.2) à l'interprétation de l'expérience schématisée sur figure (12) [102, 91]. Une unique molécule de terrylène est enchâssée dans un microcristal de paraterphényl, lui-même collé à l'extrémité d'une pointe de SNOM. Le signal de fluorescence (de longueur d'onde $\lambda_0 = 630$ nm) qui en résulte sert de source ponctuelle de lumière en champ proche pour illuminer un échantillon de plots d'aluminium de formes triangulaires de 500 nm de côté et de 25 nm de haut, disposés en hexagones sur une surface transparente. Le signal transmis est mesuré après passage dans un objectif d'ouverture numérique de 0,8 [102]. En restreignant l'échantillon à six triangles d'aluminium (figure (19a)) pour éviter des temps de calculs prohibitifs, il est possible de donner une analyse détaillée des résultats expérimentaux grâce au formalisme décrit plus haut.

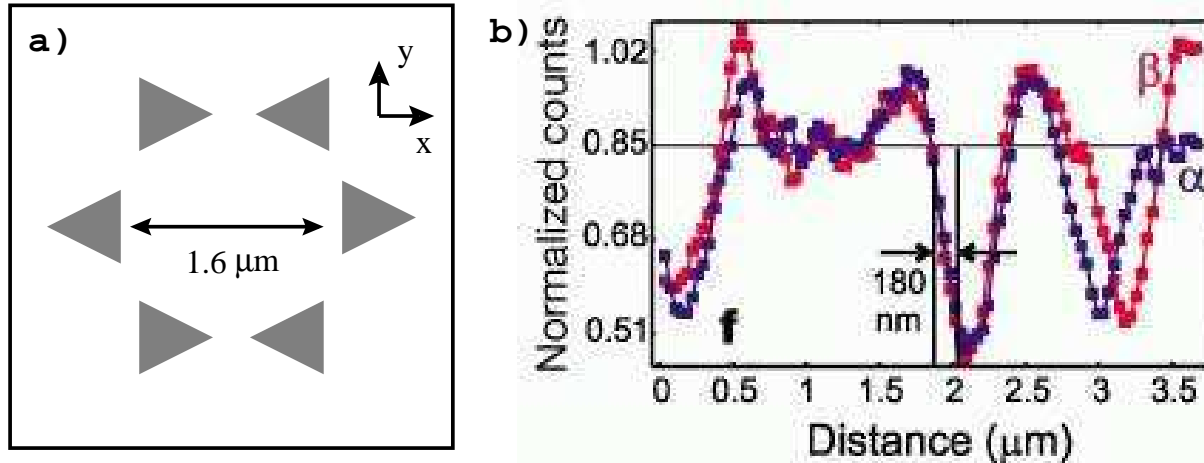


FIG. 19 – a) Vue de dessus de l'échantillon de six triangles d'aluminium de 25 nm de haut et de 500 nm de côté. b) Intensité transmise mesurée lorsque la pointe balaye l'axe X au-dessus de l'échantillon (reproduit de la référence [102] avec l'aimable autorisation de V. Sandoghdar).

L'étude précédente a montré que le signal dépend fortement de l'orientation du dipôle source au-dessus de l'objet. Bien que cette orientation ne soit pas connue dans l'expérience décrite, le lien entre l'énergie transmise et la LDOS partielle permet de lever partiellement l'ambiguïté. La figure (20) représente les variations des LDOS partielles $n_x(x_m, \omega_0)$ et $n_z(x_m, \omega_0)$ 120 nm au-dessus de la surface. Notons que l'allure générale des LDOS dépend peu de l'altitude de la molécule et que ce paramètre a été optimisé pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux. Une rapide comparaison des courbes de variations des LDOS partielles avec les résultats expérimentaux (voir la figure (3f) de la référence [102] reproduite sur la figure (19b)) montre que le dipôle source équivalent à la molécule de terrylène est dans le plan perpendiculaire à l'axe Z. Par contre, la symétrie de l'échantillon, proche d'une symétrie circulaire, ne permet pas de déterminer l'orientation du dipôle dans le plan (XY). Remarquons que ce résultat est en accord avec l'orientation de la molécule de terrylène à l'intérieur d'un cristal de paraterphényl. En effet, dans un tel édifice, le moment de transition de la molécule est perpendiculaire à la surface du cristal [125]. Il est donc naturel d'obtenir un dipôle orienté soit selon l'axe Z, soit dans le plan (XY) selon la face du cristal collée à la pointe. Par la suite, nous fixons arbitrairement l'orientation du dipôle selon l'axe X. Connaissant cette orientation, il ne reste plus qu'à calculer le signal transmis en suivant la méthode décrite dans le paragraphe (3.1). L'angle solide de détection est fixé à $\Omega = 2\pi$ str (figure (21)), valeur donnant le meilleur accord avec

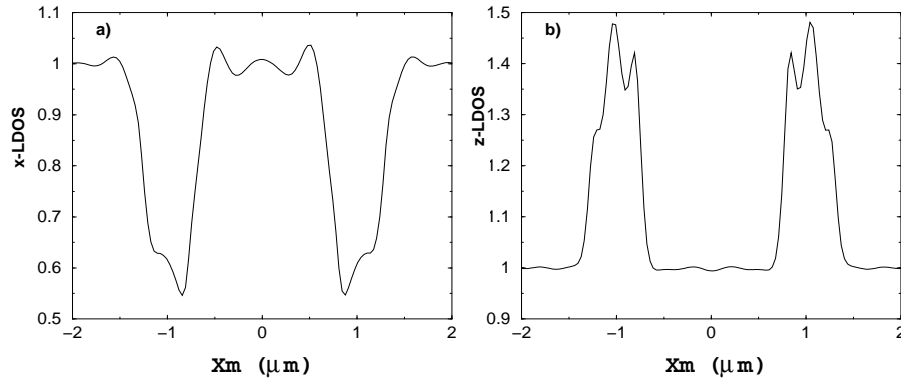


FIG. 20 – Variations des LDOS partielles au-dessus de l'échantillon représenté figure (19a). a) $n_x(x_m)$ et b) $n_z(x_m)$. Ces LDOS partielles sont normalisées par rapport à leur valeur dans le vide.

les résultats expérimentaux (voir les figures (2) et (3) de la référence [102]). Nous retrouvons en particulier la diminution du signal lorsque la molécule survole un plot métallique et des oscillations d'interférence lorsque celle-ci est entre deux plots. La diminution du signal mesurée est directement reliée à la polarisation du signal comme le montrent les courbes de la figure (20); un dipôle vertical conduirait à une augmentation du signal au-dessus des plots. De plus, on retrouve que l'équivalence avec la LDOS disparaît pour de faibles angles solides de détection (courbe en pointillée de la figure (21)). Cette étude fait ressortir l'intérêt de l'analyse des

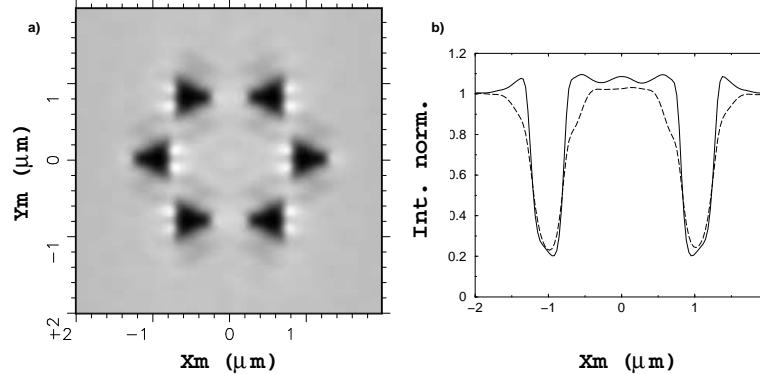


FIG. 21 – Carte (a) et coupe selon l'axe X (courbe en continu de la figure (b)) de l'intensité transmise dans l'angle solide $\Omega = 2\pi \text{ str}$. La courbe en pointillés de la figure (b) représente la coupe de l'intensité transmise dans l'angle solide $\Omega = 0.38 \text{ str}$ ($\Delta\theta = \pi/5$).

images obtenues avec un SNOM en termes de LDOS. En effet, la LDOS est indépendante du mode d'illumination et peut donc être calculée indépendamment du dipôle source. Cela conduit à déterminer facilement l'orientation du dipôle équivalent à la pointe. Il suffit ensuite d'affiner l'interprétation des images en introduisant dans le calcul le terme source et l'ouverture numérique [91, 117].

Nous prolongeons cette section sur le SNOM par la présentation d'un montage dédié à la cartographie de la LDOS. Il s'agit d'un travail réalisé en étroite collaboration avec l'équipe d'optique submicronique de A. Dereux à l'université de Bourgogne.

3.4 Cartographie de la LDOS

L'interprétation en termes de LDOS des images de SNOM ouvre de nombreuses perspectives. Ainsi, plutôt que d'utiliser la LDOS pour faire une analyse des images expérimentales, il est très fructueux de retourner le problème et de chercher au contraire à détecter le signal sous la surface dans un angle solide le plus grand possible afin de cartographier la LDOS dans le champ proche optique. Il est important de noter ici que le signal détecté est de la même forme que l'élargissement du niveau excité d'une molécule fluorescente dont le moment dipolaire de transition serait orienté comme le dipôle émetteur. Ainsi, contrairement au cas du PSTM à sonde moléculaire où la modification de la LDOS peut compliquer l'interprétation des images, le SNOM peut donner une lecture directe de celle-ci. On peut ainsi imaginer de faire une étude directe de la perturbation de la durée de vie de fluorescence par l'environnement. De manière plus pragmatique, les premières expériences de cartographie de la LDOS ont été menées en analogie directe avec les corrals quantiques [126, 127, 128, 129]. En effet, l'image obtenue avec un microscope STM est proportionnelle à la densité locale d'états électroniques à la position de la pointe, en cas d'un faible couplage entre la pointe et la surface. D. Eigler *et al.*, à IBM Almaden, ont utilisé cette propriété pour mesurer la densité locale d'états électroniques au-dessus de corrals d'atomes de fer de formes diverses (stade, cercle, ...). La thèse de C. Chicanne, effectuée au laboratoire d'optique submicronique à l'université de Bourgogne a permis de montrer la faisabilité de la mesure de la LDOS optique en réalisant l'analogie optique des corrals électroniques. Nous rappelons brièvement les résultats obtenus en renvoyant le lecteur au mémoire de thèse de C. Chicanne pour une étude complète de ces expériences [121].

Montage expérimental et forme du signal

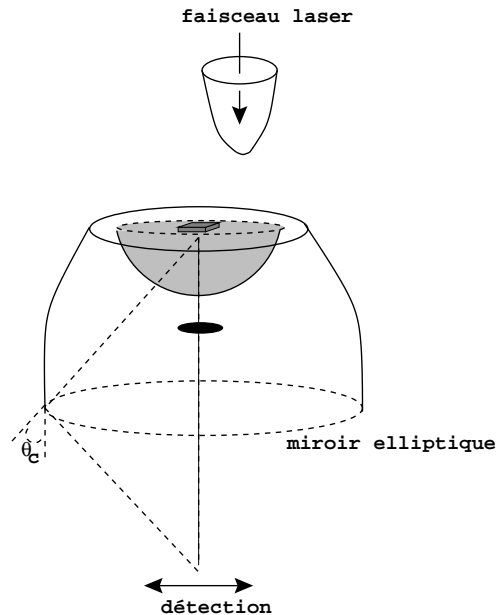


FIG. 22 – Représentation schématique du dispositif expérimental [121].

Le montage mis au point par C. Chicanne et J.-C. Weeber est représenté schématiquement sur la figure (22). Un faisceau laser excite une pointe de SNOM recouverte d'une fine couche de chrome. L'utilisation d'un miroir elliptique permet de détecter la totalité de la lumière transmise sous la surface, tandis qu'un cache élimine les termes arrivant sur le détecteur sous l'angle

critique. Si on reprend la décomposition en ondes planes du signal transmis du paragraphe (3.2), on en déduit que seuls les termes évanescents de la LDOS sont détectés dans ce montage.

D'autre part, la pointe du SNOM est bien modélisée par une particule de polarisabilité $\alpha(\omega)$. Le dipôle équivalent s'écrit dans ce cas

$$\mathbf{p}(t) = \text{Re}[\alpha(\omega_0) \cdot \mathbf{E}_{exc}(\omega_0) e^{-i\omega_0 t}] = p_0 \cos(\omega_0 t) \mathbf{u} \quad (\text{III.49})$$

Ainsi, on peut modifier l'orientation du dipôle en changeant la polarisation du champ électrique $\mathbf{E}_{exc}(\omega_0)$ d'excitation. Finalement, le signal mesuré dépend des variations de la LDOS partielle $\Delta n_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}_m, \omega_0)$ à la position de la pointe

$$F(\Omega = 4\pi, \mathbf{r}_m) = \omega_0^2 \pi^2 p_0^2 \Delta n_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}_m, \omega_0). \quad (\text{III.50})$$

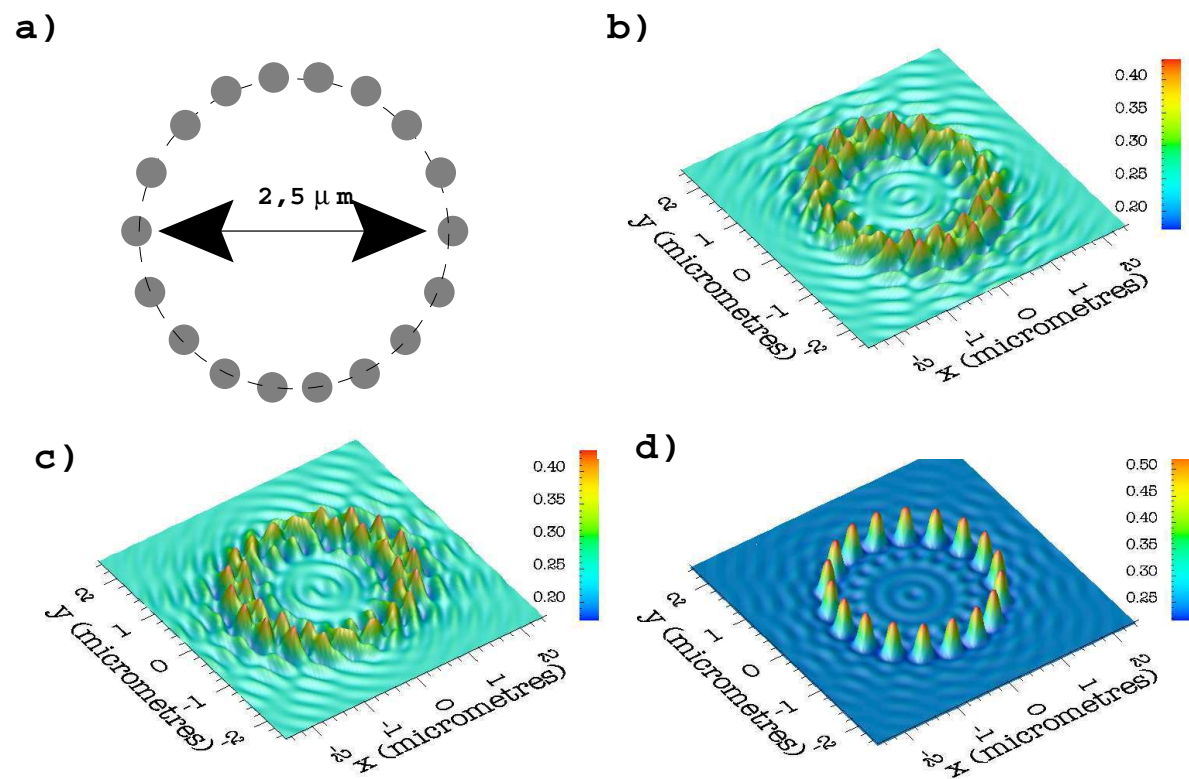


FIG. 23 – a) Vue de dessus du corral constitué de 18 plots d'or de 100 nm de côté et 45 nm de haut. Cartographie des LDOS partielles pour différentes orientations du dipôle émetteur. b) $\omega_0^2 \Delta n_x(\mathbf{r}_m, \omega_0)$, c) $\omega_0^2 \Delta n_y(\mathbf{r}_m, \omega_0)$, d) $\omega_0^2 \Delta n_z(\mathbf{r}_m, \omega_0)$. Les cartes sont calculées 75 nm au-dessus des plots à la longueur d'onde $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0 = 594$ nm.

Par analogie avec les corrals quantiques, considérons le corral d'or de diamètre de 2,5 μm de la figure (23a). Celui-ci est constitué de 18 cylindres d'or tronqués de 100 nm de diamètre et de 45 nm de haut fabriqués sur une surface de verre. Les signaux présentés sur les figures (23) et (24) sont calculés 75 nm au-dessus des cylindres d'or à la longueur d'onde $\lambda_0 = 594$ nm.

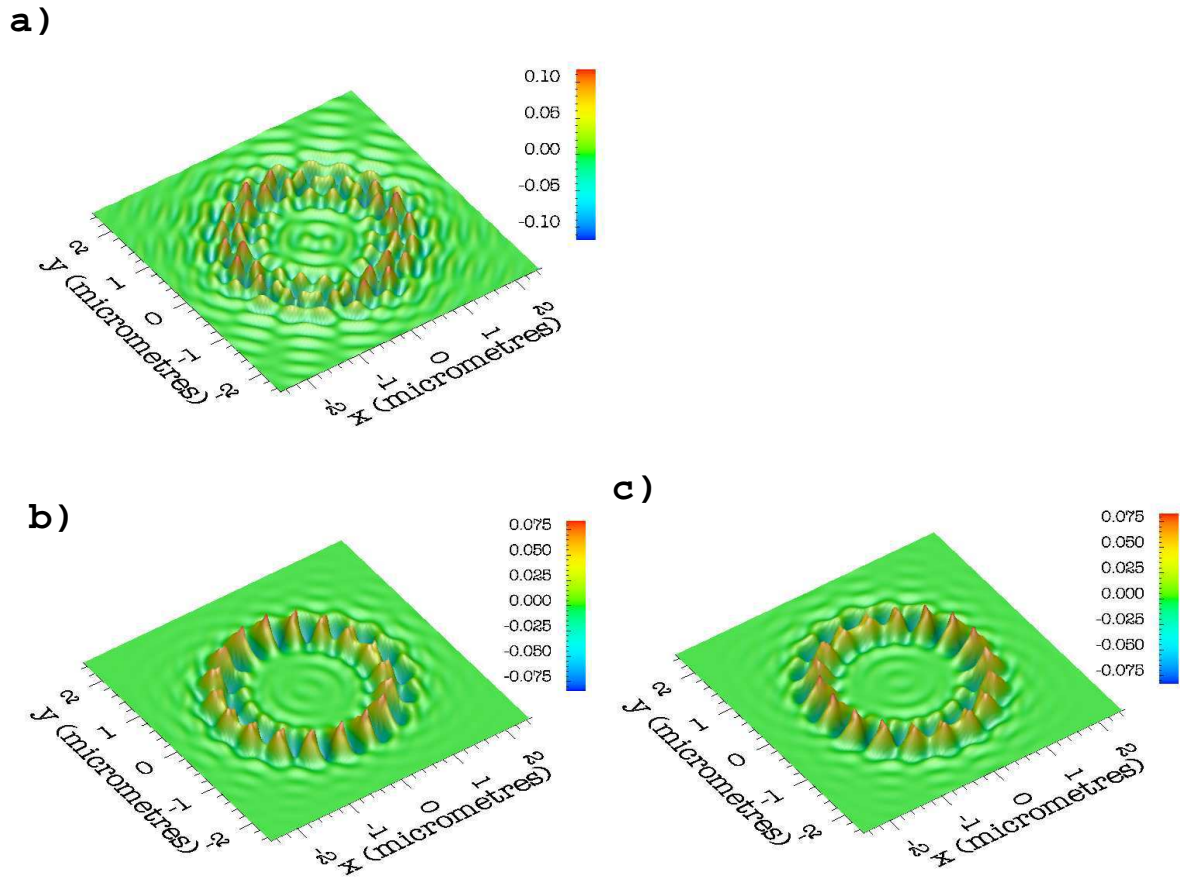


FIG. 24 – Cartes des termes corrélés. a) $\omega_0^2 \Delta n_{xy}(\mathbf{r}_m, \omega_0)$, b) $\omega_0^2 \Delta n_{xz}(\mathbf{r}_m, \omega_0)$, c) $\omega_0^2 \Delta n_{yz}(\mathbf{r}_m, \omega_0)$. Les cartes sont calculées 75 nm au-dessus du corral de la figure (24) à la longueur d'onde $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0 = 594$ nm. Ces termes ne sont pas des observables mais contribuent au signal détecté en accord avec la relation (III.46).

Pour faire ces calculs, nous avons utilisé la forme non retardée de la susceptibilité du champ de la surface. Toutefois, contrairement au cas du calcul du champ électrique, l'approximation électrostatique n'est pas valable pour calculer précisément la LDOS [130]. On peut cependant facilement évaluer la correction à apporter lorsque l'on se place à hauteur constante. En effet, le tenseur susceptibilité du champ est donné par l'équation de Dyson discrétisée

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) &= \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) \\ &+ \sum_{k=1}^N v_k \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_k, \omega) \cdot \boldsymbol{\chi}(\mathbf{r}_k, \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}, \omega). \end{aligned} \quad (\text{III.51})$$

Dans cette expression, on peut distinguer deux types de termes. Ceux sous la sommation font intervenir la susceptibilité du champ entre deux points distincts de la géométrie. La forme électrostatique suffit pour les évaluer. Au contraire, le terme $\mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)$ doit être calculé à partir de la forme exacte de la susceptibilité de la surface. Toutefois, à hauteur constante, ce terme ne dépend pas de la position de la pointe. Puisque ce sont les variations de la LDOS qui nous intéressent, l'approximation électrostatique est sans conséquence ici.

La comparaison avec les résultats expérimentaux confirme l'hypothèse selon laquelle la pointe se comporte comme un dipôle. En changeant la polarisation du laser incident, on peut

modifier l'orientation du dipôle équivalent et cartographier la variation de la LDOS partielle $n_x(\mathbf{r}_m, \omega_0)$ ou $n_y(\mathbf{r}_m, \omega_0)$ par exemple [122, 121]. Enfin, on peut chercher à cartographier non pas les LDOS partielles mais véritablement la LDOS associée aux états de surface. La forme de la pointe ne permet pas d'inclure la polarisation selon Z dans la LDOS, cependant, on peut déjà sonder la LDOS parallèle $n_{\parallel}(\mathbf{r}_m, \omega_0) = \frac{1}{2}[n_x(\mathbf{r}_m, \omega_0) + n_y(\mathbf{r}_m, \omega_0)]$ dans le plan de la surface si le faisceau incident a une polarisation circulaire. En effet, en écrivant que l'orientation du dipôle source change au cours du temps selon

$$p_{0x} = p_0 \cos(at), p_{0y} = p_0 \sin(at), p_{0z} = 0, \quad (\text{III.52})$$

le signal détecté s'écrit alors après moyenne temporelle

$$F(\mathbf{r}_m) = \omega_0^2 \pi^2 p_0^2 \frac{1}{2} [\Delta n_x(\mathbf{r}_m, \omega_0) + \Delta n_y(\mathbf{r}_m, \omega_0)] = \omega_0^2 \pi^2 p_0^2 \Delta n_{\parallel}(\mathbf{r}_m, \omega_0). \quad (\text{III.53})$$

Les termes corrélés disparaissent et le signal détecté est alors de symétrie circulaire comme le corral (figure (25)).

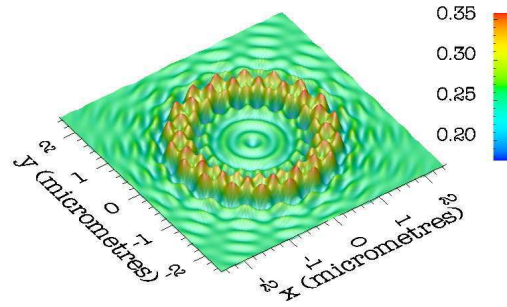


FIG. 25 – Variations de $\omega_0^2 \Delta n_{\parallel}(\mathbf{r}_m, \omega_0)$ 75 nm au-dessus du corral d'or.

Propriétés spectroscopiques

Pour valider l'ensemble de résultats de la seconde partie de chapitre, il est intéressant de considérer les propriétés spectroscopiques du corral d'or. La courbe de la figure (26) indique la variation du signal $\omega_0^2 \Delta n_y(\mathbf{r}_m, \omega_0)$ calculé au centre du corral en fonction de la longueur d'onde. Contrairement au calcul de la topographie latérale de la LDOS, il est indispensable de tenir compte ici des termes de retard dans le tenseur susceptibilité du champ de la surface. En effet, ceux-ci diffèrent selon la longueur d'onde. On utilise dans ce cas la forme exacte de la susceptibilité du champ donnée dans l'annexe A, ce qui augmente de près d'un facteur dix les temps de calculs. Le spectre obtenu indique que la LDOS partielle mesurée au centre du corral doit présenter un contraste négatif à la longueur d'onde $\lambda_0 = 543$ nm contrairement à ce que l'on a observé à la longueur d'onde $\lambda_0 = 594$ nm. La figure (27) donne le signal simulé numériquement et le signal mesuré expérimentalement à la longueur d'onde $\lambda_0 = 543$ nm. Ces résultats confirment le spectre de la figure (26).

Ayant maintenant à disposition un montage capable de cartographier les LDOS partielles dans le champ proche, il serait intéressant d'utiliser cet outil pour explorer la durée de vie de fluorescence en géométrie confinée. En utilisant un STM, R. Berndt de l'université de Kiel, a

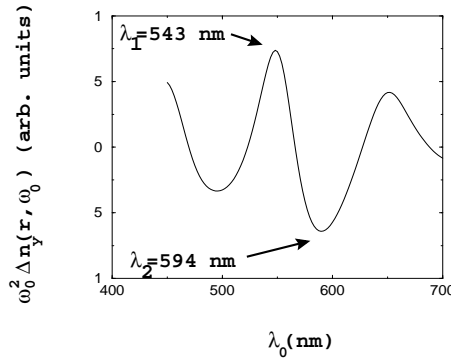


FIG. 26 – a) Variations de $\omega_0^2 \Delta n_y(\mathbf{r}_m = (0, 0, 30 \text{ nm}), \omega_0)$ en fonction de la longueur d'onde $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$. Le signal est calculé au centre du corral, à une hauteur $z_m = 30 \text{ nm}$.

d'ailleurs déjà réalisé des études analogues en caractérisant la durée de vie d'électrons dans les états de surfaces pour des systèmes métalliques [131, 132]. En effet, il existe alors un lien entre la durée de vie et la densité locale d'états électroniques analogue à celui que nous avons démontré pour la durée de vie de fluorescence (relation (II.138)).

4 Conclusion

Nous avons démontré au cours de ce chapitre l'efficacité du formalisme de la susceptibilité du champ pour l'étude des microscopes optiques du champ proche utilisant une sonde moléculaire. Grâce à ce formalisme, nous avons pu préciser la forme du signal détecté selon le type de configuration. En mode détection (configuration PSTM), le signal mesuré est une combinaison linéaire des produits quadratiques des composantes du champ électrique. L'orientation de la molécule-sonde détermine les composantes du champ électrique qui contribuent au signal. Le mode illumination (configuration SNOM), permet de cartographier la LDOS partielle à la position de la molécule. Ici encore, c'est l'orientation de la molécule qui détermine la forme de la LDOS partielle mesurée. Nous proposons en annexe B une analyse numérique basée sur le théorème de réciprocité faisant un lien entre ces deux configurations.

Finalement, nous avons désormais à disposition des outils expérimentaux complémentaires qui permettent de remonter aux valeurs du champ proche électrique optique et de la LDOS. Ceci est un point fondamental dans l'étude de l'adressage optique de molécules fluorescentes en champ proche. Nous verrons au chapitre V une application de ces notions. Il s'agira d'étudier la faisabilité de réaliser un dispositif d'adressage coplanaire d'une molécule fluorescente.

Auparavant, nous allons nous attacher à mettre en place un formalisme permettant une description complète de la fluorescence déclenchée en champ proche optique. En effet, le modèle dipolaire de la fluorescence, suffisant pour les études des microscopes présentées tout au long de ce chapitre, est mis en échec dès que l'on s'intéresse à des phénomènes impliquant les niveaux internes de la molécule.

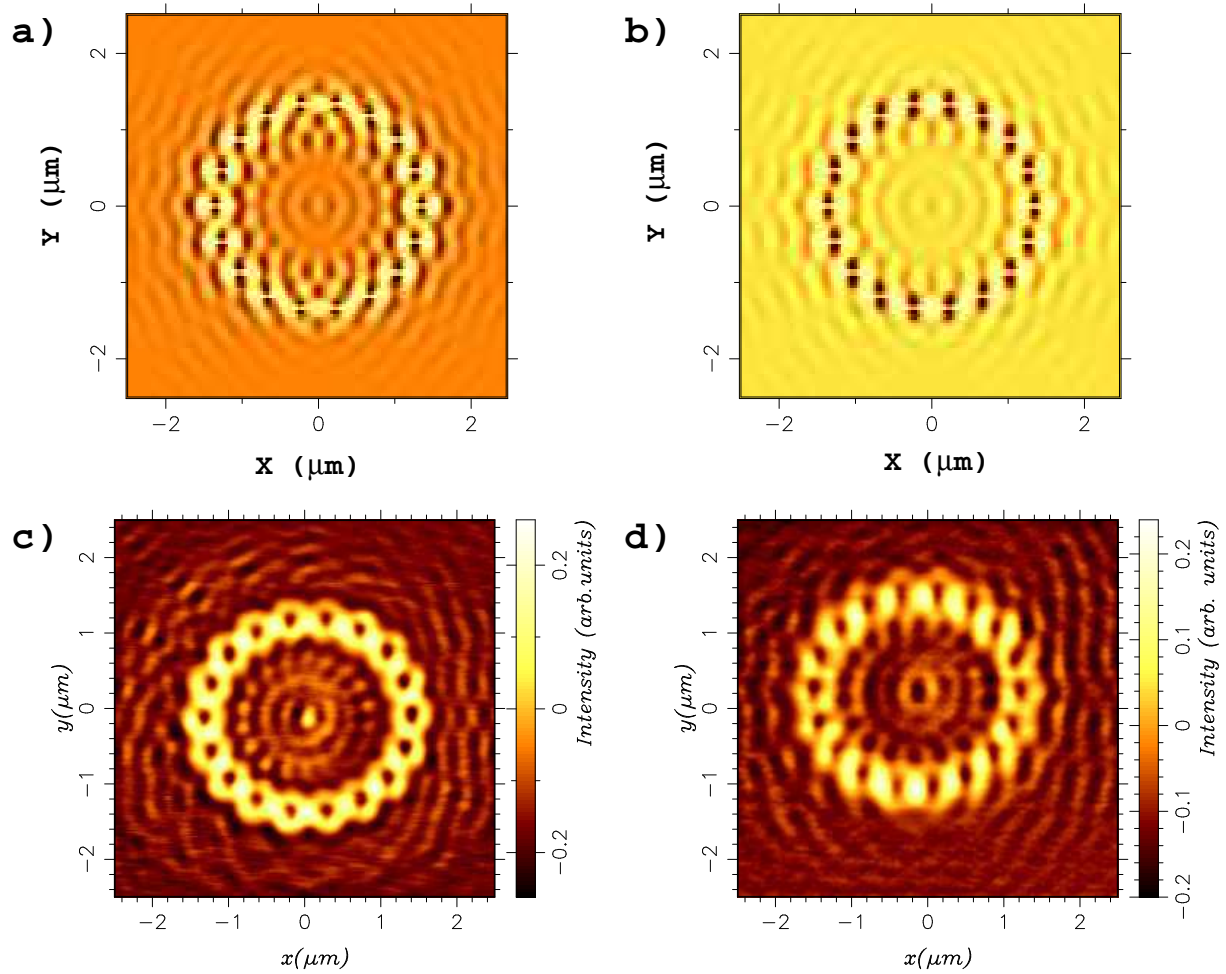


FIG. 27 – Cartes des variations de $\omega_0^2 \Delta n_y(\mathbf{r}_m, \omega_0)$ calculées aux longueurs d'ondes a) $\lambda_1 = 543$ nm et b) $\lambda_2 = 594$ nm (donnés en unités arbitraires). Images expérimentales obtenues par C. Chicanne avec le SNOM de la figure (22) aux longueurs d'ondes c) $\lambda_1 = 543$ nm et d) $\lambda_2 = 594$ nm [122, 121].

Deuxième partie
APPROCHE QUANTIQUE

APPROCHE QUANTIQUE DE LA FLUORESCENCE MOLÉCULAIRE EN GÉOMÉTRIE CONFINÉE

1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons décrit une approche semi-classique du phénomène de la fluorescence moléculaire déclenchée en champ proche optique. Cette première étude nous a permis de nous familiariser avec la notion de champ proche optique et d'appréhender avec simplicité les phénomènes de fluorescence moléculaire en géométrie confinée. Malgré son intérêt pédagogique, cette description ne permet pas de décrire de façon satisfaisante l'ensemble de ces phénomènes complexes. En effet, ce modèle rend malaisée voire impossible toute considération liée à la dynamique interne de la molécule adressée. En particulier, le phénomène de saturation de fluorescence n'est pas pris en compte par le modèle classique. De plus, la description d'autres phénomènes photophysiques nécessite une approche quantique. Considérons par exemple l'étude du transfert d'énergie entre plusieurs molécules fluorescentes. Ce type de transfert est induit par un couplage dipôle-dipôle entre les deux chromophores et donc dépend de la force de ce couplage. En cas de couplage fort, il s'agit d'un transfert de type excitonique, délocalisé sur l'ensemble des chromophores. Dans le cas contraire, le transfert est dit de type Förster et s'apparente à une succession de sauts d'énergie entre les chromophores. La description phénoménologique de Drude-Lorentz ne permet pas une description complète de ce mécanisme, en particulier lorsque celui-ci prend naissance en géométrie confinée. Nous montrerons que l'approche quantique, que nous présentons dans ce chapitre, offre un outil puissant pour traiter les processus de transfert d'énergie moléculaire déclenchés en champ proche optique. Dans la section (4), nous appliquerons le formalisme à l'étude du transfert d'énergie de type Förster.

Le besoin d'un formalisme efficace pour décrire la fluorescence d'une molécule excitée dans le champ proche optique s'est fait ressentir dès les débuts de la nano-optique moléculaire. La difficulté résidait principalement dans le besoin de décrire simultanément la distribution du champ électrique ainsi que la perturbation de la fluorescence des molécules au voisinage des nanostructures. En toute rigueur, l'émission spontanée de la molécule ne peut être décrite de façon satisfaisante que si on introduit l'espace des états du champ électromagnétique. Toutefois, dans la plupart des géométries réalistes, cette approche reste extrêmement difficile à mettre en oeuvre [66, 54]. C'est la raison pour laquelle de nombreux auteurs s'attachent à décrire séparément la topologie du champ proche à la position de la molécule et la perturbation de la

durée de vie de fluorescence de la molécule à l'aide d'un modèle dipolaire [65, 9, 31, 29, 32, 33, 133, 39].

Il est aussi possible de traiter classiquement le champ d'excitation et de manière quantique le mécanisme de peuplement des états dans la molécule. Il s'agit des équations de Bloch optiques qui traitent séparément le couplage de la molécule avec le champ d'excitation, décrit classiquement, et le couplage de la molécule avec le rayonnement du vide, dont on ne peut tenir compte que par une description quantique [134]. Le point de départ de ce formalisme est de décrire le couplage de la molécule avec le rayonnement du vide grâce à la susceptibilité du champ $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$. Ainsi, pour généraliser ce formalisme en présence de matière, il suffit de connaître la susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ associée à la géométrie considérée. La méthode de résolution de l'équation de Dyson que nous avons vue au paragraphe (4) du chapitre II se révélera donc particulièrement efficace pour traiter le phénomène de la fluorescence déclenchée en champ proche. Dans la première partie de ce chapitre, nous établirons ce formalisme couplant les équations de Bloch optiques et la susceptibilité du champ associée à une géométrie complexe. Ce formalisme a souvent été appliqué à la description des propriétés spectroscopiques de molécules uniques [135], ainsi qu'à la théorie du refroidissement d'atomes par lumière laser. Indiquons que le lecteur familier avec le formalisme des équations de Bloch optiques peut passer directement à la section (4) du présent chapitre qui décrit une application spécifique de ce formalisme dans le cadre du champ proche optique. Nous y traiterons le phénomène de transfert d'énergie entre deux molécules fluorescentes, excitées avec la pointe d'un microscope de type SNOM.

Le formalisme qui sera présenté dans les sections (2) et (3) s'inspire des travaux pionniers de G. Agarwal qui ont démontré l'importance du concept de la susceptibilité du champ pour décrire les phénomènes de fluorescence en présence de surfaces [67, 136, 88, 135]. P. Das et H. Metiu ont proposé une formulation similaire qui utilise une forme analytique pour la susceptibilité du champ associée à des géométries simples (surface semi-infinie, sphère, ...). Ils ont montré que ce formalisme conduisait à une compréhension satisfaisante du phénomène d'exaltation de fluorescence à proximité d'une surface métallique [137, 65].

Nous présenterons cette technique [67] de façon plus actualisée, en adaptant au cas du champ proche optique le formalisme présenté dans l'ouvrage "*Processus d'interaction entre photons et atomes*" de C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc et G. Grynberg [134]. Pour cela, nous introduirons dans une première étape la notion de susceptibilité du champ dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, en considérant une géométrie de forme arbitraire en absence de molécule (section (2)). Cette approche plus générale du problème de l'interaction entre la matière et la lumière contient comme cas limites les principaux résultats obtenus lors de l'approche classique précédente (cf. chapitre II). Chaque fois que cela sera possible, nous ferons le lien entre les deux approches. La section (3) généralisera le formalisme en présence d'une molécule fluorescente.

2 Interaction lumière-matière

L'objectif de cette partie est de déterminer le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ en présence d'un objet de forme quelconque (voir la figure (1)). Pour cela, la théorie de la réponse linéaire, qui décrit la réponse d'un système à une perturbation extérieure, offre une voie particulièrement puissante. P. Nozières en donne une présentation très pédagogique dans le livre "*Le problème*

à *N corps*” [138]. C’est en adoptant cette présentation que Ch. Girard a démontré l’intérêt de la susceptibilité du champ pour l’étude des phénomènes de l’optique de champ proche [139, 68, 31]. Le mémoire de thèse de A. Castiaux (FUNDP, Namur) reprend aussi ces travaux et en donne une présentation homogène et très didactique [97], notamment au niveau du lien avec l’approche classique décrite au chapitre II.

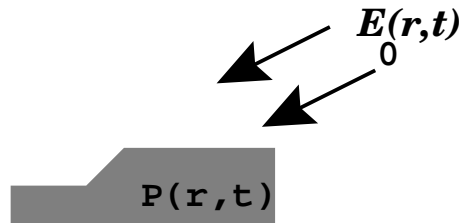


FIG. 1 – Un objet de forme quelconque est illuminé par le champ électrique $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)$. On cherche à déterminer le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ qui en résulte. La matière est décrite par le vecteur polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$.

Dans cette partie, nous avons souhaité unifier ces approches en nous inspirant des acquis récents de l’électrodynamique quantique (cf. l’exercice 6 p 354 de “*Photons et atomes ; introduction à l’électrodynamique quantique*” coécrit par C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc et G. Grynberg [140]). Cette présentation opte pour une utilisation de l’opérateur densité. Il s’agit de représenter le système, non plus par ses fonctions d’ondes, mais de façon statistique, ce qui est mieux adapté au cas de mélanges d’états [141]. Cette représentation a le mérite de permettre de décrire une partie seulement du système étudié. En particulier, l’opérateur densité devient un outil privilégié lorsque l’on s’intéresse à l’évolution de molécules placées dans un environnement complexe et en interaction avec un champ électromagnétique.

2.1 Théorie de la réponse linéaire et notion de susceptibilité

Opérateur densité

Revenons au système de la figure (1). En absence de couplage, (instant $t_0 = -\infty$), le système constitué de l’objet et du champ électrique $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)$ est décrit par l’opérateur densité $\rho_0 = \Theta_0 \otimes \Phi_0$. Θ_0 et Φ_0 sont les opérateurs densité décrivant respectivement le rayonnement électromagnétique et l’objet en absence de couplage. A un instant t quelconque, ce système est décrit par l’opérateur densité $\rho(t)$. L’évolution de cet opérateur est régi par l’équation de Liouville

$$i\hbar \frac{d\rho(t)}{dt} = [H_{MR}(t); \rho(t)], \quad (\text{IV.1})$$

en notant $H_{MR}(t)$ l’hamiltonien du système, tenant compte de la matière et du rayonnement. Cet hamiltonien se scinde en trois termes décrivant respectivement la matière, le champ électrique et le couplage $V(t)$ entre les deux :

$$H_{MR}(t) = H_{mat} + H_R + V(t), \quad (\text{IV.2})$$

$$V(t) = - \int_{mat} \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (\text{IV.3})$$

Dans l’écriture de l’hamiltonien de couplage, nous avons noté $\mathcal{P}(\mathbf{r}, t)$ l’opérateur associé au vecteur polarisation de la matière et $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$ l’opérateur champ électrique. L’intégrale porte sur tout le volume occupé par la matière de la zone source (voir le chapitre II).

L'équation de Liouville (IV.1) se résoud plus facilement en représentation d'interaction, soit :

$$i\hbar \frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = [\tilde{V}(t); \tilde{\rho}(t)], \text{ avec} \quad (\text{IV.4})$$

$$\tilde{\rho}(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \rho e^{-iH_0 t/\hbar}, \text{ et} \quad (\text{IV.5})$$

$$\tilde{V}(t) = e^{iH_0 t/\hbar} V(t) e^{-iH_0 t/\hbar}, \text{ avec} \quad (\text{IV.6})$$

$$H_0 = H_{mat} + H_R. \quad (\text{IV.7})$$

Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, on se limite à un traitement perturbatif au premier ordre. L'opérateur densité $\tilde{\rho}(t)$ évolue sous l'influence du commutateur tronqué au premier ordre :

$$i\hbar \frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = [\tilde{V}(t); \tilde{\rho}_0]. \quad (\text{IV.8})$$

L'opérateur $\tilde{\rho}(t)$ décrit l'ensemble du système objet en présence du champ. Pour obtenir une information sur le champ électrique ou sur l'objet, il est nécessaire de considérer les opérateurs densité partiels $\tilde{\Theta}(t)$ et $\tilde{\Phi}(t)$ décrivant respectivement le rayonnement et l'objet en représentation d'interaction. Pour une introduction claire de la notion d'opérateur densité partiel, nous renvoyons au cours de "*Mécanique quantique*" de C. Cohen Tannoudji, B. Diu et F. Laloë [141]. Selon cette procédure, l'opérateur densité partiel décrivant un sous-système est donné par la moyenne de l'opérateur du système global sur les états propres des autres sous-systèmes. Ici, $\tilde{\Theta}(t)$ et $\tilde{\Phi}(t)$ sont obtenus en effectuant la trace de l'opérateur global $\tilde{\rho}(t)$ sur les états propres des hamiltoniens de la matière H_{mat} ou du rayonnement électromagnétique H_R :

$$\tilde{\Theta}(t) = Tr_{mat}[\tilde{\rho}(t)], \quad (\text{IV.9})$$

$$\tilde{\Phi}(t) = Tr_R[\tilde{\rho}(t)]. \quad (\text{IV.10})$$

On peut alors écrire l'opérateur $\tilde{\rho}(t)$ en faisant l'hypothèse d'un faible couplage entre la matière et le champ électrique

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\Theta}(t) \otimes \tilde{\Phi}(t). \quad (\text{IV.11})$$

Cette factorisation de l'opérateur densité revient à négliger l'influence des corrélations entre les deux sous-systèmes matière et rayonnement sur l'évolution du système global. Elle se trouve justifiée par le fait que ces corrélations jouent sur des échelles de temps très courtes devant les durées caractéristiques de l'évolution du système complet (voir le paragraphe IV.D.4 de la référence [134] pour une discussion détaillée de ce point).

Réponse du champ électrique

Toute l'information sur l'état du champ électrique en présence de matière est entièrement contenue dans l'opérateur densité partiel $\tilde{\Theta}(t) = Tr_{mat}[\tilde{\rho}(t)]$. Celui-ci suit l'équation d'évolution déduite de l'équation de Liouville (IV.8)

$$\frac{d\tilde{\Theta}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} Tr_{mat}[\tilde{V}(t); \tilde{\rho}_0]. \quad (\text{IV.12})$$

En écrivant l'hamiltonien de couplage $\tilde{V}(t)$ sous la forme intégrale (IV.3) en représentation d'interaction, l'équation (IV.12) devient

$$\frac{d\tilde{\Theta}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \int_{mat} d\mathbf{r} Tr_{mat} [\tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{r}, t) \cdot \tilde{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t); \tilde{\rho}_0], \quad (IV.13)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_{mat} d\mathbf{r} \sum_{\beta=x,y,z} [\tilde{\mathcal{E}}_{\beta}(\mathbf{r}, t); \tilde{\Theta}_0] Tr_{mat} [\Phi_0 \tilde{\mathcal{P}}_{\beta}(\mathbf{r}, t)], \quad (IV.14)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_{mat} d\mathbf{r} \sum_{\beta=x,y,z} [\tilde{\mathcal{E}}_{\beta}(\mathbf{r}, t); \tilde{\Theta}_0] \langle \tilde{\mathcal{P}}_{\beta}(\mathbf{r}, t) \rangle_{mat}, \quad (IV.15)$$

où le signe \tilde{A} indique que l'opérateur A est donné en représentation d'interaction et la notation $\langle \rangle_{mat}$ signifie que l'on prend la valeur moyenne sur les états de la matière. Par la suite, on introduira la notation simplifiée suivante :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \langle \tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{r}, t) \rangle_{mat} \quad (IV.16)$$

pour l'observable vecteur polarisation de la matière. On a alors

$$\frac{d\tilde{\Theta}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \int d\mathbf{r} \sum_{\beta=x,y,z} [\tilde{\mathcal{E}}_{\beta}(\mathbf{r}, t); \tilde{\Theta}_0] P_{\beta}(\mathbf{r}, t). \quad (IV.17)$$

Ainsi, l'évolution de cet opérateur décrivant le rayonnement dépend uniquement de la valeur moyenne de l'opérateur polarisation. Cette approximation, de type champ moyen (*Time Dependent Hartree (TDH) approximation*), trouve son origine dans la factorisation (IV.11) de l'opérateur densité du système complet [68].

Puis, en intégrant l'équation (IV.17) entre t_0 et t , on obtient

$$\tilde{\Theta}(t) = \tilde{\Theta}_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r} \sum_{\beta=x,y,z} [\tilde{\mathcal{E}}_{\beta}(\mathbf{r}, t'); \tilde{\Theta}_0] P_{\beta}(\mathbf{r}, t'), \quad (IV.18)$$

$$= \tilde{\Theta}_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \eta(t-t') \int d\mathbf{r} \sum_{\beta=x,y,z} [\tilde{\mathcal{E}}_{\beta}(\mathbf{r}, t'); \tilde{\Theta}_0] P_{\beta}(\mathbf{r}, t'). \quad (IV.19)$$

La distribution de Heaviside $\eta(\tau)$ est introduite dans l'intégration (IV.19) pour obtenir une forme plus concise. La relation (IV.19) donne l'opérateur densité partiel associé au rayonnement électromagnétique. Elle peut être employée pour déterminer toute observable associée à un opérateur agissant dans l'espace des champs. A titre d'exemple, nous pouvons maintenant calculer la valeur moyenne du champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$. Il suffit pour cela de calculer la valeur moyenne de l'opérateur $\tilde{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t)$ à l'instant t . Ainsi, la composante $E_{\alpha}(\mathbf{r}, t)$ ($\alpha = x, y$ ou z) vaut

$$E_{\alpha}(\mathbf{r}, t) = \langle \tilde{\mathcal{E}}_{\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle = Tr_R [\tilde{\Theta}(t) \tilde{\mathcal{E}}_{\alpha}(\mathbf{r}, t)], \quad (IV.20)$$

$$= E_{0\alpha}(\mathbf{r}, t) + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d\mathbf{r}' \sum_{\beta} S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') P_{\beta}(\mathbf{r}', t'), \quad (IV.21)$$

en définissant l'élément $S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$ par

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \frac{i}{\hbar} Tr_R \{ [\tilde{\mathcal{E}}_{\beta}(\mathbf{r}', t'); \Theta_0] \tilde{\mathcal{E}}_{\alpha}(\mathbf{r}, t) \} \eta(t-t'), \quad (IV.22)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \langle [\tilde{\mathcal{E}}_{\alpha}(\mathbf{r}, t); \tilde{\mathcal{E}}_{\beta}(\mathbf{r}', t')] \rangle_R \eta(t-t'). \quad (IV.23)$$

Pour écrire la seconde ligne, nous avons utilisé l'invariance de la trace par permutation circulaire [134]. Finalement, en généralisant à toutes les composantes, l'équation (IV.21) prend la forme tensorielle suivante

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d\mathbf{r}' \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}', t'). \quad (\text{IV.24})$$

L'équation (IV.24) montre que $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$ définit la réponse linéaire du champ électrique en présence de l'objet d'où son appellation *susceptibilité linéaire du champ*. Chaque élément de ce tenseur est donné par le commutateur (IV.23), ce qui se note en abrégé sous la forme tensorielle

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \frac{i}{\hbar} \langle [\tilde{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t); \tilde{\mathcal{E}}(\mathbf{r}', t')] \rangle_R \eta(t - t'). \quad (\text{IV.25})$$

La présence de la fonction saut $\eta(\tau)$ assure que le principe de causalité est respecté. Notons que dans l'équation (IV.24) donnant le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, le vecteur $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ décrit un effet de polarisation induite d'origine et de forme arbitraire.

Réponse de l'objet et équation de Lippmann–Schwinger

Pour achever la démonstration qui conduira à la connaissance du champ électrique, il faut préciser la forme du vecteur polarisation électrique de la matière $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ (cf. la relation (IV.24)). Pour cela, il suffit de connaître l'opérateur densité partiel $\tilde{\Phi}(t)$ décrivant la matière afin de calculer la valeur moyenne de l'opérateur polarisation $\mathcal{P}(\mathbf{r}, t)$. Un raisonnement identique au précédent conduit à définir la *susceptibilité matérielle de l'objet* $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \frac{i}{\hbar} \langle [\tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{r}, t); \tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{r}', t')] \rangle_{mat} \eta(t - t'), \quad (\text{IV.26})$$

qui permet d'expliciter la réponse de l'objet à la perturbation engendrée par le champ électrique

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \langle \tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{r}, t) \rangle_{mat} = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{mat} d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', t'). \quad (\text{IV.27})$$

Cette équation, dans laquelle on voit apparaître deux arguments \mathbf{r} et \mathbf{r}' , est écrite de façon tout à fait générale. Elle prend en compte d'éventuels effets de dispersion spatiale (appelés aussi effets de réponse non locale). Cependant dans la plupart des expériences réalisées dans le champ proche optique, ces effets sont généralement négligés et $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ est décrit par une théorie locale. Cela revient à poser

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \chi(\mathbf{r}, t, t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{IV.28})$$

Ce qui signifie que la réponse de la matière en un point \mathbf{r} dépend faiblement de ce qui se passe au point \mathbf{r}' différent de \mathbf{r} . La relation (IV.27) explicitant le vecteur polarisation devient alors

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{mat} d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, t, t') \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', t'). \quad (\text{IV.29})$$

On peut alors utiliser des valeurs tabulées de la susceptibilité de la matière, comme nous l'avons fait jusqu'ici. Dans le cas d'un milieu non local, il serait nécessaire de faire des calculs autocohérents de la susceptibilité de la matière. Finalement, en remplaçant la polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ par son expression (IV.29) dans l'équation du champ électrique (IV.24), nous retrouvons l'équation de Lippmann–Schwinger pour le champ électrique optique

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} dt'' \int d\mathbf{r}' \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \cdot \chi(\mathbf{r}', t', t'') \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}'', t''). \end{aligned} \quad (\text{IV.30})$$

Application des relations précédentes au rayonnement dipolaire dans le vide : forme explicite de $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$

A titre d'exemple, nous cherchons à exprimer le champ électrique optique $\mathbf{E}_d(\mathbf{r}, t)$ rayonné en un point quelconque \mathbf{r} de l'espace par un dipôle $\mathbf{p}(t)$ situé en un point \mathbf{r}_0 différent de \mathbf{r} . Il s'agit ici de vérifier que l'on retrouve l'expression déjà obtenue au paragraphe (2.2) du chapitre II. Nous avons alors établi l'expression de la susceptibilité du champ du vide à partir des équations de Maxwell (relation (II.40)). Cette fois, nous partirons de la relation (IV.24).

Dans ce cas, l'hamiltonien s'écrit sous la forme habituelle suivante, soit [134]

$$H = H_R + V(t), \quad (\text{IV.31})$$

$$V(t) = -\mathbf{p}(t) \cdot \mathcal{E}(\mathbf{r}_0, t), \quad (\text{IV.32})$$

où $\mathcal{E}(\mathbf{r}_0, t)$ est l'opérateur champ électrique associé aux états du champ électromagnétique du vide. H_R est l'hamiltonien du rayonnement. Notons que l'expression de l'hamiltonien de couplage ne fait plus intervenir d'intégrale du fait de la localisation du dipôle. En effet, nous avons dans ce cas

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p}(t)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (\text{IV.33})$$

Et finalement, en substituant cette relation dans l'équation dans la relation (IV.24), on obtient

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t, t') \cdot \mathbf{p}(t') \quad (\text{IV.34})$$

où le tenseur dyadique $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t, t')$, appelé tenseur *susceptibilité du champ du vide* est donné par

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t, t') = \frac{i}{\hbar} \langle [\tilde{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t); \tilde{\mathcal{E}}(\mathbf{r}_0, t')] \rangle_R \eta(t - t'). \quad (\text{IV.35})$$

Le traitement *électrodynamique quantique* complet, décrit dans la référence [134] permet de donner une forme explicite du commutateur $\langle [\tilde{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t); \tilde{\mathcal{E}}(\mathbf{r}_0, t')] \rangle_R$. Nous écrivons directement le résultat correspondant afin de ne pas alourdir la démonstration. En notant $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0$ et $\tau = t - t'$, on obtient une expression pour $\mathbf{S}_0(\mathbf{R}, \tau) = \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t, t')$ qui sépare les fonctions spatiales et temporelles [134]

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_0(\mathbf{R}, \tau) = & \frac{i}{\hbar} \eta(\tau) i\hbar c \{ -\mathbf{T}_1(\mathbf{R}) [\delta''(R - c\tau) - \delta''(R + c\tau)] \\ & + \mathbf{T}_2(\mathbf{R}) [\delta'(R - c\tau) - \delta'(R + c\tau)] - \mathbf{T}_3(\mathbf{R}) [\delta(R - c\tau) - \delta(R + c\tau)] \} \end{aligned} \quad (\text{IV.36})$$

où les trois tenseurs dyadiques \mathbf{T}_1 , \mathbf{T}_2 , et \mathbf{T}_3 ont déjà été définis par les relations (II.41) à (II.43) du chapitre II. En utilisant les propriétés de la fonction de Dirac et de ses dérivées, puis en portant la relation (IV.36) dans l'équation (IV.34), le champ électrique se met sous la forme

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_d(\mathbf{r}, t) = & \mathbf{T}_3(\mathbf{R}) \mathbf{p}(t - R/c) \\ & + \mathbf{T}_2(\mathbf{R}) \dot{\mathbf{p}}(t - R/c)/c + \mathbf{T}_1(\mathbf{R}) \ddot{\mathbf{p}}(t - R/c)/c^2 \end{aligned} \quad (\text{IV.37})$$

qui est précisément l'expression classique du rayonnement d'un dipôle dans le vide [72]. Ainsi, le tenseur susceptibilité du champ dans le vide redonne l'expression du rayonnement dipolaire, que nous avons obtenu à partir des équations de Maxwell. Ce résultat, bien connu, confirme l'équivalence "classique-quantique" qui apparaît lorsque l'on s'intéresse aux observables du champ électromagnétique.

2.2 Susceptibilité du champ en présence d'un objet

Rayonnement dipolaire en présence d'un objet

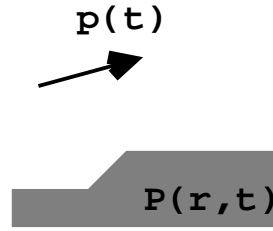


FIG. 2 – Champ électrique rayonné par un dipôle $\mathbf{p}(t)$ en présence de matière.

Reprenons l'analyse du rayonnement dipolaire, mais cette fois l'état initial est défini en considérant l'objet déjà couplé avec le rayonnement du vide. On cherche à exprimer la réponse de ce système lorsqu'il est perturbé par le dipôle fluctuant $\mathbf{p}(t)$ en \mathbf{r}_0 (voir la figure (2)). En absence de dipôle, l'hamiltonien du système s'écrit

$$H_{MR} = H_{mat} + H_R - \int_{mat} \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (\text{IV.38})$$

L'application directe de la théorie de la réponse linéaire exposée dans le paragraphe précédent montre que le champ électrique en un point \mathbf{r} du système est donné par une relation similaire à (IV.34), soit

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t, t') \cdot \mathbf{p}(t'), \quad (\text{IV.39})$$

dans laquelle la susceptibilité du champ en présence de l'objet est définie par [67, 68]

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t, t') = \frac{i}{\hbar} \langle [\tilde{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t); \tilde{\mathcal{E}}(\mathbf{r}_0, t')] \rangle_{MR} \eta(t - t'). \quad (\text{IV.40})$$

L'indice MR indique que la moyenne est faite sur les états propres du système complet *objet plus le champ électromagnétique*. La relation (IV.39) montre, par une voie différente que celle utilisée au chapitre II, que la susceptibilité $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t, t')$ est le propagateur du champ électrique rayonné par un dipôle en présence de l'objet.

Espace des pulsations

Afin de supprimer les intégrales temporelles, nous introduisons les transformées de Fourier des observables physiques qui dépendent du temps. Pour cela, nous utiliserons les mêmes conventions que celles choisies au chapitre II (voir les équations (II.16)). Considérons le système constitué d'un objet, en présence d'un dipôle oscillant $\mathbf{p}(t)$ en \mathbf{r}_0 (figure (2)). L'équation (IV.39) du rayonnement dipolaire en présence de l'objet s'écrit dans l'espace des pulsations

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i\omega t} \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t, t') \cdot \mathbf{p}(t'), \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \tau) e^{i\omega\tau} \cdot e^{i\omega t'} \mathbf{p}(t'), \\ &= \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega), \end{aligned} \quad (\text{IV.41})$$

où la représentation de la susceptibilité du champ est définie par

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \tau) e^{i\omega\tau}. \quad (\text{IV.42})$$

A ce niveau, il est important de faire la remarque suivante. Notons qu'en toute rigueur, la perturbation doit être pondérée d'un facteur $e^{\gamma t}$ pour assurer que l'interaction matière-rayonnement s'annule à l'instant initial $t_0 = -\infty$. A la fin du calcul, on prend la limite $\gamma \rightarrow 0$. Cela conduit à la susceptibilité du champ suivante [71]

$$\mathbf{S}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \lim_{\gamma \rightarrow 0^+} \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega + i\gamma) \quad (\text{IV.43})$$

notée avec l'exposant "+" pour la distinguer de

$$\mathbf{S}^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \lim_{\gamma \rightarrow 0^+} \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega - i\gamma). \quad (\text{IV.44})$$

Par la suite, il n'y aura pas d'ambiguïté et nous utiliserons uniquement \mathbf{S}^+ notée \mathbf{S} pour simplifier l'écriture.

2.3 Propriétés générales du tenseur susceptibilité du champ

Représentation spectrale de la susceptibilité du champ

Explicitons la forme (IV.42) de la susceptibilité du champ dans l'espace des pulsations. Pour cela, nous nous inspirons d'une méthode efficace décrite dans le chapitre 12 du cours de "Physique statistique" de L. Landau et E. Lifschitz [142]. Il s'agit simplement de développer la susceptibilité du champ sur la base des états propres de l'hamiltonien du système initial H_{MR} défini par la relation (IV.38). Les notations seront les suivantes :

- (i) les kets $|n\rangle$, associés aux énergies propres E_n , définissent les états propres du système *objet plus le rayonnement électromagnétique*,
- (ii) $\rho_n = e^{-E_n/kT} / \sum_m e^{-E_m/kT}$.

A l'équilibre thermodynamique, défini par la température T , l'opérateur densité décrivant l'objet plus le rayonnement électromagnétique s'écrit en fonction des éléments ρ_n :

$$\rho_0 = \sum_n \rho_n |n\rangle \langle n|. \quad (\text{IV.45})$$

La représentation spectrale susceptibilité du champ (cf. équation (IV.40)) prend alors la forme

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \tau) &= \frac{i}{\hbar} \eta(\tau) \sum_{n,m} \rho_n [\tilde{\mathcal{E}}_{\alpha}^{nm}(\mathbf{r}, \tau) \tilde{\mathcal{E}}_{\beta}^{mn}(\mathbf{r}_0, 0) - \tilde{\mathcal{E}}_{\beta}^{nm}(\mathbf{r}_0, 0) \tilde{\mathcal{E}}_{\alpha}^{mn}(\mathbf{r}, \tau)] \\ &= \frac{i}{\hbar} \eta(\tau) \sum_{n,m} \rho_n [\mathcal{E}_{\alpha}^{nm}(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{\beta}^{mn}(\mathbf{r}_0) e^{-i\omega_{mn}\tau} \\ &\quad - \mathcal{E}_{\beta}^{nm}(\mathbf{r}_0) \mathcal{E}_{\alpha}^{mn}(\mathbf{r}) e^{i\omega_{mn}\tau}]. \end{aligned} \quad (\text{IV.46})$$

Pour réduire les notations, nous avons utilisé les deux identités suivantes $\hbar\omega_{nm} = E_n - E_m$ et $\mathcal{E}_\alpha^{nm} = \langle n | \mathcal{E}_\alpha | m \rangle_{MR}$. Ainsi, en portant ce dernier résultat dans (IV.42), on obtient :

$$\mathbf{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \rho_n \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \eta(\tau) [\mathcal{E}_\alpha^{nm}(\mathbf{r}) \mathcal{E}_\beta^{mn}(\mathbf{r}_0) e^{i(\omega - \omega_{mn})\tau} \quad (IV.47)$$

$$- \mathcal{E}_\beta^{nm}(\mathbf{r}_0) \mathcal{E}_\alpha^{mn}(\mathbf{r}) e^{i(\omega + \omega_{mn})\tau}]$$

$$= \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \rho_n \mathcal{E}_\alpha^{nm}(\mathbf{r}) \mathcal{E}_\beta^{mn}(\mathbf{r}') [i\mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega - \omega_{mn}}\right) + \pi\delta(\omega - \omega_{mn})] \quad (IV.48)$$

$$- \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \rho_n \mathcal{E}_\beta^{nm}(\mathbf{r}') \mathcal{E}_\alpha^{mn}(\mathbf{r}) [i\mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega + \omega_{mn}}\right) + \pi\delta(\omega + \omega_{mn})]$$

où $\delta(x)$ et $\mathcal{P}(1/x)$ désignent respectivement la fonction de Dirac et la partie principale de Cauchy. La relation (IV.47) contient une propriété importante, à savoir

$$\mathbf{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}_{\beta\alpha}^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}, -\omega) = \mathbf{S}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega), \quad (IV.49)$$

qui exprime le théorème de réciprocité dans le formalisme de la susceptibilité du champ (voir le chapitre 2 de la référence [58]). Un changement d'indice sur la deuxième somme de (IV.48) permet de simplifier l'expression :

$$\mathbf{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \rho_n \mathcal{E}_\alpha^{nm}(\mathbf{r}) \mathcal{E}_\beta^{mn}(\mathbf{r}') [i\mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega - \omega_{mn}}\right) + \pi\delta(\omega - \omega_{mn})] \quad (IV.50)$$

$$- \frac{i}{\hbar} \sum_{m,n} \rho_m \mathcal{E}_\beta^{mn}(\mathbf{r}') \mathcal{E}_\alpha^{nm}(\mathbf{r}) [i\mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega - \omega_{mn}}\right) + \pi\delta(\omega - \omega_{mn})],$$

$$= \frac{1}{\hbar} \sum_{n,m} (\rho_n - \rho_m) \mathcal{E}_\alpha^{nm}(\mathbf{r}) \mathcal{E}_\beta^{mn}(\mathbf{r}') \quad (IV.51)$$

$$\left[-\mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega - \omega_{mn}}\right) + i\pi\delta(\omega - \omega_{mn}) \right].$$

Finalement, en réintroduisant l'identité $\rho_n = e^{-E_n/kT} / \sum_m e^{-E_m/kT}$, on peut écrire

$$\mathbf{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n,m} (1 - e^{-\hbar\omega_{mn}/kT}) \rho_n \mathcal{E}_\alpha^{nm}(\mathbf{r}) \mathcal{E}_\beta^{mn}(\mathbf{r}') \quad (IV.52)$$

$$\left[-\mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega - \omega_{mn}}\right) + i\pi\delta(\omega - \omega_{mn}) \right],$$

$$= \frac{1}{\hbar} (1 - e^{-\hbar\omega/kT}) \sum_{n,m} \rho_n \mathcal{E}_\alpha^{nm}(\mathbf{r}) \mathcal{E}_\beta^{mn}(\mathbf{r}') \quad (IV.53)$$

$$\left[-\mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega - \omega_{mn}}\right) + i\pi\delta(\omega - \omega_{mn}) \right],$$

qui est appelée *représentation spectrale de la susceptibilité du champ S*. Cette expression est l'analogue de la représentation spectrale (II.89) sur les modes propres associés aux équations de Maxwell.

Equation de Dyson

A partir de la définition de la susceptibilité du champ en terme de propagateur du champ d'un dipôle, nous pouvons retrouver l'équation de Dyson (II.133) qui lie la susceptibilité du

champ en présence de l'objet à la susceptibilité du champ du vide et ainsi, mieux en comprendre le contenu physique. Pour cela, nous partons de l'équation de Lippmann–Schwinger dans l'espace des pulsations déduites par la transformée de Fourier de la relation (IV.30) :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int_{mat} d\mathbf{r}' \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{IV.54})$$

avec

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau) e^{i\omega\tau}, \text{ et} \quad (\text{IV.55})$$

$$\chi(\mathbf{r}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \chi(\mathbf{r}, \tau) e^{i\omega\tau}. \quad (\text{IV.56})$$

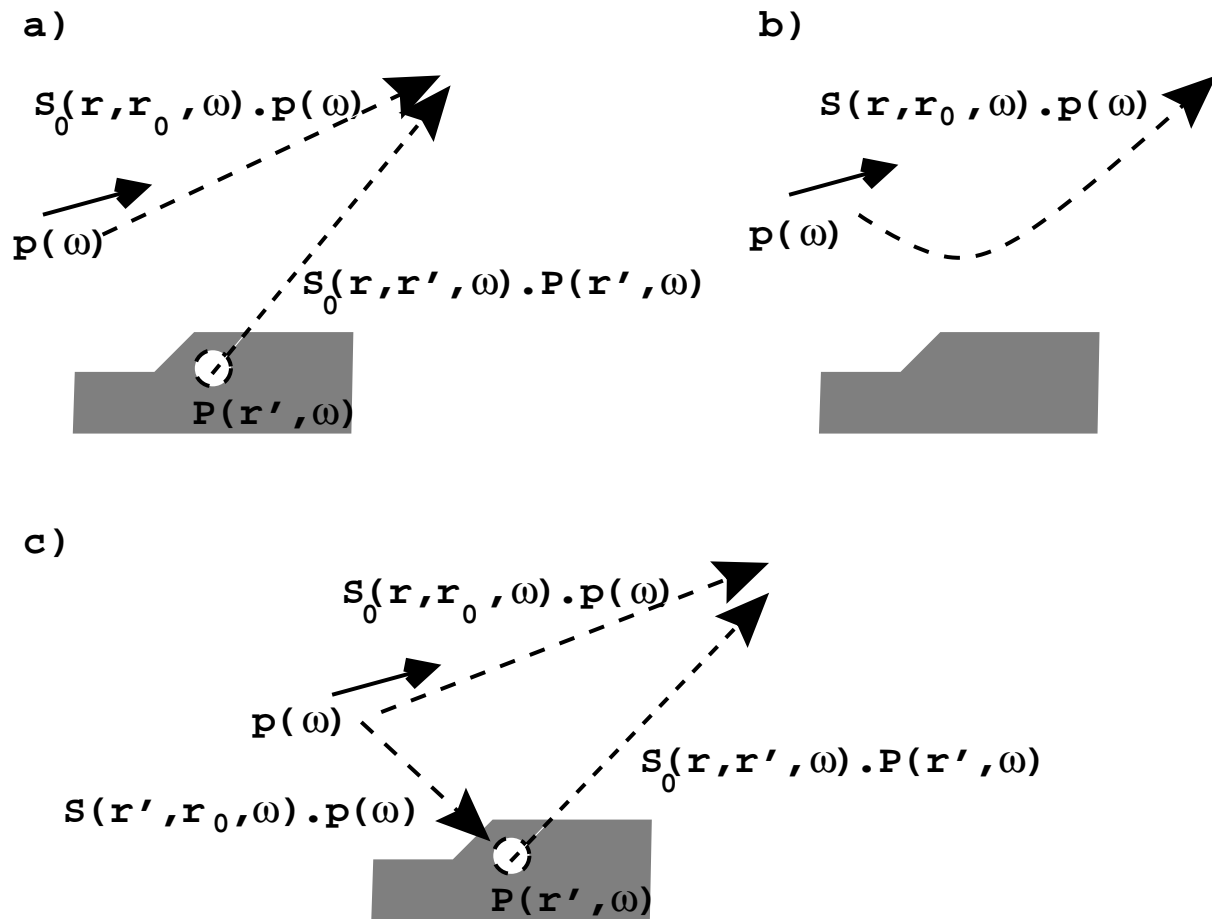


FIG. 3 – Champ électrique rayonné par un dipôle $\mathbf{p}(\omega)$ en présence de matière. Différents points de vue. a) Rayonnement dipolaire et rayonnement dipolaire induit. b) Rayonnement dipolaire perturbé par la matière. c) Combinaison de a) et b).

Intéressons-nous au cas particulier du rayonnement dipolaire en présence de l'objet. La figure (3) représente les différentes voies possibles pour obtenir le champ électrique engendré par le dipôle \mathbf{p} .

- (i) Le dipôle polarise la matière et on peut distinguer deux contributions au champ électrique (figure (3a)). Le rayonnement dipolaire dans le vide $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega)$

et le rayonnement induit par la polarisation de la matière $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega)$. Finalement le champ électrique est donné par l'équation autocohérente (IV.54)

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega) \\ &+ \int_{mat} d\mathbf{r}' \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (\text{IV.57})$$

(ii) L'approche globale nous a conduit à définir la susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ du système complet. Celle-ci inclut intrinsèquement la matière et donne directement le champ rayonné par le dipôle en tout point du système (figure (3b) et relation (IV.41)) :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega). \quad (\text{IV.58})$$

Le lien entre ces deux voies est illustré sur la figure (3c). En écrivant que le champ induit dans la matière est donné par

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}'', \omega) = \mathbf{S}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega), \quad (\text{IV.59})$$

et en remplaçant cette expression dans l'équation (IV.57), on obtient alors

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega) \\ &+ \int_{mat} d\mathbf{r}' \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega). \end{aligned} \quad (\text{IV.60})$$

La comparaison avec la relation (IV.58) permet de définir la susceptibilité en présence de l'objet en fonction de la susceptibilité du vide selon

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) &= \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \\ &+ \int_{mat} d\mathbf{r}' \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_0, \omega). \end{aligned} \quad (\text{IV.61})$$

Ainsi, nous retrouvons l'équation de Dyson (II.51). $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est la susceptibilité du champ du système contenant l'objet et correspond au propagateur du rayonnement d'un dipôle en présence de cet objet.

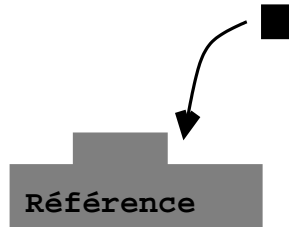


FIG. 4 – Equation de Dyson. L'objet initial est perturbé par un petit cube de matière. L'équation de Dyson donne la susceptibilité du champ de la géométrie finale.

Il s'agit d'une propriété extrêmement importante de la susceptibilité du champ, en effet, le raisonnement peut être généralisé au cas d'un objet de référence perturbé par un autre objet (voir la figure (4)), ainsi la susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$ associée à la géométrie complète *objet de référence et objet perturbateur* dépend de la susceptibilité du champ $\mathbf{S}_{ref}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$ du système de référence via l'équation de Dyson

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) &= \mathbf{S}_{ref}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \\ &+ \int_V d\mathbf{r}' \mathbf{S}_{ref}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_0, \omega), \end{aligned} \quad (\text{IV.62})$$

où l'intégration porte uniquement sur le volume V de l'objet perturbateur. C'est en considérant cette forme particulière de l'équation de Dyson que nous avons pu établir un algorithme de calcul numérique de la susceptibilité du champ en présence de l'objet au paragraphe (4) du chapitre II.

Théorème de fluctuation–dissipation

Les composantes de la susceptibilité linéaire du champ s'écrivent en fonction des commutateurs de la forme $\langle [\tilde{\mathcal{E}}_\alpha(\mathbf{r}, \tau); \tilde{\mathcal{E}}_\beta(\mathbf{r}', 0)] \rangle_{MR}$. Or des fonctions de corrélation de la forme $g_{\alpha\beta}(\tau) = \langle \tilde{\mathcal{E}}_\alpha(\mathbf{r}, \tau) \tilde{\mathcal{E}}_\beta(\mathbf{r}', 0) \rangle_{MR}$ interviennent dans de nombreux phénomènes physiques [134] (mesure du champ, durée de vie, statistique d'émission de photons, etc.), de telle sorte qu'il est particulièrement fructueux de faire le lien entre ces deux quantités. Pour obtenir une relation entre la fonction de corrélation et la susceptibilité du champ, il suffit de comparer leurs représentations spectrales [142].

La décomposition de la fonction de corrélation $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ sur la base des états propres de H_{MR} donne directement

$$g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau) e^{i\omega\tau} \quad (\text{IV.63})$$

$$= \sum_{n,m} \rho_n \mathcal{E}_\alpha^{nm}(\mathbf{r}) \mathcal{E}_\beta^{mn}(\mathbf{r}') \delta(\omega - \omega_{mn}). \quad (\text{IV.64})$$

Ainsi, en comparant ce résultat avec la représentation spectrale (IV.53) de la susceptibilité du champ, nous pouvons écrire

$$g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{\hbar}{\pi} \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \text{Im}[\mathbf{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)] \quad (\text{IV.65})$$

$$= \frac{\hbar}{2\pi} \left(1 + \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \text{Im}[\mathbf{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)]. \quad (\text{IV.66})$$

Cette formule qui établit le lien entre les fluctuations du champ électrique décrites par la fonction $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ et la partie dissipative de la susceptibilité du champ est un cas particulier du théorème de fluctuation–dissipation énoncé par Callen et Wetton en 1951. Cette relation interviendra dans la description des phénomènes de durée de vie de fluorescence d'une molécule au sein de son environnement (cf. le paragraphe (3.3)).

Comme nous l'avons vu auparavant (cf. la section (2.4) du chapitre II), il est possible de généraliser la notion de susceptibilité du champ [67]. Dans ce cas, cela conduit à définir des susceptibilités du champ mixte $\mathbf{S}_0^{EH}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ et $\mathbf{S}_0^{HE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ ainsi que la susceptibilité du champ magnétique $\mathbf{S}_0^{HH}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ que l'on calcule ensuite à partir de l'approche classique de résolution des équations de Maxwell. Dans le cadre de l'étude de la fluorescence d'une molécule, seule la susceptibilité du champ électrique intervient et nous pouvons donc maintenant prolonger ce formalisme en présence d'une molécule.

3 Fluorescence en géométrie confinée

L'objectif de cette troisième partie est de décrire la fluorescence d'une molécule dans le cadre de l'optique de champ proche (figure (5)). Pour cela, nous reprenons le formalisme décrit

par C. Cohen-Tannoudji *et al* et nous le remplaçons dans le contexte particulier du champ proche [134]. Cette présentation est un prolongement de la théorie de la réponse linéaire formulée dans la partie précédente.

La fluorescence est un phénomène qui fait intervenir deux étapes. La première est le passage de la molécule dans un état excité par couplage avec le champ électrique incident. Ce couplage est décrit par l'hamiltonien dipolaire habituel $-\mu(t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$. La seconde phase est la relaxation de la molécule vers un état de plus faible énergie avec émission d'un photon de fluorescence. Cette relaxation résulte du couplage de la molécule avec l'espace des états du champ électromagnétique. Nous trouvons ici la véritable origine de l'adéquation maintes fois évoquée entre le formalisme de la susceptibilité du champ et le phénomène de fluorescence. Ce préambule montre de plus que pour étendre le formalisme de la susceptibilité du champ à la fluorescence en champ proche, il suffit de poursuivre le développement perturbatif utilisé pour la théorie de la réponse linéaire.

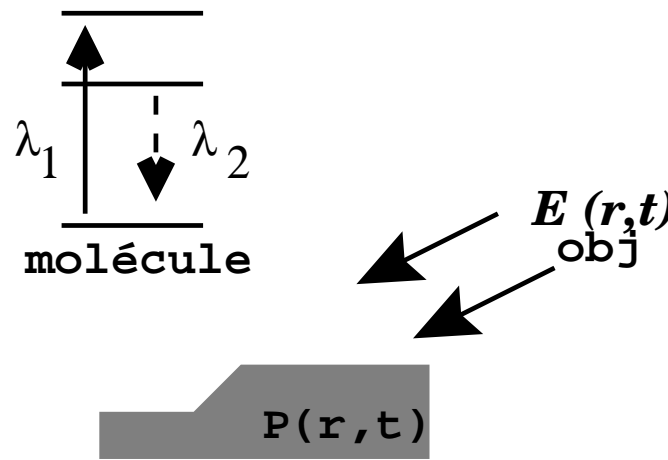


FIG. 5 – Excitation d'une molécule fluorescente en champ proche. La molécule est représentée par ses niveaux d'énergie. Après excitation par le champ électrique, la molécule retourne à l'état fondamental en émettant un photon de fluorescence de longueur d'onde λ_2 .

3.1 Opérateur densité

Soit le système initial formé par un objet en présence d'un champ électrique classique $\mathbf{E}_{obj}(\mathbf{r}, t)$, perturbé par une molécule placée en \mathbf{r}_m . Ce système est repris sur la figure (5). L'hamiltonien du système global s'écrit $H = H_m + H_{MR} + V(t)$ où H_m est l'hamiltonien de la molécule isolée, H_{MR} celui du système *objet en présence de rayonnement* défini par la relation (IV.38) et $V(t)$ l'hamiltonien de couplage :

$$V(t) = -\mu(t) \cdot \mathcal{E}(\mathbf{r}_m, t). \quad (\text{IV.67})$$

Le système global *molécule en présence de l'objet et du champ électrique* est décrit par l'opérateur densité $\Psi(t)$. On utilise à nouveau la représentation d'interaction, l'opérateur densité suit l'équation de Liouville

$$i\hbar \frac{d\tilde{\Psi}(t)}{dt} = [\tilde{V}(t); \tilde{\Psi}(t)]. \quad (\text{IV.68})$$

Pour obtenir l'opérateur densité à l'instant t , il suffit d'intégrer cette relation

$$\tilde{\Psi}(t) = \tilde{\Psi}_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t [\tilde{V}(t'); \tilde{\Psi}(t')] dt'. \quad (\text{IV.69})$$

En substituant la relation (IV.69) de l'opérateur $\tilde{\Psi}(t)$ à l'instant t dans l'équation d'évolution (IV.68), il vient :

$$\frac{d\tilde{\Psi}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\tilde{V}(t); \tilde{\Psi}_0] - \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t [\tilde{V}(t); [\tilde{V}(t'); \tilde{\Psi}(t')]] dt'. \quad (\text{IV.70})$$

Toute l'information sur l'état de la molécule est entièrement contenue dans l'opérateur densité partiel $\tilde{\sigma}(t) = Tr_{MR}[\tilde{\Psi}(t)]$ qui suit donc l'équation d'évolution

$$\frac{d\tilde{\sigma}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} Tr_{MR}[\tilde{V}(t); \tilde{\Psi}_0] - \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t Tr_{MR}[\tilde{V}(t); [\tilde{V}(t'); \tilde{\Psi}(t')]] dt'. \quad (\text{IV.71})$$

Le système initial *objet en présence du champ électrique* $\mathbf{E}_{obj}(\mathbf{r}, t)$ est traité comme un réservoir, c'est à dire qu'il est supposé être peu perturbé par la molécule. Dans ce cas, l'opérateur densité partiel $\tilde{\rho}(t) = Tr_m[\tilde{\Psi}(t)]$ décrivant le champ en présence de l'objet est considéré constant en représentation d'interaction

$$\tilde{\rho}(t) \approx \tilde{\rho}(0) = \rho_0 \quad (\text{IV.72})$$

où ρ_0 est donné par la relation (IV.45) à l'équilibre thermodynamique à la température T . L'opérateur densité global de l'ensemble *système initial et molécule* se met alors sous la forme approchée

$$\tilde{\Psi}(t) = \tilde{\sigma}(t) \otimes \rho_0. \quad (\text{IV.73})$$

Lors de la description de la théorie de la réponse linéaire, au paragraphe (2.1), nous avons déjà utilisé une factorisation semblable pour l'opérateur densité $\rho(t)$ décrivant le système objet en présence du rayonnement électromagnétique (voir la relation (IV.11)). Nous avons vu alors que cela était équivalent à faire l'approximation TDH : l'évolution de l'opérateur densité ne dépendait que de la valeur moyenne du vecteur polarisation de la matière, autrement dit du vecteur polarisation classique $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ (voir la relation (IV.17) au paragraphe (2.1)). Nous retrouvons ici le même type d'approximation. Nous ne discuterons pas la validité de celle-ci. En toute rigueur, la description classique du champ électrique $\mathbf{E}_{obj}(\mathbf{r}, t)$ n'est pas valable et il faut construire un formalisme basé sur la seconde quantification. Cela a conduit C. Cohen-Tannoudji *et al* à établir la méthode dite de *l'atome habillé* [134]. Cette approche se situe hors des objectifs de cette thèse. Il faut simplement retenir que l'approximation utilisée ici reste valable tant que la pulsation de Rabi que nous définirons dans le paragraphe suivant reste très petite devant les pulsations de transition dans la molécule [134]. Nous admettons que c'est le cas dans l'ensemble des études présentées ici.

Finalement l'équation (IV.71) qui régit l'évolution de l'opérateur densité partiel décrivant la molécule devient

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\sigma}(t)}{dt} &= \frac{d\tilde{\sigma}(t)}{dt} \Big|_1 + \frac{d\tilde{\sigma}(t)}{dt} \Big|_2, \text{ en notant} \\ \frac{d\tilde{\sigma}(t)}{dt} \Big|_1 &= -\frac{i}{\hbar} Tr_{MR}[\tilde{V}(t); \tilde{\sigma}_0 \otimes \rho_0], \text{ et} \\ \frac{d\tilde{\sigma}(t)}{dt} \Big|_2 &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t Tr_{MR}[\tilde{V}(t); [\tilde{V}(t'); \tilde{\sigma}(t') \otimes \rho_0]] dt'. \end{aligned} \quad (\text{IV.74})$$

Considérons successivement chaque terme de cette équation. Dans le premier, l'opérateur champ électrique apparaît une seule fois à travers l'hamiltonien de couplage alors qu'il apparaît deux fois dans le second terme. Dans l'étude détaillée qui suit, nous montrons que la première partie de l'équation (IV.74) donne la réponse du système à la valeur moyenne du champ et caractérise l'excitation de la molécule alors que la seconde partie explicite la réponse aux fluctuations du champ et correspond à la relaxation de la molécule.

3.2 Excitation de la molécule

Pour interpréter le premier terme de l'équation (IV.74), on procède comme au paragraphe (2.1). En développant la trace du commutateur $[\tilde{V}(t); \tilde{\sigma}_0 \otimes \rho_0]$, on obtient

$$\left. \frac{d\tilde{\sigma}(t)}{dt} \right|_1 = \frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} [\tilde{\mu}_{\alpha}, \tilde{\sigma}_0] E_{\alpha}(\mathbf{r}_m, t). \quad (\text{IV.75})$$

Ce terme décrit donc effectivement l'évolution de la molécule perturbée par le champ électrique optique $\mathbf{E}_{obj}(\mathbf{r}, t)$. Nous retrouvons l'approximation TDH évoquée plus haut. De plus, la relation (IV.75) redonne une équation similaire à l'équation (IV.17) de la section (2.1). La théorie de la réponse linéaire exposée au paragraphe (2) permet alors de montrer que le champ électrique optique vérifie l'équation

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \langle \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) \rangle_{MR} = \mathbf{E}_{obj}(\mathbf{r}, t) + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_m, t, t') \cdot \boldsymbol{\mu}(t') \quad (\text{IV.76})$$

en définissant la susceptibilité du champ en présence de l'objet par

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_m, t, t') = \frac{i}{\hbar} \langle [\mathcal{E}(\mathbf{r}, t); \mathcal{E}(\mathbf{r}_m, t')] \rangle_{MR} \eta(t - t'). \quad (\text{IV.77})$$

Cette susceptibilité du champ permet aussi d'établir le champ $\mathbf{E}_{obj}(\mathbf{r}, t)$ en présence de l'objet en fonction du champ incident $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)$ (voir les équations (IV.39), (IV.60) et (II.47))

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{obj}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} dt'' \int d\mathbf{r}' \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \cdot \boldsymbol{\chi}(\mathbf{r}', t', t'') \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}', t''). \end{aligned} \quad (\text{IV.78})$$

Ainsi, le champ électrique est donné par

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} dt'' \\ &\int d\mathbf{r}' \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \cdot [\boldsymbol{\chi}(\mathbf{r}', t', t'') \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}', t'') + \boldsymbol{\mu}(t') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_m) \delta(t'' - t')], \end{aligned} \quad (\text{IV.79})$$

$$\begin{aligned} &\approx \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} dt'' \int d\mathbf{r}' \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \cdot \boldsymbol{\chi}(\mathbf{r}', t', t'') \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}', t''), \end{aligned} \quad (\text{IV.80})$$

en négligeant le champ induit par la molécule par rapport au champ incident. Finalement, en combinant les relations (IV.75) et (IV.80), il vient

$$\left. \frac{d\tilde{\sigma}(t)}{dt} \right|_1 = \frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} E_{\alpha}(\mathbf{r}_m, t) [\tilde{\mu}_{\alpha}, \tilde{\sigma}_0]. \quad (\text{IV.81})$$

Le champ d'excitation est donné par la relation (IV.80), $\mathbf{E}(\mathbf{r}_m, t) \approx \mathbf{E}_{obj}(\mathbf{r}_m, t)$.

Contribution aux équations d'évolution

Soient $|a\rangle$ et $|b\rangle$ deux états propres de l'hamiltonien moléculaire H_m , nous pouvons décrire la contribution à l'évolution des populations ($a = b$) et des cohérences ($a \neq b$) de la molécule excitée par le champ électrique. Cela conduit aux équations d'évolution suivantes :

$$\langle a | \frac{d\tilde{\sigma}(t)}{dt} \rangle_1 | b \rangle = \frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} E_{\alpha}(\mathbf{r}_m, t) \sum_n \tilde{\mu}_{\alpha}^{an} \tilde{\sigma}_{nb} - \tilde{\sigma}_{an} \tilde{\mu}_{\alpha}^{nb}. \quad (\text{IV.82})$$

Par ailleurs, la représentation d'interaction permet d'explicitier la dépendance temporelle des éléments de matrice des opérateurs. Pour l'opérateur moment dipolaire, nous avons la relation

$$\tilde{\mu}_{\alpha}^{an}(t) = e^{i\omega_{an}t} \mu_{\alpha}^{an}. \quad (\text{IV.83})$$

Après substitution dans l'équation (IV.82), il vient

$$\langle a | \frac{d\tilde{\sigma}(t)}{dt} \rangle_1 | b \rangle = -i \sum_n [e^{i\omega_{an}t} \Omega_{an}(t) \tilde{\sigma}_{nb} - e^{i\omega_{an}t} \Omega_{nb}(t) \tilde{\sigma}_{an}] \quad (\text{IV.84})$$

où l'on a introduit les pulsations de Rabi temporelles qui caractérisent le couplage de la molécule avec le champ extérieur

$$\Omega_{ij}(t) = -\frac{\boldsymbol{\mu}^{ij} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_m, t)}{\hbar}. \quad (\text{IV.85})$$

Nous devons maintenant caractériser le second terme de l'équation (IV.74) afin d'écrire les équations d'évolution de l'opérateur densité complet de la molécule.

3.3 Relaxation de la molécule

Nous nous intéressons maintenant au second terme de l'équation (IV.74)

$$\frac{d\tilde{\sigma}(t)}{dt} \Big|_2 = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t Tr_{MR}[\tilde{V}(t); [\tilde{V}(t'); \tilde{\sigma}(t') \otimes \rho_0]] dt'. \quad (\text{IV.86})$$

La présence du terme $\int_{-\infty}^t \tilde{\sigma}(t') dt$ indique que l'opérateur densité partiel $\tilde{\sigma}$ décrivant les propriétés statistiques de la molécule dépend de son passé. Toutefois, le grand nombre de degrés de liberté du réservoir détruit cet "effet de mémoire" (processus de Markov) et nous pouvons remplacer $\tilde{\sigma}(t')$ par $\tilde{\sigma}(t)$ sous le signe d'intégration [134]

$$\frac{d\tilde{\sigma}(t)}{dt} \Big|_2 = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t Tr_{MR}[\tilde{V}(t); [\tilde{V}(t'); \tilde{\sigma}(t) \otimes \rho_0]] dt' \quad (\text{IV.87})$$

$$= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\infty} Tr_{MR}[\tilde{V}(t); [\tilde{V}(t-\tau); \tilde{\sigma}(t) \otimes \rho_0]] d\tau. \quad (\text{IV.88})$$

La trace du commutateur $[\tilde{V}(t); [\tilde{V}(t-\tau); \tilde{\sigma}(t) \otimes \rho_0]]$ s'écrit, une fois développée,

$$\begin{aligned} & Tr_{MR}[\tilde{V}(t); [\tilde{V}(t-\tau); \tilde{\sigma}(t) \otimes \rho_0]] \\ &= \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, t, t-\tau) [\tilde{\mu}_{\alpha}(t) \tilde{\mu}_{\beta}(t-\tau) \tilde{\sigma}(t) - \tilde{\sigma}(t) \tilde{\mu}_{\beta}(t-\tau) \tilde{\mu}_{\alpha}(t)] \\ &+ \sum_{\alpha, \beta} g_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, t-\tau, t) [\tilde{\mu}_{\alpha}(t) \tilde{\sigma}(t) \tilde{\mu}_{\beta}(t-\tau) - \tilde{\mu}_{\beta}(t-\tau) \tilde{\sigma}(t) \tilde{\mu}_{\alpha}(t)] \end{aligned} \quad (\text{IV.89})$$

en faisant apparaître la fonction de corrélation

$$g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \langle \tilde{\mathcal{E}}_{\alpha}(\mathbf{r}, t) \tilde{\mathcal{E}}_{\beta}(\mathbf{r}', t') \rangle_{MR} = g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau), \tau = t - t' \quad (\text{IV.90})$$

étudiée au paragraphe (2.3) (voir l'équation (IV.64)). Le changement d'indice $\alpha \leftrightarrow \beta$ sur la dernière somme de la relation (IV.89) permet d'obtenir finalement

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\sigma}(t)}{dt} \Big|_2 &= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha, \beta} \int_0^{\infty} d\tau \{ \\ &g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \tau) [\tilde{\mu}_{\alpha}(t) \tilde{\mu}_{\beta}(t - \tau) \tilde{\sigma}(t) - \tilde{\sigma}(t) \tilde{\mu}_{\beta}(t - \tau) \tilde{\mu}_{\alpha}(t)] \\ &+ g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, -\tau) [\tilde{\mu}_{\beta}(t) \tilde{\sigma}(t) \tilde{\mu}_{\alpha}(t - \tau) - \tilde{\mu}_{\alpha}(t - \tau) \tilde{\sigma}(t) \tilde{\mu}_{\beta}(t)] \}. \end{aligned} \quad (\text{IV.91})$$

La présence de la fonction de corrélation $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$ indique que ce terme régit l'évolution de la molécule perturbée par les fluctuations du champ électrique optique. Le théorème de fluctuation–dissipation (relation (IV.66)) permettra de faire le lien avec la susceptibilité du champ associée à la géométrie où se trouve la molécule.

Contribution aux équations d'évolution

Nous pouvons maintenant établir les équations d'évolution des populations et des cohérences de la molécule perturbée par les fluctuations du champ. Nous ne reprenons pas les calculs présentés en détail au chapitre 4 de la référence [134]. On arrive alors à la relation

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\sigma}_{ab}(t)}{dt} \Big|_2 &= \sum_{c,d} e^{i(\omega_{ab} - \omega_{cd})t} \mathcal{R}_{abcd} \tilde{\sigma}_{cd}(t), \text{ avec} \\ \mathcal{R}_{abcd} &= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha, \beta} \int_0^{\infty} d\tau g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \tau) [\delta_{bd} \sum_n e^{i\omega_{cn}\tau} \mu_{\alpha}^{an} \mu_{\beta}^{nc} - e^{i\omega_{ca}\tau} \mu_{\alpha}^{ac} \mu_{\beta}^{db}] \\ &+ g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, -\tau) [\delta_{ac} \sum_n e^{i\omega_{nd}\tau} \mu_{\alpha}^{dn} \mu_{\beta}^{nb} - e^{i\omega_{bd}\tau} \mu_{\alpha}^{ac} \mu_{\beta}^{db}]. \end{aligned} \quad (\text{IV.92})$$

En ne gardant que les termes séculaires - i-e tels que $\omega_{ab} = \omega_{cd}$ - seuls les termes de la forme \mathcal{R}_{aaaa} , \mathcal{R}_{aacc} , \mathcal{R}_{abab} et \mathcal{R}_{abcd} où les quatre indices a,b,c et d sont différents, sont non nuls [134].

Calcul de \mathcal{R}_{aaaa} et \mathcal{R}_{aacc}

Nous avons directement

$$\mathcal{R}_{aacc} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha, \beta} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \tau) e^{i\omega_{ca}\tau} \mu_{\alpha}^{ac} \mu_{\beta}^{ca} = \Gamma_{ca}(\mathbf{r}_m), \text{ et} \quad (\text{IV.93})$$

$$\mathcal{R}_{aaaa} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha, \beta} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \tau) \sum_{n \neq a} e^{i\omega_{an}\tau} \mu_{\alpha}^{an} \mu_{\beta}^{na} \quad (\text{IV.94})$$

$$= -\sum_{n \neq a} \Gamma_{an}(\mathbf{r}_m). \quad (\text{IV.95})$$

$\Gamma_{ij}(\mathbf{r}_m)$ est la probabilité de transition du niveau i vers le niveau j , due au couplage de la molécule excitée avec les modes de photons de l'environnement. Cette probabilité dépend de la position \mathbf{r}_m de la molécule au sein de son environnement selon la relation (IV.93)

$$\Gamma_{ij}(\mathbf{r}_m) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha, \beta} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \tau) e^{i\omega_{ij}\tau} \mu_{\alpha}^{ij} \mu_{\beta}^{ji}. \quad (\text{IV.96})$$

L'étude menée au paragraphe (2.3) sur la fonction de corrélation $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \tau)$ permet faire le lien avec la susceptibilité du champ du système $\mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_{ij})$:

$$\Gamma_{ij}(\mathbf{r}_m) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha}^{ij} \mu_{\beta}^{ji} g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_{ij}), \quad (\text{IV.97})$$

$$= \frac{1}{\hbar} \left(1 + \coth \frac{\hbar\omega_{ij}}{2kT}\right) \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha}^{ij} \mu_{\beta}^{ji} \text{Im} \mathbf{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_{ij}). \quad (\text{IV.98})$$

Cette relation est très importante car elle caractérise l'influence de l'environnement sur les propriétés spectroscopiques de la molécule. A température nulle, $\Gamma_{ij}(\mathbf{r}_m) = -\Gamma_{ji}(\mathbf{r}_m)$. Toutefois, la conservation de l'énergie impose $\Gamma_{gj}(\mathbf{r}_m) = 0$ où $|g\rangle$ est le niveau fondamental de la molécule [134]. D'autre part, il faut garder à l'esprit que ce résultat suppose que la molécule perturbe faiblement le champ électromagnétique. Le modèle utilisé au paragraphe (5) du chapitre II qui décrit la molécule par sa polarisabilité permet d'établir une expression exacte de Γ_{ij} [31]. Cependant, le résultat précédent reste valable pour les problèmes que nous traiterons.

Finalement, à température nulle, nous retrouvons l'expression (II.138) du chapitre II que nous avons obtenue en utilisant le modèle de Drude–Lorentz

$$\Gamma(\mathbf{r}_m) = \frac{2}{\hbar} \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha}^{ij} \mu_{\beta}^{ji} \text{Im} \mathbf{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_{ij}). \quad (\text{IV.99})$$

Cependant, nous voyons apparaître deux nouveaux termes \mathcal{R}_{abab} et \mathcal{R}_{abcd} sans équivalent dans le modèle de Drude-Lorentz.

Calcul de \mathcal{R}_{abab} et \mathcal{R}_{abcd}

Commençons par \mathcal{R}_{abab} :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{abab} &= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha,\beta} \int_0^{\infty} d\tau \{ g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \tau) \sum_n e^{i\omega_{an}\tau} \mu_{\alpha}^{an} \mu_{\beta}^{na} \\ &+ g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, -\tau) \sum_n e^{i\omega_{nb}\tau} \mu_{\alpha}^{bn} \mu_{\beta}^{nb} \}. \end{aligned} \quad (\text{IV.100})$$

Pour faire le lien avec la susceptibilité du champ, il faut se ramener à la représentation spectrale de \mathcal{R}_{abab} . Celle-ci se décompose en deux termes $\gamma_{ab}(\mathbf{r}_m)$ et $\Delta_{ab}(\mathbf{r}_m)$ selon [134]

$$\mathcal{R}_{abab} = -\gamma_{ab}(\mathbf{r}_m) - i\Delta_{ab}(\mathbf{r}_m). \quad (\text{IV.101})$$

Chacun de ses termes peut s'écrire en fonction de la partie réelle et de la partie imaginaire de la susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ associée à la géométrie où se trouve l'objet (cf. la relation (IV.53)). Les expressions finales sont [134] :

$$\gamma_{ab}(\mathbf{r}_m) = \frac{1}{2} \left[\sum_{n \neq a} \Gamma_{an}(\mathbf{r}_m) + \sum_{n \neq b} \Gamma_{bn}(\mathbf{r}_m) \right], \text{ et} \quad (\text{IV.102})$$

$$\Delta_{ab}(\mathbf{r}_m) = \Delta_a(\mathbf{r}_m) - \Delta_b(\mathbf{r}_m), \text{ avec} \quad (\text{IV.103})$$

$$\Delta_i(\mathbf{r}_m) = \frac{1}{2\hbar} \sum_n \sum_{\alpha,\beta} \left(1 + \coth \frac{\hbar\omega_{in}}{2kT}\right) \mu_{\alpha}^{in} \mu_{\beta}^{ni} \text{Re} \mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_{in}).$$

A température nulle, on retrouve que les niveaux d'énergies de la molécule sont décalés de (cf. la relation (II.126) du chapitre II)

$$\Delta_i(\mathbf{r}_m) = \frac{1}{\hbar} \sum_n \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha}^{in} \mu_{\beta}^{ni} \text{Re} \mathbf{S}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_{in}). \quad (\text{IV.104})$$

Par contre, le traitement quantique conduit à ajouter de nouveaux termes tels que γ_{ab} pour une description complète de la fluorescence. Ces termes, appelés *taux de décohérence*, peuvent avoir une importance considérable pour comprendre les mécanismes de transferts d'énergie dans la molécule. Nous donnerons un exemple d'application au paragraphe (4) qui traite du transfert résonnant d'énergie intermoléculaire.

Enfin, on montre de même que si $c \neq a$ et $d \neq b$,

$$\mathcal{R}_{abcd} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha}^{ac} \mu_{\beta}^{db} g(\omega_{ac}), \quad (\text{IV.105})$$

en ne gardant que les termes séculaires - i-e tels que $\omega_{ac} = \omega_{bd}$. Pour finir de faire le lien avec l'étude faite au chapitre II, nous allons introduire de nouveau le concept de LDOS. Nous donnerons ensuite l'expression finale des équations d'évolution de l'opérateur densité $\sigma(t)$ décrivant la molécule.

Lien avec la LDOS

Dans les précédentes études, nous avons établi l'importance de la densité locale d'états photoniques pour décrire les phénomènes de fluorescence en champ proche. Il est possible d'établir l'expression de la LDOS à partir de l'opérateur champ électrique $\tilde{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t)$ [88]. En effet, l'énergie électrique emmagasinée dans tout l'espace s'écrit sous la forme

$$W_E = \frac{1}{8\pi} \int d\mathbf{r} \mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t). \quad (\text{IV.106})$$

Il suffit ensuite d'écrire que le champ électrique est donné par la valeur moyenne de l'opérateur $\tilde{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t)$ pour obtenir une relation avec la susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)$ [88]. Finalement, cela conduit à définir la LDOS à la position \mathbf{r} selon la relation (II.135) déjà obtenue au chapitre II

$$n(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi^2 \omega} \text{ImTr}[\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)]. \quad (\text{IV.107})$$

Pour faire le lien avec la durée de vie de fluorescence des molécules, il est utile de définir la LDOS partielle selon le vecteur unitaire \mathbf{u} (cf. la relation (II.136) du chapitre II)

$$n_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi^2 \omega} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} u_{\alpha} u_{\beta} \text{Im}[\mathbf{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)]. \quad (\text{IV.108})$$

Ainsi, à température nulle, la probabilité de transition Γ_{ij} du niveau $|i\rangle$ vers le niveau $|j\rangle$ suit la règle d'or de Fermi (relation (IV.99)) [28, 134]

$$\Gamma_{ij} = \frac{4\pi^2 \omega_{ij}}{\hbar} |\mu^{ij}|^2 n_{\mathbf{u}^{ij}}(\mathbf{r}_m, \omega_{ij}), \text{ avec } \mu^{ij} = \mu^{ij} \mathbf{u}^{ij}. \quad (\text{IV.109})$$

Nous pouvons maintenant écrire l'équation d'évolution de l'opérateur densité $\sigma(t)$ qui décrit la molécule au sein de son environnement.

3.4 Equations d'évolution

Pour avoir une interprétation des équations d'évolution il faut revenir à la représentation de Schrödinger $\sigma_{ab}(t) = e^{-i\omega_{ab}t} \tilde{\sigma}_{ab}(t)$. L'équation d'évolution (IV.74) de l'opérateur densité donne alors

$$\frac{d\sigma_{ab}(t)}{dt} = -i\omega_{ab}\sigma_{ab}(t) + e^{-i\omega_{ab}t} \left\{ \frac{d\tilde{\sigma}_{ab}(t)}{dt} \Big|_1 + \frac{d\tilde{\sigma}_{ab}(t)}{dt} \Big|_2 \right\}. \quad (\text{IV.110})$$

En utilisant les relations (IV.84) et (IV.92), on obtient le système d'équations appelées *équations de Bloch optiques*

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{ab}(t)}{dt} = & -i\omega_{ab}\sigma_{ab}(t) \\ & -i \sum_c [\Omega_{ac}(t)\sigma_{cb}(t) - \Omega_{cb}(t)\sigma_{ac}(t)] + \sum_{c,d} \mathcal{R}_{abcd}\sigma_{cd}(t). \end{aligned} \quad (\text{IV.111})$$

Le tenseur d'éléments \mathcal{R}_{abcd} définit un superopérateur, dit superopérateur de Redfield, qui décrit la relaxation de la molécule, nous verrons plus loin qu'il permet d'écrire les équations de Bloch optiques sous une forme condensée très utile. Avant d'étudier un exemple d'application précis, nous allons expliciter la forme de ces équations dans le cas simple d'une molécule à deux niveaux.

Cas de deux niveaux

La signification des différents termes intervenant dans les équations de Bloch optiques (IV.111) apparaît clairement dans le cas simple du modèle à deux niveaux. Les kets $|a\rangle$ et $|b\rangle$ désignent respectivement le niveau fondamental et le niveau excité de la molécule. Les équations de Bloch optiques s'écrivent alors (pour plus de lisibilité, nous avons omis la dépendance avec la position \mathbf{r}_m de la molécule)

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{aa}(t)}{dt} &= i\Omega_{ab}(t)[\sigma_{ba}(t) - \sigma_{ab}(t)] + \Gamma_{ba}\sigma_{bb}(t) \\ \frac{d\sigma_{bb}(t)}{dt} &= -i\Omega_{ab}(t)[\sigma_{ba}(t) - \sigma_{ab}(t)] - \Gamma_{ba}\sigma_{bb}(t) \\ \frac{d\sigma_{ab}(t)}{dt} &= -i(\omega_{ab} + \Delta_{ab})\sigma_{ab}(t) - i\Omega_{ab}(t)[\sigma_{bb}(t) - \sigma_{aa}(t)] - \gamma_{ab}\sigma_{ab}(t) \\ \frac{d\sigma_{ba}(t)}{dt} &= i(\omega_{ab} + \Delta_{ab})\sigma_{ab}(t) + i\Omega_{ab}(t)[\sigma_{bb}(t) - \sigma_{aa}(t)] - \gamma_{ab}\sigma_{ba}(t). \end{aligned} \quad (\text{IV.112})$$

La signification de chacun des termes peut être énoncée de la façon suivante :

- (i) La pulsation de Rabi, d'expression (IV.85), caractérise le couplage de la molécule avec le champ électrique optique.
- (ii) Les fluctuations du champ électrique ont deux effets : d'une part, les niveaux sont décalés d'un facteur $\hbar\Delta_a$ qui dépend de la partie réelle de la susceptibilité du champ et d'autre part, le système est rendu irréversible ; celui-ci émet par émission spontanée un photon avec le taux de fluorescence Γ_{ab} qui est relié à la partie imaginaire de la susceptibilité du champ selon la relation (IV.99).

Il apparaît aussi un phénomène d'amortissement des cohérences avec un taux γ_{ab} d'expression (IV.102).

Les équations de Bloch optiques indiquent que Γ_{ba} est l'inverse de la durée de vie du niveau excité $|b\rangle$. La figure (6) représente l'évolution de cette durée de vie lorsqu'on approche la molécule fluorescente d'une surface métallique. Les oscillations puis la décroissance brutale de

la durée de vie sont en accord avec les nombreuses expériences effectuées depuis le début des années 1970 [28]. En particulier, on retrouve le phénomène d'inhibition de fluorescence lorsque la molécule est en contact avec le métal. De plus, on observe que l'orientation de la molécule a un effet important sur la durée de vie de fluorescence (comparer par exemple avec la figure (16a) du chapitre II). Par la suite, nous négligerons les décalages en énergie des niveaux de la molécule (cf. figure (16b) du chapitre II).

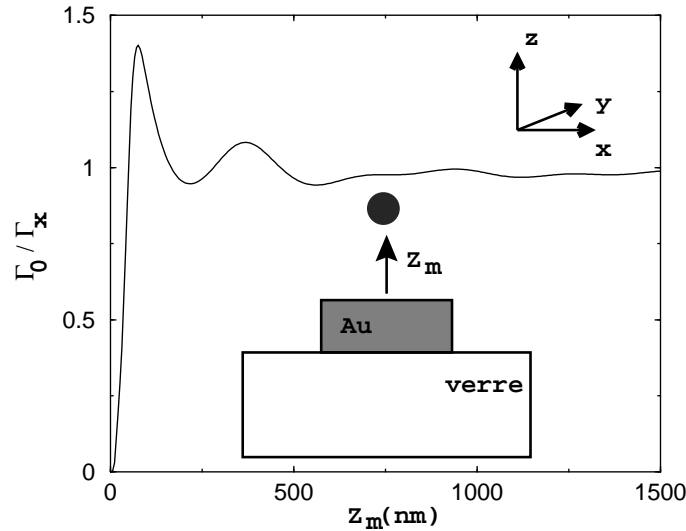


FIG. 6 – *Durée de vie de fluorescence normalisée d'une molécule en fonction de sa position. La molécule est approchée d'une surface transparente supportant un parallélépipède rectangle d'or de 100 nm de côté et 50 nm de haut. Le moment de transition est dirigé selon l'axe x. ($\lambda_0 = 600 \text{ nm}$ et $\Gamma_0 = 1 \text{ ns}^{-1}$).*

Finalement, nous donnons en annexe C un exemple d'application simple des équations de Bloch optiques. Le but de cette annexe sera de montrer qu'il est possible, pour un système à deux niveaux, de retrouver la description phénoménologique du PSTM à sonde moléculaire du chapitre III à l'aide du formalisme des équations de Bloch optiques.

Pour conclure cette partie, il est utile de séparer les différents couplages dans l'écriture de l'équation d'évolution (IV.111) de l'opérateur densité partiel $\sigma(t)$ décrivant la molécule au sein de son environnement [134] :

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[H_m, \sigma(t)] + \frac{1}{i\hbar}[W(t), \sigma(t)] + \mathcal{R}\sigma(t). \quad (\text{IV.113})$$

H_m est l'hamiltonien moléculaire qui apparaît lorsque l'on revient en représentation de Schrödinger (terme proportionnel à $i\omega_{ab}$ dans l'équation (IV.111)). $W(t)$ représente l'hamiltonien d'interaction de la molécule avec le champ électrique (relation (IV.85)), et \mathcal{R} est le superopérateur de Redfield qui décrit l'interaction avec les modes du rayonnement électromagnétique (relations (IV.85), (IV.95), (IV.93), (IV.101) et (IV.105)). La susceptibilité du champ permet de préciser la forme de ces termes en présence d'un environnement quelconque. Ce résultat est extrêmement important. La section suivante montre que cela permet d'établir très simplement les équations de Bloch optiques, même dans le cas compliqué du transfert d'énergie de type Förster. En effet, il suffit finalement d'ajouter les différents couplages de la molécule avec le champ d'excitation, avec l'environnement ou encore avec d'autres molécules. Cela constitue l'*approximation des vitesses de variations indépendantes* [134].

4 Fluorescence par transfert résonnant d'énergie déclenché en champ proche optique

4.1 Fluorescence par transfert d'énergie résonnant (FRET)

La fluorescence par transfert résonnant d'énergie (FRET pour Fluorescence Resonant Energy Transfer) implique un couplage dipôle–dipôle non radiatif entre des molécules fluorescentes à l'état excité, appelées donneurs et des molécules fluorescentes à l'état fondamental qualifiées d'accepteurs. Ce mécanisme de transfert d'énergie est dit de type Förster du nom de son inventeur. Le FRET est un phénomène d'une grande importance car il permet le transfert d'énergie vers un centre réactionnel lors du processus de la photosynthèse. Cela lui confère le rôle de guide optique moléculaire [143, 144]. De plus, suite à une récente étude théorique de G. Agarwal et S. Dutta Gupta, ce processus photophysique bénéficie d'un regain d'intérêt, avec comme objectif principal le contrôle du transfert d'énergie à l'échelle moléculaire [145]. Ces auteurs ont en effet montré qu'il est possible de modifier le couplage dipôle–dipôle entre deux molécules placées dans une microcavité. Peu après cette étude, R.F. Mahrt *et al.*, à l'université de Marburg et plus récemment W.L. Barnes et P. Andrew à Exeter sont parvenus à vérifier expérimentalement l'influence de la cavité sur le transfert d'énergie par couplage dipôle–dipôle [146, 147, 148]. Cet effet fait depuis l'objet de nombreuses études théoriques, le plus souvent basées sur le calcul du couplage dipôle–dipôle à partir de la susceptibilité du champ associée à la cavité [145, 149, 150].

Simultanément, le champ proche optique s'est rapidement imposé comme un moyen d'étudier localement le FRET. Ainsi, en utilisant la pointe d'un microscope de type SNOM, plusieurs groupes sont parvenus à déclencher le transfert d'énergie de Förster dans des régions localisées de films contenant des couples de chromophores (figure (7b)) [151, 152, 153]. Des films de donneurs et d'accepteurs sont disposés sur une surface. La pointe du SNOM excite localement les donneurs. Ensuite, le transfert d'énergie se fait uniquement vers les accepteurs qui se trouvent à proximité des donneurs excités. Les signaux de fluorescence des donneurs et des accepteurs sont finalement recueillis sous la surface. Remarquons que dans une telle configuration, les couples de chromophores se trouvent dans la cavité formée entre la pointe et la surface, ce qui peut fortement perturber le signal. Le paragraphe (4.5) proposera des simulations numériques de cette configuration expérimentale.

Notons cependant que les difficultés expérimentales liées à l'obtention d'un champ suffisamment localisé à l'extrémité de la pointe ont, jusqu'à présent, limité le nombre de ces études. L'intérêt du concept de pointe tétrahédrique, introduit par U. Fischer, prend ici toute son importance. Rappelons que cette pointe se comporte comme un dipôle orienté le long d'une des ses arêtes (voir le paragraphe (2) du chapitre III). U. Fischer et E. Bortchagovsky ont d'ailleurs récemment montré qu'il est possible d'exciter de petites régions dans une couche de molécules fluorescentes grâce à cette configuration [13]. Pour cela, ils ont profité de la cavité formée entre l'extrémité de la pointe métallisée et une surface recouverte d'une fine couche d'or pour exalter localement l'excitation des molécules. Le comportement dipolaire de cette pointe pourrait aussi servir de modèle pour une étude systématique du FRET. La pointe y jouerait le rôle de donneur et les molécules sur la surface celui d'accepteurs.

La recherche d'une pointe de SNOM présentant un comportement dipolaire a d'ailleurs conduit deux équipes – l'une à l'université du Kansas dirigée par R. Dunn et l'autre dirigée

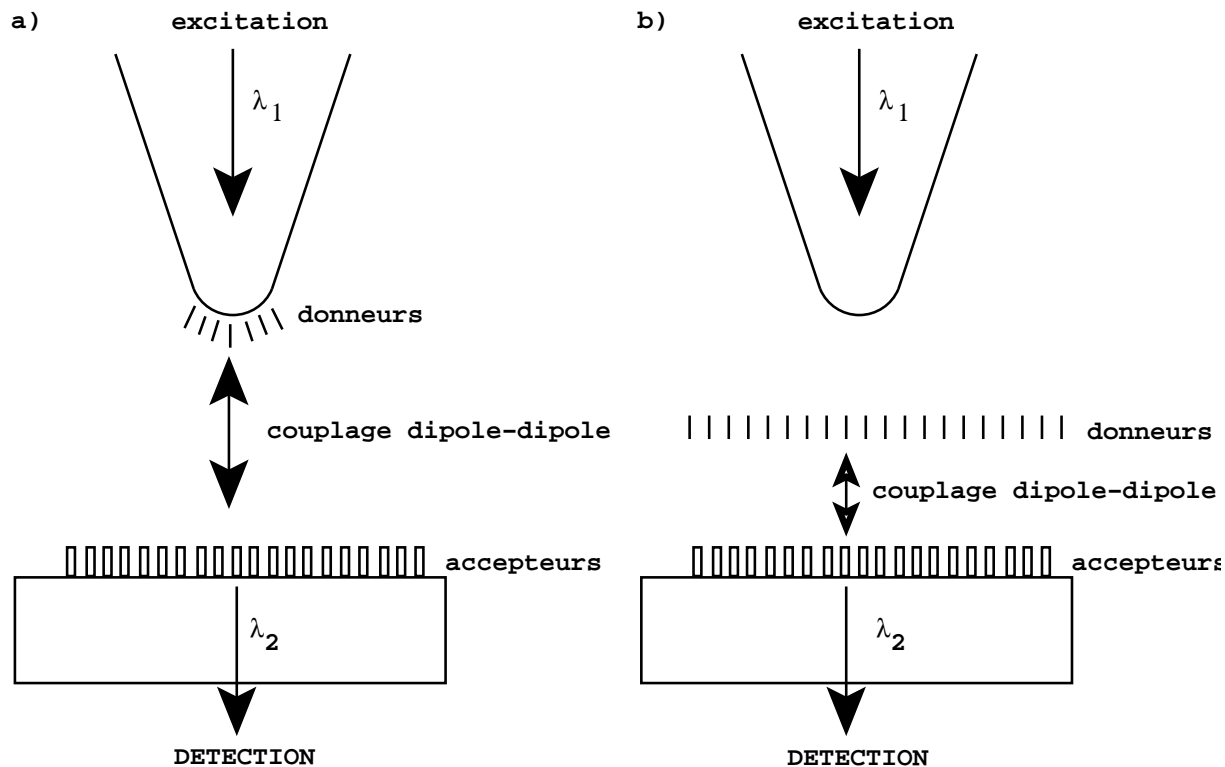


FIG. 7 – a) Principe du SNOM basé sur le FRET. Des molécules “donneurs” sont placées sur une pointe de SNOM. Après excitation des donneurs, il y a transfert d’énergie vers les molécules “accepteurs” placées sur la surface. Le signal de fluorescence des accepteurs est détecté après transmission sous la surface. b) FRET déclenché en champ proche optique. Des films de donneurs et d’accepteurs sont disposés sur une surface transparente. Selon la position de la pointe du SNOM, des régions localisées de donneurs sont excitées. Seuls les donneurs situés dans ces régions conduisent à un transfert d’énergie vers les accepteurs. Le signal de fluorescence est détecté après transmission sous la surface.

par G. Dietler à l’université de Lausanne – à proposer simultanément une configuration de SNOM fonctionnant sur le principe du FRET pour localiser des molécules sur une surface [49, 50, 113, 154, 51]. La configuration réalisée par V. Lethokov *et al*, dans le groupe de G. Dietler, est représentée sur la figure (7a). Un film de donneurs est déposé sur la pointe d’un SNOM. Après excitation des donneurs, seuls les accepteurs situés dans une région proche des donneurs sont excités par transfert résonnant d’énergie. Dans la configuration proposée par R. Dunn *et al*, les accepteurs sont disposés sur la pointe et les donneurs sur la surface. La précision sur la localisation des accepteurs obtenue est de l’ordre de quelques dizaines de nanomètres. L’amélioration de la détection des molécules nécessiterait de réduire le nombre de donneurs sur la pointe.

Signalons, finalement, que l’étude théorique du transfert d’énergie de Förster à l’aide d’un microscope de type SNOM doit, comme d’ailleurs toute modélisation de systèmes à sonde locale, intégrer la perturbation du signal par la jonction pointe–surface. De plus, dans ce cas particulier, l’environnement (la pointe plus la surface) modifie à la fois les durées de vie de fluorescence des chromophores et le couplage dipôle–dipôle entre eux. L’étude que nous présentons ici propose d’établir la forme de ces différents paramètres qui gouvernent le FRET. I. Averbukh *et al*, de l’institut Weizman, en Israël, ont ouvert la voie en utilisant une description

dipolaire de la pointe et des deux chromophores [155]. Nous proposons d'approfondir cette analyse. L'originalité de ce travail réside principalement dans l'utilisation de l'algorithme de résolution de l'équation de Dyson qui permet de traiter des configurations expérimentales complexes. De plus, l'association de ce formalisme avec les équations de Bloch optiques permet d'accéder aux signaux de fluorescence émis par les donneurs et les accepteurs [156, 145].

Signalons, de plus, qu'une analyse similaire couplant l'équation de Schrödinger aux équations de Maxwell a récemment été appliquée au régime excitonique [157]. Dans cette étude, la pointe et les molécules étaient assimilées à des molécules organiques. Au-delà des fortes analogies entre cette méthode et celle que nous présentons, nous insistons sur l'importance de pouvoir traiter l'influence du corps de la pointe de dimensions mésoscopiques. Plus précisément, la partie active de la pointe sera assimilée à un dipôle alors que le corps proprement dit de la pointe sera intégré dans le modèle grâce à la susceptibilité du champ de la géométrie. Cette description dipolaire du rayonnement émergeant de la pointe, bien qu'idéalisée, a déjà démontré son efficacité lors des précédentes études.

4.2 Description du système moléculaire

Nous nous limiterons dans un premier temps à un seul couple de type "donneur-accepteur" (figure (8)). Seuls les états moléculaires contribuant au transfert d'énergie sont représentés et

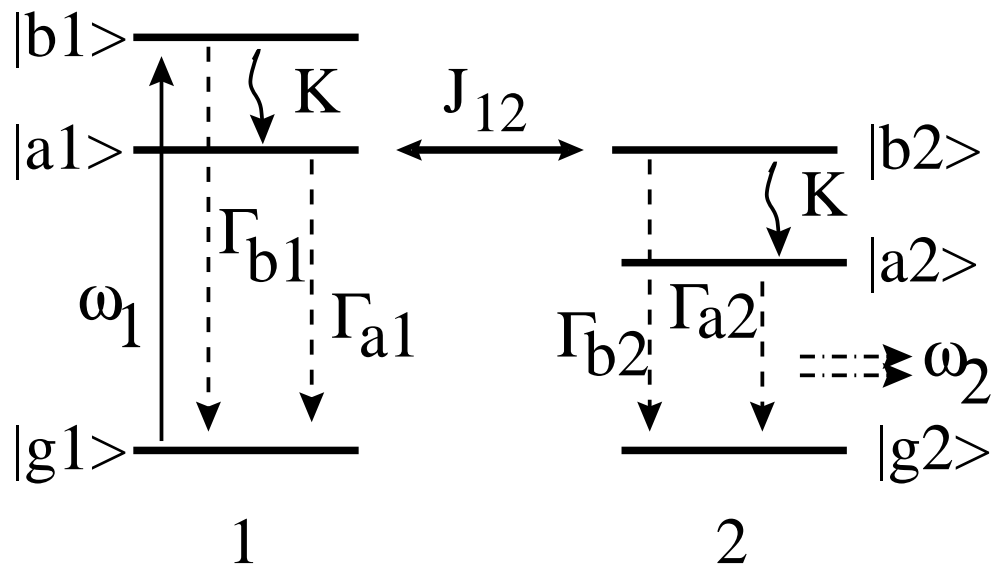


FIG. 8 – Représentation schématique des états moléculaires de la paire constituée d'un donneur (molécule 1) et d'un accepteur (molécule 2). Les deux états $|a_1\rangle$ et $|b_2\rangle$ sont couplés par le couplage dipolaire résonnant J_{12} .

nous ne considérons qu'un seul couplage résonnant entre les deux chromophores. Toutefois, ce formalisme pourrait être généralisé pour tenir compte de l'élargissement des niveaux dans des situations qui nécessiteraient une telle approche.

Prenons l'exemple du couple de chromophores décrit dans l'expérience de la référence [152]. Le champ électrique incident, monochromatique de longueur d'onde $\lambda_L = 2\pi/\omega_L$, excite le donneur au voisinage de la résonance d'absorption ($\lambda_1 = 2\pi/\omega_1 = 380$ nm). Après relaxation vibrationnelle vers le niveau excité $|a_1\rangle$, il se produit un transfert d'énergie vers l'accepteur. Ce

transfert est induit par le couplage dipôle–dipôle entre les deux états de même énergie $|a_1\rangle$ et $|b_2\rangle$ de chaque chromophore. Une relaxation vibrationnelle rapide amène ensuite l’accepteur à l’état $|a_2\rangle$. Finalement, la molécule retourne à son état fondamental par émission d’un photon de fluorescence de longueur d’onde $\lambda_2 = 2\pi/\omega_2 = 500$ nm. Notons que le donneur à l’état $|a_1\rangle$ peut aussi retourner à son état fondamental $|g_1\rangle$ par émission d’un photon de fluorescence à la longueur d’onde $\lambda_0 = 2\pi/\omega_0 = 425$ nm, avec le taux de fluorescence Γ_{a_1} .

Nous avons vu que pour établir les équations de Bloch optiques, il suffit d’additionner les différents couplages agissant sur les molécules et l’hamiltonien décrivant le système moléculaire en absence de couplage (voir la relation (IV.113)). Nous détaillerons ces différents hamiltoniens plus bas. De plus, nous ne considérerons pas les cas où les deux chromophores se trouvent en même temps dans un état excité. Cela signifie que les seuls états du système moléculaire qui seront considérés sont :

$$|g_1g_2\rangle \text{ (état fondamental),} \quad (\text{IV.114})$$

$$|a_1g_2\rangle, |b_1g_2\rangle, \text{ (donneur dans un état excité),} \quad (\text{IV.115})$$

$$|g_1a_2\rangle, |g_1b_2\rangle, \text{ (accepteur dans un état excité).} \quad (\text{IV.116})$$

Par la suite, nous n’écrirons que l’état excité concerné (par exemple, $|a_1g_2\rangle$ sera noté $|a_1\rangle$) et nous noterons $|g\rangle = |g_1g_2\rangle$ l’état fondamental pour éviter toute ambiguïté. Cela nous conduira à écrire un ensemble d’équations de Bloch optiques pour le donneur, un autre ensemble pour l’accepteur et un dernier ensemble couplant les deux (paragraphe (4.3)). Cette approximation qui néglige les états où les deux molécules sont excitées est en accord avec le mécanisme de Förster dans les cas les plus courants. Toutefois, cela ne permet pas de rendre compte du phénomène de fluorescence collective qui apparaît dans certaines conditions. Ce point précis sera rediscuté par la suite.

Hamiltonien moléculaire

En absence de couplage entre les deux chromophores, l’hamiltonien du couple donneur–accepteur s’écrit :

$$H_m = \hbar\omega_{a_1}|a_1\rangle\langle a_1| + \hbar\omega_{b_1}|b_1\rangle\langle b_1| + \hbar\omega_{a_2}|a_2\rangle\langle a_2| + \hbar\omega_{b_2}|b_2\rangle\langle b_2|, \quad (\text{IV.117})$$

où $\hbar\omega_\alpha$ représente l’énergie du niveau α par rapport au niveau fondamental $|g\rangle$ du système moléculaire.

Couplage avec le champ électrique

La paire de chromophores est excitée par le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ dans le champ proche. Nous supposons de nouveau que l’approximation dipolaire convient pour décrire l’interaction des molécules avec ce champ. D’autre part, nous faisons l’hypothèse que seule la transition du niveau $|g\rangle$ vers le niveau excité $|b_1\rangle$ du donneur est couplée avec le champ électrique incident. L’hamiltonien de couplage se réduit alors à

$$W(t) = -\hat{\mu}_{gb_1} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t), \text{ avec} \quad (\text{IV.118})$$

$$\hat{\mu}_{gb_1} = \mu_{b_1} \{|g\rangle\langle b_1| + |b_1\rangle\langle g|\} \quad (\text{IV.119})$$

où μ_{b_1} représente le moment dipolaire de transition entre l’état fondamental $|g_1\rangle$ et l’état excité $|b_1\rangle$ du donneur. Pour simplifier encore l’analyse, nous supposons de plus que le champ

électrique à la position \mathbf{r}_1 du donneur est de la forme

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}_1) \cos(\omega_L t + \Phi), \quad (\text{IV.120})$$

où l'amplitude $\mathbf{E}(\mathbf{r}_1)$ du champ proche d'excitation sera explicitée plus loin. Cette simplification n'enlève rien de la généralité de l'étude qui suit.

Couplages avec l'environnement

Nous considérons ici deux types de couplages. Tout d'abord, le couplage des molécules avec les modes du rayonnement électromagnétique, responsable de la fluorescence. Ce couplage conduit à introduire le superopérateur de Redfield \mathcal{R}^{spont} défini au paragraphe (3.4). Ce superopérateur est obtenu après moyenne sur les états du rayonnement et agit sur l'opérateur densité partiel $\sigma(t)$ décrivant le couple donneur–accepteur. Les composantes non nulles de \mathcal{R}^{spont} sont indiquées sur la figure (8), et sont données par les relations :

$$\mathcal{R}_{b_1 b_1 g g}^{spont} = \Gamma_{b_1}, \quad (\text{IV.121})$$

$$\mathcal{R}_{a_1 a_1 g g}^{spont} = \Gamma_{a_1}, \quad (\text{IV.122})$$

$$(\text{IV.123})$$

avec des relations équivalentes pour l'accepteur. Les composantes de ce superopérateur entre les cohérences vérifient l'équation (IV.101). Par la suite, nous négligerons le décalage en énergie des niveaux moléculaires (i-e. $\Delta_{ab} = 0$ dans la relation (IV.101)), soit :

$$\mathcal{R}_{\alpha\beta\alpha\beta}^{spont} = \gamma_{\alpha\beta} = (\Gamma_\alpha + \Gamma_\beta)/2. \quad (\text{IV.124})$$

De manière similaire, les relaxations vibrationnelles découlent des interactions avec les modes de vibrations de l'environnement et peuvent être décrites par le superopérateur \mathcal{R}^{vib} après moyenne sur les modes de vibration [158]. Nous supposons que les seuls termes non nuls de \mathcal{R}^{vib} couplent les deux niveaux excités d'une même molécule (figure (8)). Pour simplifier, on pose

$$\mathcal{R}_{b_i b_i a_i a_i}^{vib} = -\mathcal{R}_{a_i a_i b_i b_i}^{vib} = K, \quad i = 1, 2. \quad (\text{IV.125})$$

La présence de molécules à proximité du couple donneur–accepteur peut modifier la valeur de la constante vibrationnelle K . Nous ne tiendrons pas compte de cette possible perturbation dans la suite.

Couplage dipôle–dipôle

L'hamiltonien de couplage dipôle–dipôle H_{dd} est responsable du transfert d'énergie entre les deux chromophores. Il couple le niveau $|a_1\rangle$ du donneur (état $|a_1 g_2\rangle$ du couple donneur–accepteur) avec le niveau $|b_2\rangle$ de l'accepteur (état $|g_1 b_2\rangle$ du couple donneur–accepteur). Il peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$H_{dd} = J_{12} |a_1\rangle \langle b_2| + J_{12}^* |b_2\rangle \langle a_1|. \quad (\text{IV.126})$$

Cet hamiltonien est caractérisé par le terme de couplage dipôle–dipôle J_{12} . L'analyse semi-classique proposée par J. Mahanty et B. Ninham permet de spécifier la forme de ce terme [159].

Pour cela, on revient à une description dipolaire de la fluorescence. Le signal de fluorescence est assimilé à l'énergie rayonnée par le dipôle $\mathbf{p}_1(t) = \mathbf{p}_1 e^{-i\omega_0 t}$, où \mathbf{p}_1 est le moment dipolaire de

transition entre les niveaux $|a_1\rangle$ et $|g_1\rangle$ du donneur. Le champ électrique $\mathbf{E}_{don}(\mathbf{r}_2, t)$ engendré par ce dipôle à la position \mathbf{r}_2 de l'accepteur découle directement de la définition de la susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ associée à la géométrie de l'expérience

$$\mathbf{E}_{don}(\mathbf{r}_2, t) = \mathbf{S}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \omega_0) \cdot \mathbf{p}_1 e^{-i\omega_0 t}. \quad (\text{IV.127})$$

D'autre part, l'absorption par l'accepteur peut être vue comme l'interaction du champ électrique $\mathbf{E}_{don}(\mathbf{r}_2, t)$ avec le dipôle $\mathbf{p}_2(t) = \mathbf{p}_2 e^{i\omega_0 t}$, \mathbf{p}_2 étant le moment dipolaire de transition entre les niveaux $|a_2\rangle$ et $|g_2\rangle$ de l'accepteur. Le changement de signe dans l'exponentielle indique qu'il s'agit d'un processus d'absorption et non plus d'émission. Ce couplage est donné par

$$J_{12} = -\mathbf{p}_2(t) \cdot \mathbf{E}_{don}(\mathbf{r}_2, t) = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \omega_0) \cdot \mathbf{p}_1. \quad (\text{IV.128})$$

On aurait pu obtenir ce résultat en considérant le couplage du système moléculaire avec les modes du rayonnement électromagnétique [160]. Nous lui avons préféré cette approche intuitive plus rapide et plus facile d'accès. Le point important qui se dégage de cette analyse est que la perturbation du couplage dipôle-dipôle par l'environnement est facilement intégrée dans l'étude à l'aide du formalisme de la susceptibilité du champ, comme l'ont d'ailleurs montré de nombreuses autres études [160, 156, 145]. L'expression (IV.128) du couplage dipôle-dipôle est ainsi déjà moyennée sur les modes du rayonnement électromagnétique. C'est la raison pour laquelle on peut l'écrire sous une forme similaire à celle du tenseur de Redfield introduit au paragraphe (3.3) (voir par exemple la relation (IV.101)) [145] :

$$J_{12} = \hbar[\Omega_{12} - i\gamma_{12}], \quad (\text{IV.129})$$

où l'on a séparé la *force de couplage* Ω_{12} et le *taux de fluorescence collective* γ_{12} . Ce dernier terme γ_{12} indique que le transfert d'énergie peut être inhibé en présence d'un environnement dissipatif [160]. Ainsi, le caractère non hermitique de l'hamiltonien dipôle-dipôle ne doit pas nous surprendre.

Il reste maintenant à établir l'action de ce couplage sur l'opérateur densité dans les équations de Bloch optiques. On ne peut répondre à cette question que par un traitement électrodynamique complet de l'interaction de la paire de chromophores avec le rayonnement électromagnétique. Il faut ensuite prendre la moyenne sur les modes du rayonnement comme nous l'avons déjà fait dans les sections (2) et (3) de ce chapitre. Cela conduit à distinguer $\hbar\Omega_{12}$ qui correspond à la partie hermitique de l'hamiltonien de couplage et $\hbar\gamma_{12}$ qui est un terme de relaxation similaire à l'élément de matrice du superopérateur de Redfield introduit pour décrire la relaxation (cf. équation (IV.101)) [156, 145]. Ce dernier terme correspond à un mode de relaxation collective de la paire donneur-accepteur. La prise en compte de la relaxation collective complique considérablement les équations de Bloch optiques [156]. Nous nous placerons donc dans le cas où ce terme est négligeable. Dans ce cas, l'hamiltonien de couplage dipôle-dipôle s'écrit

$$H_{dd} = \hbar\Omega_{12}\{|a_1\rangle\langle b_2| + |b_2\rangle\langle a_1|\}. \quad (\text{IV.130})$$

Cet hamiltonien intervient dans les équations de Bloch optiques comme un hamiltonien hermitique (relation (IV.131)).

4.3 Equations de Bloch optiques associées au système de deux chromophores

Equations d'évolution

Nous pouvons maintenant écrire les équations de Bloch optiques pour l'opérateur densité $\sigma(t)$ décrivant la paire de chromophores. Nous faisons l'approximation des vitesses de varia-

tions indépendantes. Les couplages que nous avons décrits dans le paragraphe précédent interviennent dans l'équation de Liouville indépendamment les uns des autres, soit (cf. la relation (IV.113)) :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\sigma(t) &= \frac{1}{i\hbar}[H_m, \sigma(t)] + \\ &\frac{1}{i\hbar}[W(t), \sigma(t)] + \frac{1}{i\hbar}[H_{dd}(t), \sigma(t)] + \mathcal{R}^{spont}\sigma(t) + \mathcal{R}^{vib}\sigma(t). \end{aligned} \quad (IV.131)$$

Cette expression se scinde en trois groupes d'équations de Bloch optiques. L'un pour le donneur et l'autre pour l'accepteur et le dernier couplant les deux précédents. Finalement, on fait l'approximation du référentiel tournant (voir par exemple l'annexe C et la référence [134]). On note Ω la pulsation de Rabi, et $\delta\omega$ le décalage entre la fréquence du laser et la fréquence d'absorption du donneur

$$\Omega = \frac{\mu_{b_1} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_m)}{\hbar} \quad (IV.132)$$

$$\delta\omega = \omega_L - \omega_1. \quad (IV.133)$$

Cela conduit aux jeux d'équations de Bloch optiques suivantes.

Equations de Bloch optiques du donneur

Les équations de Bloch optiques qui n'impliquent que le donneur s'écrivent

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\sigma_{b_1b_1}(t) &= -(K + \Gamma_{b_1})\sigma_{b_1b_1}(t) + i\frac{\Omega}{2}[\sigma_{b_1g}(t) - \sigma_{gb_1}(t)], \\ \frac{d}{dt}\sigma_{b_1g}(t) &= (i\delta\omega - \gamma_{b_1g})\sigma_{b_1g}(t) - i\frac{\Omega}{2}[\sigma_{gg}(t) - \sigma_{b_1b_1}(t)], \\ \frac{d}{dt}\sigma_{gb_1}(t) &= -(i\delta\omega + \gamma_{b_1g})\sigma_{gb_1}(t) + i\frac{\Omega}{2}[\sigma_{gg}(t) - \sigma_{b_1b_1}(t)]. \end{aligned} \quad (IV.134)$$

Equations de Bloch optiques de l'accepteur

De même, la population du niveau $|a_2\rangle$ de l'accepteur suit l'équation d'évolution

$$\frac{d}{dt}\sigma_{a_2a_2}(t) = K\sigma_{b_2b_2}(t) - \Gamma_{a_2}\sigma_{a_2a_2}(t). \quad (IV.135)$$

Transfert d'énergie

L'interaction dipôle–dipôle couple les équations de Bloch optiques du donneur et de l'accepteur selon [161] :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\sigma_{a_1a_1}(t) &= K\sigma_{b_1b_1}(t) - \Gamma_{a_1}\sigma_{a_1a_1}(t) - i\Omega_{12}[\sigma_{b_2a_1}(t) - \sigma_{a_1b_2}(t)], \\ \frac{d}{dt}\sigma_{b_2b_2}(t) &= -(K + \Gamma_{b_2})\sigma_{b_2b_2}(t) + i\Omega_{12}[\sigma_{b_2a_1}(t) - \sigma_{a_1b_2}(t)], \\ \frac{d}{dt}\sigma_{b_2a_1}(t) &= -\gamma_{b_2a_1}\sigma_{b_2a_1}(t) + i\Omega_{12}[\sigma_{b_2b_2}(t) - \sigma_{a_1a_1}(t)], \\ \frac{d}{dt}\sigma_{a_1b_2}(t) &= -\gamma_{b_2a_1}\sigma_{a_1b_2}(t) - i\Omega_{12}[\sigma_{b_2b_2}(t) - \sigma_{a_1a_1}(t)]. \end{aligned} \quad (IV.136)$$

Rappelons que K représente la constante de relaxation vibrationnelle des niveaux $|b_1\rangle$ et $|b_2\rangle$. Les autres paramètres, Γ_i et γ_{ij} sont respectivement le taux de fluorescence du niveau excité i et le taux de décroissance de la cohérence associée à la transition (i, j) . La relation (IV.124) donne de plus

$$\gamma_{b_2a_1} = (\Gamma_{b_2} + \Gamma_{a_1})/2, \text{ et } \gamma_{b_1g} = \Gamma_{b_1}/2. \quad (\text{IV.137})$$

Signaux de fluorescence

Le nombre de photons émis par unité de temps par le niveau excité $|a_1\rangle$ du donneur vaut $\Gamma_{a_1}\sigma_{a_1a_1}$ [134]. Le signal de fluorescence du donneur est donc proportionnel à $\Gamma_{a_1}\sigma_{a_1a_1}$. De même, le signal de fluorescence de l'accepteur est proportionnel à $\Gamma_{b_2}\sigma_{b_2b_2}$. En tenant compte de la relation de normalisation de l'opérateur densité $\sigma_{gg} + \sigma_{a_1a_1} + \sigma_{b_1b_1} + \sigma_{a_2a_2} + \sigma_{b_2b_2} = 1$, on peut résoudre le système d'équations (IV.134), (IV.135) et (IV.136). Dans la plupart des expériences de déclenchement du FRET à l'aide du champ proche optique, les temps d'illumination sont grands devant les durées caractéristiques de la dynamique moléculaire. Nous supposons donc le régime stationnaire atteint et le système d'équations de Bloch optiques est résolu dans le cas où les dérivées temporelles des éléments de matrice $\sigma_{ij}(t)$ sont nulles. De plus, nous souhaitons écrire les signaux de fluorescence du donneur et de l'accepteur sous une forme qui sépare l'excitation et le transfert d'énergie. Cette écriture nous permettra de généraliser facilement ce résultat à une assemblée de couples donneurs–accepteurs (paragraphe (4.4)). Pour cela, nous devons nous rappeler que, dans le cas d'un mécanisme de type Förster, l'amplitude du couplage dipôle–dipôle $|\Omega_{12}|$ est très faible devant Γ_{a_1} et ce couplage peut donc être traité comme une perturbation. Nous pouvons donc effectuer un développement limité au deuxième ordre en $|\Omega_{12}/\Gamma_{a_1}|$. Sous ces conditions, on obtient :

$$\sigma_{a_1a_1}^{(0)} = \frac{(\alpha - 1)s}{1 + \alpha s}, \quad (\text{IV.138})$$

$$\sigma_{a_1a_1} = \sigma_{a_1a_1}^{(0)} - 2[\sigma_{a_1a_1}^{(0)}]^2 \left[1 + \frac{K}{\Gamma_{a_2}} + \frac{2(K + \Gamma_{b_2})}{K} \left(1 + \frac{1}{s}\right) \right] \frac{\Omega_{12}^2}{(\Gamma_{b_2} + K)\gamma_{b_2a_1}}, \quad (\text{IV.139})$$

$$\sigma_{a_2a_2} = \sigma_{a_1a_1}^{(0)} \frac{2K\Omega_{12}^2}{(K + \Gamma_{b_2})\Gamma_{a_2}\gamma_{b_2a_1}}, \quad (\text{IV.140})$$

où $\sigma_{a_1a_1}^{(0)}$ représente la population du niveau $|a_1\rangle$ du donneur en absence de l'accepteur. Dans ces équations, nous avons introduit le paramètre de saturation s défini par

$$s = \frac{\gamma_{b_1g}}{K + \Gamma_{b_1}} \frac{\Omega^2}{\delta\omega^2 + \gamma_{b_1g}^2}, \text{ avec } \alpha = 1 + K/(2\Gamma_{a_1}). \quad (\text{IV.141})$$

Nous pouvons maintenant déterminer les intensités de fluorescence du donneur et de l'accepteur

$$I_{don}(\omega_0) \propto \Gamma_{a_1}\sigma_{a_1a_1}, \quad (\text{IV.142})$$

$$\frac{I_{don}(\omega_0) - I_{don}^{(0)}}{I_{don}^{(0)}} \propto -\sigma_{a_1a_1}^{(0)} \frac{\Omega_{12}^2}{(\Gamma_{b_2} + K)\gamma_{b_2a_1}} \text{ et}$$

$$I_{acc}(\omega_2) \propto \Gamma_{a_2}\sigma_{a_2a_2} \propto \sigma_{a_1a_1}^{(0)} \frac{2K\Omega_{12}^2}{(K + \Gamma_{b_2})\gamma_{b_2a_1}}. \quad (\text{IV.143})$$

$I_{don}^{(0)}$ est l'intensité de fluorescence du donneur en absence d'accepteur. Ces deux dernières équations montrent explicitement que le couplage dipôle–dipôle implique la diminution du signal de fluorescence du donneur en faveur de l'augmentation du signal de fluorescence de l'accepteur. On retrouve de plus que ce transfert d'énergie dépend de la distance d entre les deux chromophores selon une loi en $\Omega_{12}^2 \propto d^{-6}$ dans le vide.

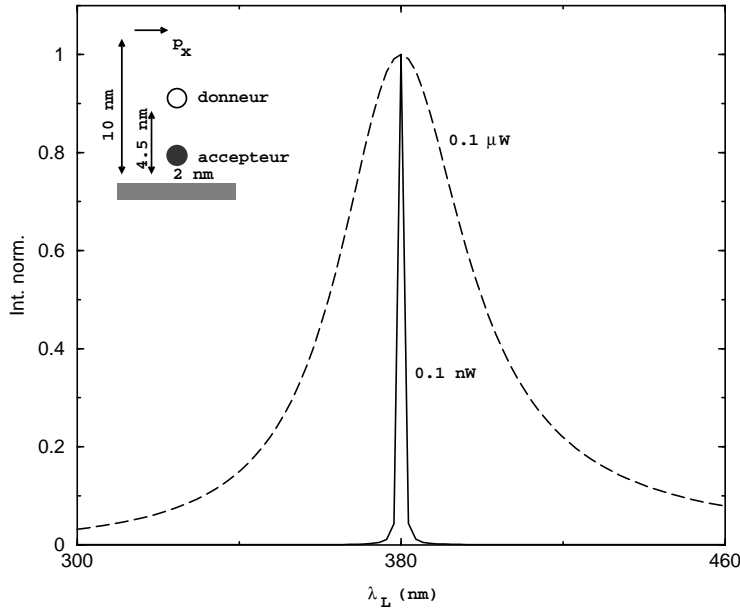


FIG. 9 – Spectre d'excitation $I(\omega_0)$ calculé à partir de l'équation (IV.142) pour deux puissances du faisceau incident. Les positions des molécules fluorescentes et l'orientation du dipôle d'excitation sont indiquées sur la figure. L'intensité maximale est normalisée à l'unité.

Avant de pousser plus avant notre analyse, en généralisant notamment ce modèle à des films de molécules, nous pouvons déjà calculer le spectre d'excitation du couple donneur–accepteur. Il s'agit de l'intensité de fluorescence recueillie en fonction de la longueur d'onde d'excitation. La forme de ce spectre est calculée à partir de la relation (IV.142). On se place dans le cas d'une configuration expérimentale proche de celle décrite à la figure (7b). Une pointe de SNOM est utilisée pour exciter un couple donneur–accepteur déposé sur une surface de verre (figure (9)). Comme dans les études précédentes (voir chapitre III), la pointe du SNOM est modélisée par un dipôle oscillant $\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}_0 \cos(\omega_L t)$. Les différentes comparaisons entre les simulations numériques et les résultats expérimentaux que nous avons menées au paragraphe (3) du chapitre III indiquent que la pointe d'un SNOM se comporte souvent comme un dipôle perpendiculaire à l'axe Z. Nous fixons donc arbitrairement l'orientation du dipôle $\mathbf{p}(t)$ selon l'axe X. La puissance du faisceau incident est donnée par

$$P = \frac{4\omega_L^4 p_0^2}{3c^3} \quad (\text{IV.144})$$

et est fixée à 0.1 nW ou 0.1 μW . Le champ électrique à la position \mathbf{r}_1 du donneur est donné par

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_{m1}) = \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{tip}, \omega_L) \cdot \mathbf{p}_0. \quad (\text{IV.145})$$

D'autre part, les paramètres moléculaires sont les suivants : les moments dipolaires de transitions μ_i sont orientés selon l'axe X, et leurs amplitudes sont telles que les forces d'oscillateur $f_i = 2m\omega_i |\mu_i|^2 / e^2 \hbar = 0.1$ (e et m désignent respectivement la charge et la masse de l'électron). Enfin, les taux de fluorescence dans le vide sont tous identiques $\Gamma_i^0 = 10^{12} \text{s}^{-1}$ et la constante de vibration vaut $K = 10^{15} \text{s}^{-1}$.

4.4 Extension à une assemblée de couples donneurs–accepteurs

La plupart des expériences mettent en jeu un grand nombre de molécules, souvent sous forme de films de Langmuir–Blodgett de donneurs et d’accepteurs (figure (7b)). Par conséquent, il est nécessaire de généraliser les relations (IV.142) et (IV.143) à une assemblée de couples donneurs–accepteurs. Pour cela, nous allons tout d’abord généraliser le formalisme du paragraphe précédent à plusieurs accepteurs en présence d’un unique donneur. Nous prolongerons ensuite le raisonnement pour décrire une assemblée de donneurs en présence d’une assemblée d’accepteurs.

Considérons donc un donneur mis en présence de N_{acc} accepteurs identiques. Nous pourrions écrire les équations de Bloch optiques pour le donneur couplé aux N_{acc} accepteurs et résoudre ensuite ce système. Nous préférons généraliser directement les relations (IV.139) et (IV.140) obtenues pour une paire donneur–accepteur. Cela nous conduira à établir une forme générale des signaux de fluorescence, directement utilisable pour une simulation numérique. Pour ce faire, il faut se souvenir que les N_{acc} couplages dipôle–dipôle sont tous très faibles et peuvent donc être traités comme des perturbations. Les équations (IV.139) et (IV.140) des populations se généralisent alors en écrivant

$$\sigma_{a_1 a_1} = \sigma_{a_1 a_1}^{(0)} \quad (IV.146)$$

$$-2[\sigma_{a_1 a_1}^{(0)}]^2 \sum_{m_2=1}^{N_{acc}} \left[1 + \frac{K}{\Gamma_{a_2}} + \frac{2(K + \Gamma_{b_2})}{K} \left(1 + \frac{1}{s} \right) \right] \frac{\Omega_{1,m_2}^2}{(\Gamma_{b_2} + K)\gamma_{b_2 a_1}}, \text{ et}$$

$$\sigma_{a_2 a_2}(m_2) = \sigma_{a_1 a_1}^{(0)} \frac{2K\Omega_{1,m_2}^2}{(K + \Gamma_{b_2})\Gamma_{a_2}\gamma_{b_2 a_1}}, \quad m_2 = 1, N_{acc}, \quad (IV.147)$$

où Ω_{1,m_2} représente la constante de couplage dipôle–dipôle entre le donneur et le $m_2^{ième}$ accepteur. Finalement, en présence de N_{don} donneurs, les signaux de fluorescence des molécules sont incohérents et leurs intensités s’additionnent pour donner

$$I(\omega_0, \mathbf{r}_{tip}) \propto \Gamma_{a_1} \sum_{m_1=1}^{N_{don}} \sigma_{m_1} \\ -2\sigma_{m_1}^2 \left[1 + \frac{K}{\Gamma_{a_2}} + \frac{2(K + \Gamma_{b_2})}{K} \left(1 + \frac{1}{s(\mathbf{r}_{tip}, m_1)} \right) \right] \frac{J(m_1)}{(\Gamma_{b_2} + K)\gamma_{b_2 a_1}}, \text{ et} \\ I(\omega_2, \mathbf{r}_{tip}) \propto \sum_{m_1}^{N_{don}} \sigma_{m_1} \frac{2KJ(m_1)}{(K + \Gamma_{b_2})\gamma_{b_2 a_1}}, \text{ avec} \quad (IV.148)$$

$$\sigma_{m_1} = \frac{(\alpha - 1)s(\mathbf{r}_{tip}, m_1)}{1 + \alpha s(\mathbf{r}_{tip}, m_1)}, \text{ et } J(m_1) = \sum_{m_2=1}^{N_{acc}} \Omega_{m_1, m_2}^2, \quad m_1 = 1, N_{don}.$$

Le paramètre Ω_{m_1, m_2} décrit la constante de couplage entre le donneur m_1 et l’accepteur m_2 . Nous avons fait apparaître explicitement dans ces équations la dépendance des signaux en fonction de la position \mathbf{r}_{tip} de la pointe du SNOM utilisée pour exciter les donneurs ainsi que la dépendance avec les positions des donneurs (figure (7b)). En particulier, les paramètres de saturation deviennent ici

$$s(\mathbf{r}_{tip}, m_1) = \frac{\gamma_{b_1 g}}{K + \Gamma_{b_1}} \frac{\Omega^2(\mathbf{r}_{tip}, m_1)}{\delta\omega^2 + \gamma_{b_1 g}^2}, \quad (IV.149)$$

avec les pulsations de Rabi

$$\Omega(\mathbf{r}_{tip}, m_1) = -\frac{\mu_b \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_{m_1})}{\hbar}. \quad (IV.150)$$

Et $\mathbf{E}(\mathbf{r}_{m1})$ est le champ électrique engendré en \mathbf{r}_{m1} par la pointe du SNOM dont le comportement a été supposé dipolaire, soit :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_{m1}) = \mathbf{S}(\mathbf{r}_{m1}, \mathbf{r}_{tip}, \omega_L) \cdot \mathbf{p}_0, \quad (\text{IV.151})$$

où $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est la susceptibilité du champ associée à la géométrie de l'expérience.

4.5 Simulations numériques

Description de l'expérience

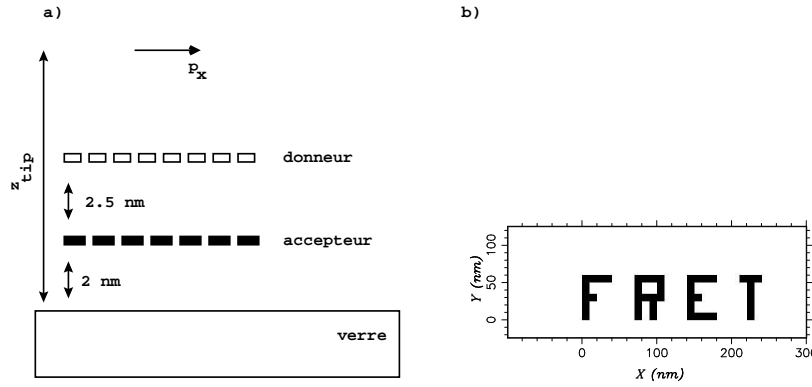


FIG. 10 – a) Dispositif expérimental : une source de lumière dipolaire excite les donneurs, eux-mêmes couplés aux accepteurs. Les signaux de fluorescence des chromophores sont détectés sous la surface aux longueurs d'ondes λ_0 et λ_2 . Les molécules de donneurs et d'accepteurs sont placées sur les noeuds de deux réseaux carrés de mailles 2 nm et 1 nm respectivement. b) Vue de dessus des régions occupées par les accepteurs.

Dans les sections (4.3) et (4.4) nous avons mis en place un formalisme capable de décrire le transfert d'énergie de type Förster déclenché par la pointe d'un SNOM. Nous verrons par la suite comment tenir compte de l'influence de l'environnement sur le transfert d'énergie. Mais auparavant, nous allons appliquer ce formalisme à un cas plus simple, en étroite relation avec des expériences réalisées en champ proche. Pour cela, nous nous plaçons dans les conditions particulières suivantes (figure (10)).

- (i) La partie active de la pointe est modélisée par une source dipolaire ponctuelle orientée selon l'axe X.
- (ii) Les molécules sont disposées en couches superposées sur une surface transparente de verre. Les couplages dipôle-dipôle doivent donc inclure la présence de cette surface. Nous sommes familiers du formalisme de la susceptibilité du champ et nous pouvons écrire le couplage dipôle-dipôle donné par la relation (IV.128)

$$J_{12} = -\mathbf{p}_2 \cdot [\mathbf{T}_3(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) + \mathbf{S}_s(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \omega_0)] \cdot \mathbf{p}_1. \quad (\text{IV.152})$$

Nous avons utilisé l'expression non-retardée de la susceptibilité du champ, valable ici puisque les couples de chromophores se trouvent à de faibles distances les uns des autres. Les tenseurs $\mathbf{T}_3(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ et $\mathbf{S}_s(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \omega_0)$ sont donnés en annexe A.

- (iii) Les paramètres moléculaires sont pris dans le vide, sans tenir compte des éventuelles modifications liées à la présence de la pointe. Cette approximation est justifiée pour des pointes non-dissipatives. La section (4.6) traite le cas d'une pointe métallisée.

Les simulations numériques qui suivent ont pour objectif l’analyse d’une “expérience type” schématisée sur la figure (10). Cette expérience a été réalisée par A. Kirsch *et al* à l’institut Max Planck de Göttingen [153]. Deux films de Langmuir–Blodgett, l’un constitué d’une solution de donneurs et l’autre d’une solution d’accepteurs sont disposés sur une surface de verre. On utilise la pointe d’un SNOM pour exciter localement les donneurs à la fréquence de résonance ($\lambda_L = 380$ nm) avec une puissance de 0.1 nW. Les accepteurs sont disposés de façon à former l’acronyme **FRET** (figure (10b)) avec des dimensions de quelques dizaines de nanomètres. Un tel motif peut être obtenu, par exemple, en détruisant les accepteurs dans certaines régions à l’aide d’un laser de forte intensité [153, 114]. Une couche d’une solution de donneurs moins concentrée est ensuite déposée au-dessus des accepteurs. Pour les simulations numériques, nous avons placé les donneurs tous les 2 nm, et les accepteurs tous les 1 nm, en accord avec certaines données relevées dans la littérature [152, 153].

Images de fluorescence

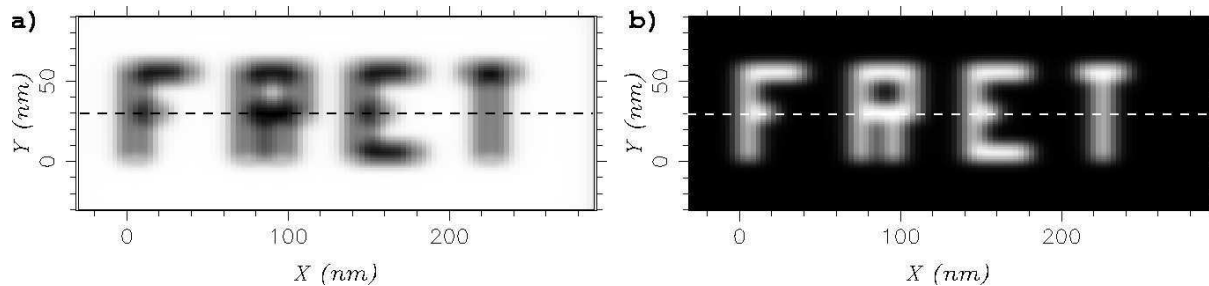


FIG. 11 – Simulation des cartes de l’intensité de fluorescence aux longueurs d’ondes d’émission des donneurs (a, $\lambda_0 = 425$ nm), et des accepteurs (b, $\lambda_2 = 500$ nm). La source dipolaire balaye l’échantillon de la figure (10b) 10 nm au-dessus de la surface.

La figure (11) reproduit les deux images de fluorescence calculées aux longueurs d’onde d’émission des donneurs et des accepteurs à l’aide des équations (IV.148). La première carte (11a) représente les variations du signal de fluorescence des donneurs lorsque la pointe du SNOM balaye l’échantillon 5.5 nm au-dessus des donneurs. Les régions foncées révèlent la décroissance de la fluorescence des donneurs dans les zones à forte concentration d’accepteurs, d’où la bonne relation entre l’image de fluorescence et la disposition des accepteurs. Cette décroissance de fluorescence découle directement du couplage dipôle–dipôle entre les deux types de chromophores et dépend fortement de leur distance de séparation. On retrouve la même forme sur le signal de fluorescence des accepteurs. Cette fois, le mot **FRET** apparaît en contraste brillant aux endroits où se trouvent les accepteurs. Ces images démontrent la possibilité d’étudier le mécanisme du transfert d’énergie de type FRET à l’échelle du nanomètre. De plus, ces résultats sont en excellent accord avec les premières expériences réalisées dans ce domaine. En particulier, les courbes présentées sur la figure (12) reproduisent les données expérimentales obtenues par A. Kirsch *et al* (cf. la figure (1) de la référence [153]).

4.6 Perturbation de la fluorescence par l’environnement

Dans un modèle réaliste de SNOM, nous devons tenir compte de la présence du corps de la pointe qui sert à illuminer l’échantillon, en particulier si celle-ci est capable d’absorber la

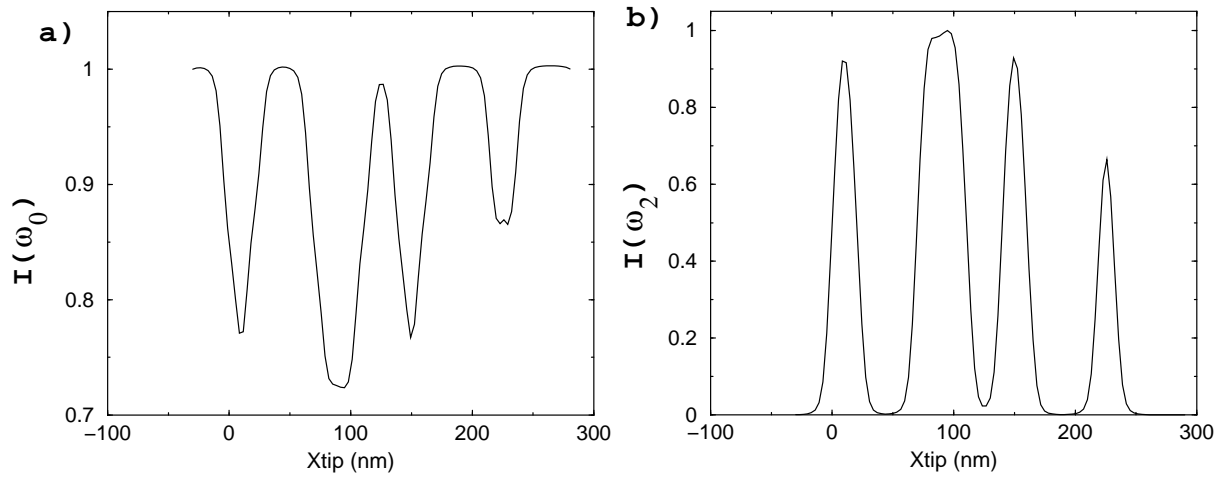


FIG. 12 – Coupe selon l'axe indiqué sur la figure (11) des intensités de fluorescence. a) Fluorescence des donneurs $I(\omega_0)$. b) fluorescence des accepteurs $I(\omega_2)$. Les intensités maximales sont normalisées à l'unité.

lumière émise par le couple donneur–accepteur. Par exemple, le groupe de O. Marti à Ulm, utilise couramment des pointes diélectriques recouvertes d'une fine couche de métal pour réaliser ses expériences de FRET déclenchées en champ proche optique [152]. Dans ce cas, le modèle dipolaire reste valable pour décrire la forme du champ électrique d'excitation mais il faut tenir compte aussi des modifications du transfert d'énergie en présence du corps métallique de la pointe.

Comme exemple d'application, nous nous limiterons à un unique couple donneur–accepteur placé dans une jonction pointe–surface (figure (13)). La pointe, de forme pyramidale, est constituée de silice recouverte d'une fine couche de 15 nm d'aluminium. Cette géométrie reproduit assez fidèlement la sonde optique utilisée dans la référence [152]. Le donneur est excité dans le champ proche et les signaux de fluorescence sont mesurés après transmission sous la surface.

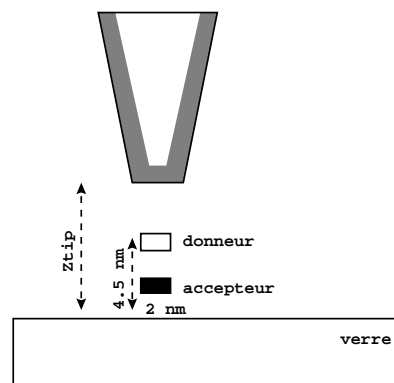


FIG. 13 – Description schématique d'un montage expérimental. Le donneur est excité dans le champ proche à l'aide d'une pointe de SNOM. Les signaux de fluorescence du donneur et de l'accepteur sont détectés sous la surface. Le corps de la pointe est une pyramide de silice de 100 nm de haut recouverte de 15 nm d'aluminium.

Calcul du tenseur susceptibilité du champ associée à la jonction pointe–surface

Le calcul de la susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ associée à cette nouvelle géométrie pointe–surface peut être effectué en suivant la procédure décrite précédemment (voir paragraphe (4) du chapitre II). En effet, puisque ce tenseur établit le lien entre le champ rayonné en \mathbf{r} et un dipôle oscillant placé en \mathbf{r}' , il peut être obtenu en résolvant les équations de Maxwell à partir de la méthode décrite au chapitre II. Remarquons que la présence de deux matériaux pour décrire la pointe n'introduit pas de difficulté supplémentaire dans la résolution numérique du problème. Finalement, il faut faire attention à calculer ce tenseur pour les différentes fréquences en jeu dans cette étude :

(i) ω_L : calcul du champ électrique.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_1) = \mathbf{S}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{tip}, \omega_L) \cdot \mathbf{p}_0. \quad (\text{IV.153})$$

(ii) ω_1 : calcul du taux de fluorescence Γ_{b_1} .

(iii) ω_0 : calcul du couplage dipôle-dipôle J_{12} entre les différents chromophores, calcul des taux de fluorescence Γ_{a_1} et Γ_{b_2} .

(iv) ω_2 : calcul du taux de fluorescence Γ_{a_2} .

Cela signifie qu'il faut résoudre quatre fois l'équation de Dyson ce qui peut s'avérer particulièrement coûteux en temps de calcul lorsque l'on traite des géométries complexes. On réduit à trois les fréquences auxquelles il faut déterminer la susceptibilité du champ de la jonction pointe–surface en considérant un champ d'excitation à la fréquence de résonance des donneurs ($\lambda_L = \lambda_1$). Dans cette étude préliminaire, nous nous sommes limités à une utilisation de l'expression non–retardée de la susceptibilité du champ.

Simulations numériques

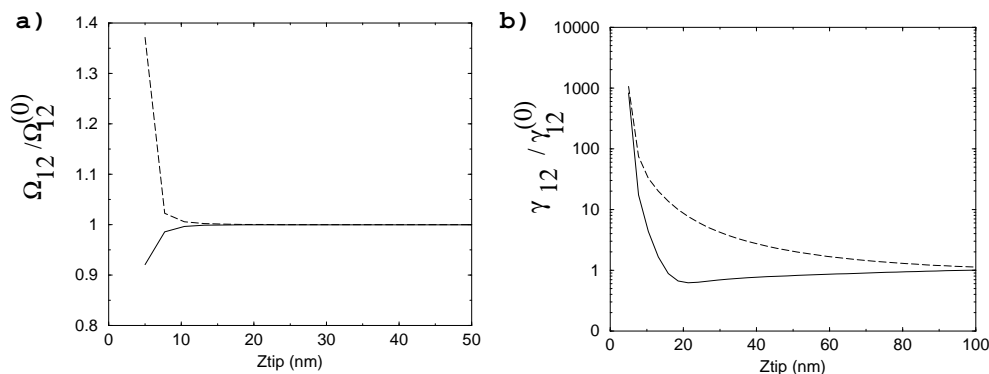


FIG. 14 – Variations du couplage dipôle–dipôle lorsque la pointe est approchée du couple donneur–accepteur. a) Force du couplage et b) taux de fluorescence collective (échelle logarithmique). Les variations sont calculées pour les moments de transition \mathbf{p}_1 et \mathbf{p}_2 orientés selon l'axe X (lignes continues) ou selon l'axe Z (lignes en pointillés). Ces deux paramètres sont normalisés par leur valeur en absence de la pointe ($\gamma_{12}^0 / \Omega_{12}^0 \approx 10^{-5}$). γ_{12}^0 est obtenu en utilisant la forme retardée du tenseur du vide $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ à la place de $\mathbf{T}_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ dans l'expression (IV.152) du couplage dipôle–dipôle.

L'expérience réalisée par O. Marti *et al* est faite à hauteur constante à des distances encore trop grandes pour perturber notablement le transfert d'énergie. Nous montrons ici la variation des différents paramètres qui gouvernent le transfert d'énergie dans une expérience fictive où on

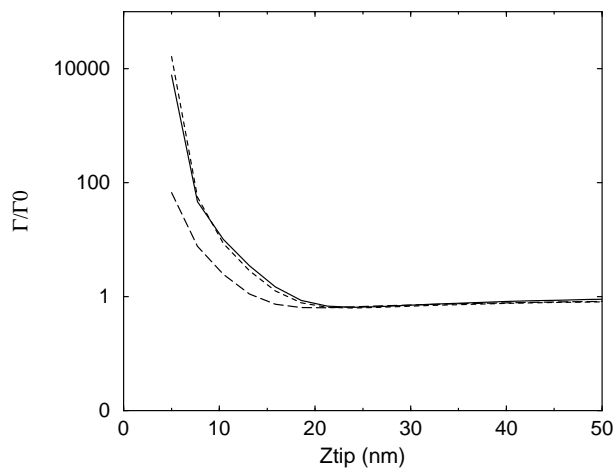


FIG. 15 – Taux de fluorescence (échelle logarithmique). Γ_{a_1} (ligne continue), Γ_{b_1} (ligne discontinue) et Γ_{b_2} (ligne en pointillés). Variations calculées en fonction de la distance pointe–surface et normalisées par leur valeur en absence de pointe. Les moments de transitions dipolaires sont tous orientés selon l’axe X .

approche la pointe de la surface (figures (14) et (15)). Ce type de simulation devient indispensable si on s’intéresse aux limites de résolution de cette configuration. On note que les taux de fluorescence Γ_{a_1} et Γ_{b_1} du donneur augmentent considérablement en présence de la pointe (figure (15)). Par contre le taux de fluorescence Γ_{b_2} de l’accepteur est moins sensible à la présence de la pointe car celle-ci ne peut s’approcher suffisamment de cette molécule.

Nous montrons aussi la modification du taux de fluorescence collective γ_{12} en présence de la pointe dissipative, bien que celui-ci ne soit pas pris en compte dans la modélisation du FRET que nous avons présentée. On constate que ce taux augmente aussi fortement en présence de la pointe mais reste petit devant Ω_{12} (figure (14)). Enfin, la force du couplage dipôle–dipôle augmente ou diminue en présence de la pointe selon l’orientation des molécules. Ces perturbations peuvent conduire à de fortes modifications des signaux de fluorescence comme l’ont observé P. Andrew et W.L. Barnes dans une situation analogue. Il s’agissait d’observer le FRET entre deux couches de chromophores placés dans une cavité formée par deux miroirs d’argent [147].

5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d’exposer puis d’appliquer un nouveau formalisme pour l’étude des phénomènes de fluorescence déclenchés en champ proche optique. Ce formalisme repose principalement sur l’utilisation de la susceptibilité du champ pour introduire dans les équations de Bloch optiques les perturbations liées à l’environnement.

La section (4) qui traite du transfert d’énergie résonnant entre deux molécules fluorescentes ouvre de larges perspectives pour l’utilisation des équations de Bloch optiques couplées avec le formalisme de la susceptibilité du champ. En effet, le phénomène de FRET qui y est décrit ne peut pas être traité de manière satisfaisante avec le modèle dipolaire de la fluorescence utilisé dans la première partie de ce travail de thèse (chapitres II et III). Des comparaisons avec des résultats expérimentaux constituent une première validation de ce formalisme et nous encourage dans son utilisation pour l’étude de phénomènes nouveaux. En particulier il serait souhaitable de prolonger ce formalisme pour faire une étude dynamique des transferts d’énergies à l’échelle

moléculaire [162]. Ainsi, cette première approche devra être améliorée en faisant apparaître le couplage dipôle–dipôle à partir de l’étude de l’interaction de la paire de chromophores couplée avec les fluctuations du rayonnement électromagnétique. Cela permettrait d’écrire une forme plus générale des équations de Bloch optiques et de traiter le cas de forts couplages associés avec le FRET (modèle excitonique). On pourra s’inspirer des études théoriques réalisées par S. John de l’université de Toronto portant sur le transfert d’énergie par couplage dipôle–dipôle entre des atomes placés dans un cristal photonique [163].

Enfin, une prochaine étape serait d’appliquer ce formalisme à l’étude de phénomènes photophysiques purement quantiques tels que la statistique de photons émis dans des géométries particulières. Cela pourrait conduire à établir de nouveaux dispositifs optiques dont l’élément actif serait une unique molécule. Pour une revue générale des attentes et des réalisations autour des propriétés spectroscopiques des molécules uniques, on peut se rapporter à l’article de revue de M. Orrit *et al* [44] ou de W.E. Moerner [164].

Troisième partie

VERS L'ADRESSAGE OPTIQUE DE MOLÉCULES UNIQUES

ADRESSAGE OPTIQUE DE MOLÉCULES UNIQUES EN GÉOMÉTRIE COPLANAIRE

1 Introduction

Dans les trois premiers chapitres, nous avons développé les outils mathématiques et numériques destinés à analyser plusieurs phénomènes photophysiques à l'échelle de la molécule. La première partie (chapitres II et III) démontrait l'intérêt des microscopes à sonde moléculaire pour caractériser les grandeurs électromagnétiques qui gouvernent la fluorescence d'une molécule au sein d'un environnement de géométrie arbitraire. Nous avons ainsi établi que la configuration en mode détection (PSTM, paragraphe (2) du chapitre III) donne une lecture du champ électrique dans la zone de champ proche. De plus, la configuration en mode illumination (SNOM, paragraphe (3) du chapitre III) permet de cartographier la LDOS au sein de la géométrie. Ces deux grandeurs peuvent ensuite être introduites dans les équations de Bloch optiques (chapitre IV). Ces équations permettent de décrire la dynamique d'un système moléculaire excité par le champ proche optique.

Ces techniques numériques bien rodées peuvent être mises à profit pour concevoir d'autres configurations capables d'effectuer des fonctions en géométrie coplanaire. En effet, on peut imaginer d'utiliser les propriétés de confinement du champ proche optique pour adresser sélectivement une unique molécule [41, 18]. L'étape suivante consisterait à faire de l'ingénierie moléculaire. La molécule serait l'élément actif d'un dispositif optique dont la fonction dépendrait de la molécule utilisée. Nous rentrons alors dans le domaine très prometteur de l'électronique moléculaire [10]. Dans notre cas précis, par rapport au transfert d'électrons, l'optique peut être avantageuse au niveau des temps caractéristiques des dispositifs. Quelques expériences tentent d'ailleurs de démontrer la faisabilité de l'adressage optique de molécules uniques à l'aide du microscope de type SNOM [5, 39, 13], ou en utilisant une configuration de type PSTM [14, 15].

Dans le présent chapitre, nous étudierons la faisabilité de l'adressage optique d'une molécule fluorescente en géométrie coplanaire à partir d'ondes évanescentes. Cette étude se démarque des configurations verticales habituellement utilisées dans les dispositifs à sonde locale. Cette configuration permettrait de réduire la dimension du dispositif actif. Cet objectif soulève deux défis. Le premier est de guider puis de concentrer la lumière dans de très petits volumes. Le second est de coupler une molécule unique avec le dispositif d'adressage. Les perspectives sont nombreuses. Ainsi, on peut imaginer ensuite différentes fonctionnalités selon le type de molécule choisie.

Au cours de ce chapitre, nous montrerons d'abord comment guider et concentrer la lumière sur des échelles voisines voire inférieures à la longueur d'onde utilisée. Cette partie du travail a été menée en étroite collaboration avec le groupe d'optique sub-micronique du LPUB de Dijon. La seconde partie, plus prospective, présentera quelques voies possibles pour l'étude d'un dispositif complet intégrant une molécule au système de guidage.

2 Guidage optique sub-longueur d'onde

Avant d'analyser en détail quelques dispositifs particuliers capables de guider la lumière avec une section transversale inférieure à la longueur d'onde utilisée, il est utile de rappeler quelques unes des possibilités qui ont actuellement la faveur de la communauté scientifique.

Cristaux photoniques

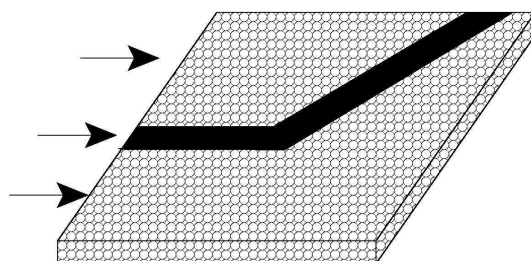


FIG. 1 – *Cristal photonique. La lumière est contrainte de suivre la partie du matériau où la périodicité optique n'est pas respectée.*

A tout seigneur, tout honneur, les cristaux photoniques occupent une place considérable dans la littérature. Ce concept, introduit par E. Yablonovitch en 1987, est l'analogue optique des structures de bandes électroniques dans les matériaux ordonnés solides. Il repose sur la structuration périodique de l'indice optique d'un matériau pour former une bande interdite en longueur d'onde [165]. Il suffit ensuite de créer un défaut dans une telle structure pour obliger la lumière à suivre la seule voie possible (figure (1)). Nous reviendrons un peu plus en détail sur ce type de structures au paragraphe (2.3).

Plasmonique (plasmon de surface et de fil)

Le guidage par cristal photonique présente de nombreuses difficultés techniques (fabrication 3D, conservation de la périodicité, choix du matériau à haut indice, contrôle de la gravure, ...) [166, 167]. Ces aspects peuvent, dans l'avenir, limiter leurs applications dans le domaine du guidage optique miniaturisé. Il est alors utile de travailler sur d'autres concepts. Une idée, actuellement très prometteuse, est l'utilisation des modes de plasmon-polariton de surface le long de fils métalliques de section sub-longueur d'onde. Le mode de plasmon est un mode d'excitation collective des électrons libres du métal. Par sa nature, il engendre des ondes électromagnétiques de faibles extensions spatiales (quelques dizaines de nanomètres). Le plasmon de surface se propage à l'interface entre le film métallique et la surface diélectrique qui le supporte. Un tel mode ne peut être excité que par une onde évanescente d'où l'intérêt de la microscopie en champ proche optique pour son analyse [168, 169, 170]. L'onde plasmon peut se propager sur plusieurs dizaines de micromètres le long d'un film métallique de quelques dizaines de

nanomètres d'épaisseur. De très nombreux groupes s'intéressent à ce type de configuration. C'est le cas par exemple de D. Van Labeke à Besançon en collaboration avec D. Pohl à Zürich [171, 172, 173, 174, 175, 176], de J.-C. Weeber à Dijon [177, 178]. Citons aussi R. Dickson et L. Lyon de l'institut de technologie à Atlanta, qui semblent être parvenus à exciter un mode plasmon sur $5 \mu\text{m}$ le long d'un fil métallique de 20 nm de section [179]. Une autre voie est explorée notamment par J. Krenn à l'université de Graz, en Autriche, en collaboration avec J.-C. Weeber. Il s'agit du couplage de modes plasmons localisés de particules métalliques. Ils ont ainsi pu montrer le fort confinement du champ électrique le long d'une chaîne de particules d'or excitées par une onde plane en réflexion totale interne sous la surface. [180, 181, 182, 183]. Il ne s'agit pas encore d'un transfert d'énergie le long de cette chaîne métallique mais ces premiers résultats laissent présager des applications importantes dans le domaine.

Signalons aussi le phénomène de “*transmission extraordinaire*” découvert par T. Ebbesen *et al* à l'université Pasteur de Strasbourg [184]. Il s'agit d'un transfert d'énergie à travers une surface métallique percée de trous de diamètres sub-longueur d'onde. On observe alors de très fortes intensités transmises, dont l'origine semble liée à l'excitation de modes de plasmons [185]. Récemment, T. Ebbesen *et al* ont montré qu'il est même possible de contrôler la forme du faisceau transmis en gravant des anneaux concentriques autour d'une ouverture sub-longueur d'onde [186].

Guide diélectrique sub-longueur d'onde

Pour certaines applications, les dispositifs à plasmons peuvent présenter des limitations techniques. Par exemple, le problème de la dissipation d'énergie dans le métal qui introduit généralement une extinction du signal après quelques dizaines de micromètres de propagation reste entier. De plus, les systèmes à plasmons peuvent être, selon leur géométrie, assez sélectifs en fréquence. Une autre voie peut alors être explorée pour éviter le problème de la fréquence de coupure. Il s'agit d'utiliser un guide d'onde diélectrique pour lequel les conditions aux limites sont moins draconiennes. En effet, dans le cas d'un guide diélectrique, la fréquence de coupure est imposée par la nécessité d'éviter les pertes latérales. On impose alors pour conditions au vecteur d'onde d'excitation d'être réel à l'intérieur du guide et imaginaire à l'extérieur. On est ainsi assuré d'avoir une onde propagative dans le guide et que celle-ci ne peut rayonner à l'extérieur (pour une présentation claire des guides d'ondes diélectriques, voir *Classical Electrodynamics* de J.D Jackson [72]).

Nous allons explorer dans les pages qui suivent une alternative qui considère l'excitation d'un guide diélectrique par une onde évanescente. Ce dernier type de guide de lumière repose principalement sur la forme du champ électromagnétique d'excitation. Il s'agit en effet de contrôler les pertes non plus par l'optimisation du guide mais en confinant la lumière à l'entrée de celui-ci. L'onde peut “déborder” légèrement, ce qui autorise des dimensions sub-longueur d'onde de la section du guide [86, 87, 187]. Nous allons donc présenter la façon de créer une onde évanescente capable d'exciter un guide de section sub-longueur d'onde (paragraphe (2.1)). Puis nous verrons deux types de guide ; un guide homogène (paragraphe (2.2)) et un guide hétérogène qui permet de filtrer les longueurs d'ondes par une structuration adéquate de l'indice optique (paragraphe (2.3)). Par la suite, nous utiliserons l'acronyme SOW (*Subwavelength Optical Waveguide*) pour désigner les guides de section sub-longueur d'onde.

2.1 Modes d'adressage par onde de lumière évanescente

Onde de surface

La forme la plus simple d'onde évanescente est obtenue par réflexion totale d'une onde plane sous une surface plane (figure (2a)). Les conditions aux limites du champ électromagnétique imposent l'existence d'un champ au-dessus de la surface qui décroît exponentiellement en s'éloignant de la surface.

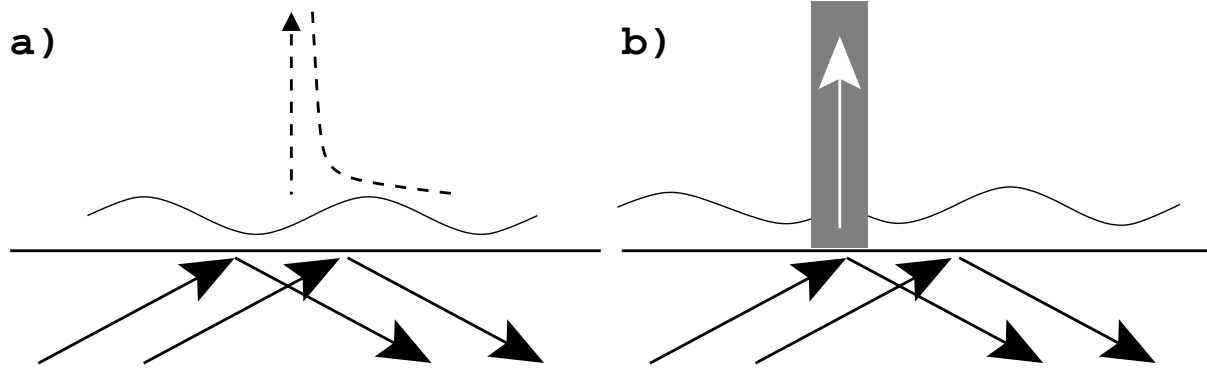


FIG. 2 – a) Onde de surface obtenue par réflexion totale interne. b) Couplage avec un guide d'onde diélectrique.

La forme de l'onde est donnée par les relations (III.4) et (III.5) du chapitre III

$$\mathbf{k} = (n_{surf} \sin \theta, 0, i\eta) k_0, \quad \eta = \sqrt{(n_{surf} \sin \theta)^2 - 1}, \quad (\text{V.1})$$

$$\mathbf{E}_0^{TE}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} T_{TE} \mathbf{E}_0(\mathbf{0}^-) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad T_{TE} = \frac{2n_{surf} \cos \theta}{n_{surf} \cos \theta + i\eta}, \quad (\text{V.2})$$

$$\mathbf{E}_0^{TM}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} i\eta \\ 0 \\ n_{surf} \sin \theta_{in} \end{pmatrix} T_{TM} \mathbf{E}_0(\mathbf{0}^-) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad T_{TM} = \frac{2n_{surf} \cos \theta}{\cos \theta + i n_{surf} \eta}, \quad (\text{V.3})$$

où $\mathbf{E}_0(\mathbf{0}^-)$ est le champ incident juste au-dessous de l'interface et les indices TE et TM indiquent la polarisation du champ électrique.

Cette onde de surface peut exciter un guide d'onde de section inférieure à la longueur d'onde. De façon similaire au cas du PSTM, où une pointe de section sub-longueur d'onde est plongée dans le champ proche, le guide sub-longueur d'onde convertit l'onde évanescente en une onde propagative (figure (2b)). Finalement, l'onde ne peut se propager que le long du guide diélectrique.

Onde évanescente tridimensionnelle

L'onde de surface précédente est fortement délocalisée dans les deux directions parallèles à la surface. Il est souhaitable de créer une onde évanescente dans les trois dimensions. Pour confiner l'onde dans les deux directions supplémentaires, J.-C. Weeber a proposé de confiner un faisceau laser avant de l'utiliser pour illuminer la surface au-dessus de l'angle critique. On obtient ainsi l'onde évanescente tridimensionnelle recherchée. Nous explicitons la forme de

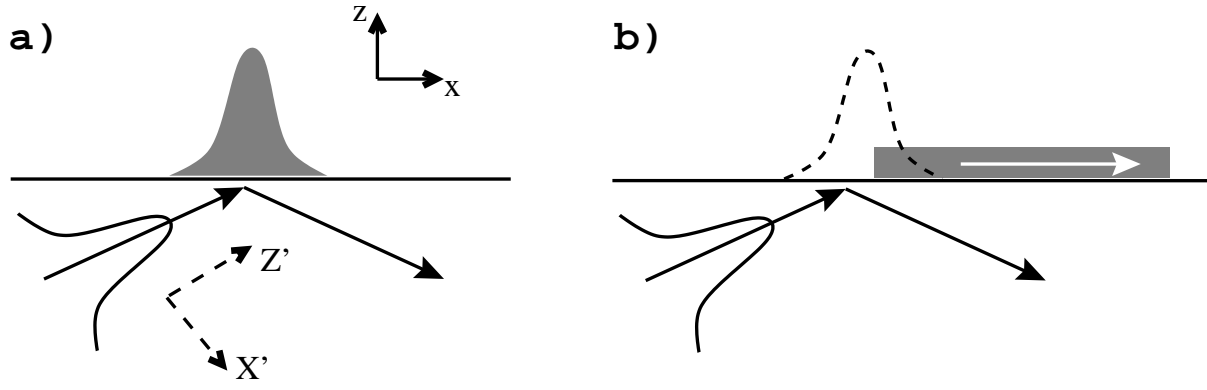


FIG. 3 – Onde évanescente tridimensionnelle obtenue par réflexion totale interne d'un faisceau gaussien sous la surface. b) Couplage avec un guide diélectrique. Le faisceau est focalisé en retrait du guide, l'effet Goos–Hänchen assure ensuite le couplage avec le guide (voir la figure (4)).

cette onde en reprenant brièvement les travaux de D. Van Labeke *et al* [173] et de J.-C. Weeber [188].

Décomposition en ondes planes

Les relations (V.2) et (V.3) explicitent la forme du champ électrique au-dessus d'une surface éclairée par une onde plane. L'onde évanescente tridimensionnelle est obtenue en éclairant la surface par un faisceau convergent. Il est donc naturel de décomposer le faisceau incident en ondes planes. On se place dans le repère (X', Y', Z') où l'axe Z' définit le sens de la propagation (figure (3))

$$\mathbf{E}_0(X', Y', Z', \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} dv \mathbf{A}(u, v) e^{i[uX' + vY' - Y' + wZ']}, \quad (\text{V.4})$$

$$w = (\epsilon_1 k_0^2 - u^2 - v^2)^{1/2}.$$

$k_0 = \omega/c$ est la norme du vecteur d'onde et $\mathbf{A}(u, v)$ définit la forme du faisceau incident. Dans le cas d'un faisceau gaussien, on a :

$$A_0(u, v) = \pi a_0 e^{-a_0^2(u^2 + v^2)/4}, \text{ et} \quad (\text{V.5})$$

$$A_{X'} = \alpha_{X'} A_0(u, v), \quad (\text{V.6})$$

$$A_{Y'} = \alpha_{Y'} A_0(u, v), \quad (\text{V.7})$$

$$A_{Z'} = \frac{-1}{w} (uA_{X'} + vA_{Y'}). \quad (\text{V.8})$$

La composante $A_{Z'}$ est déduite de la relation $\text{div} \mathbf{E}_0 = 0$ et a_0^2 détermine l'aire de focalisation du faisceau incident (rayon de ceinture). Les paramètres $\alpha_{X'}$ et $\alpha_{Y'}$ précisent la polarisation du faisceau gaussien : TE ($(\alpha_{X'}, \alpha_{Y'}) = (0, 1)$) ou TM ($(\alpha_{X'}, \alpha_{Y'}) = (1, 0)$). La notion de polarisation du faisceau gaussien sera précisée au point suivant.

On revient au repère (x,y,z) ((x_0, y_0, z_0) définit le point de focalisation du faisceau incident)

$$\mathbf{E}_0(x, y, z, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} dv \mathbf{A}(u, v) e^{i[k_x(x-x_0) + k_y(y-y_0) + k_{1z}(z-z_0)]}, \text{ avec} \quad (\text{V.9})$$

$$A_x = \alpha_{X'} [\cos\theta - \frac{u}{w} \sin\theta] A_0(u, v) - \alpha_{Y'} \frac{v}{w} \sin\theta A_0(u, v), \quad A_y = \alpha_{Y'} A_0(u, v), \quad (\text{V.10})$$

$$A_z = \frac{-1}{k_{1z}} (k_x A_x + k_y A_y), \text{ et} \quad (\text{V.11})$$

$$k_x = \cos\theta u + \sin\theta w, \quad k_y = v, \quad k_{1z} = (\epsilon_1 k_0^2 - k_x^2 - k_y^2)^{1/2}. \quad (\text{V.12})$$

Pour calculer l'onde transmise, $\mathbf{E}^T(\mathbf{r}, \omega)$ au-dessus de la surface, il suffit d'appliquer les relations (V.2) et (V.3) à chaque onde plane $\mathbf{A}(u, v) e^{i[k_x(x-x_0) + k_y(y-y_0) + k_{1z}(z-z_0)]}$ qui contribue à l'onde incidente.

Onde transmise

$\alpha_{X'}$ et $\alpha_{Y'}$ indiquent la polarisation du faisceau incident. En réalité, cette notion est incorrecte car le faisceau gaussien n'est pas transverse et on ne peut pas définir de polarisation. Toutefois, la forme gaussienne implique que sa composante E_z reste faible. On peut donc définir une polarisation en prenant en compte les composantes transverses uniquement. Finalement, on décompose le faisceau incident en ondes \mathbf{A}_{TE} et \mathbf{A}_{TM} polarisées TE et TM respectivement. On travaille dans le plan (x,y) . La dernière composante du champ électrique sera déduite de la relation $\text{div}\mathbf{A} = 0$, soit

$$\mathbf{A}_{\parallel}(x, y, z, \omega) = [\mathbf{A}_{TE} + \mathbf{A}_{TM}] e^{i[k_x(x-x_0) + k_y(y-y_0) + k_{1z}(z-z_0)]}, \text{ avec} \quad (\text{V.13})$$

$$\mathbf{A}_{TE} = \frac{1}{k_x^2 + k_y^2} (k_y A_x - k_x A_y) [k_y \mathbf{u}_x - k_x \mathbf{u}_y], \text{ et} \quad (\text{V.14})$$

$$\mathbf{A}_{TM} = \frac{1}{k_x^2 + k_y^2} (k_x A_x + k_y A_y) [k_x \mathbf{u}_x + k_y \mathbf{u}_y], \quad (\text{V.15})$$

où \mathbf{u}_x et \mathbf{u}_y sont deux vecteurs unitaires orientés selon les axes X et Y. Pour obtenir cette décomposition, nous avons écrit que \mathbf{A}_{TE} est dans le plan d'incidence et que \mathbf{A}_{TM} est perpendiculaire au plan d'incidence.

Nous pouvons maintenant appliquer les relations (V.2) et (V.3) à chaque onde plane qui contribue au faisceau incident. Les composantes polarisées transmises ainsi obtenues sont ensuite recombinaées pour donner l'onde qui apparaît au-dessus de la surface

$$\mathbf{A}_{\parallel}^T = [\mathbf{A}_{TE}^T + \mathbf{A}_{TM}^T] e^{i[k_x(x-x_0) + k_y(y-y_0) + k_{3z}(z-z_0)]}, \text{ avec} \quad (\text{V.16})$$

$$k_{3z} = (k_0^2 - k_x^2 - k_y^2)^{1/2}, \text{ et} \quad (\text{V.17})$$

$$\mathbf{A}_{TE}^T = T_{TE} \mathbf{A}_{TE}, \text{ et } \mathbf{A}_{TM}^T = T_{TM} \mathbf{A}_{TM}. \quad (\text{V.18})$$

Finalement, le champ transmis prend la forme

$$\mathbf{A}_{\parallel}^T = \frac{1}{k_x^2 + k_y^2} \begin{bmatrix} k_x^2 T_{TM} + k_y^2 T_{TE} & k_x k_y (T_{TM} - T_{TE}) \\ k_x k_y (T_{TM} - T_{TE}) & k_x^2 T_{TE} + k_y^2 T_{TM} \end{bmatrix} \mathbf{A}_0(u, v) e^{i[k_x(x-x_0) + k_y(y-y_0) + k_{3z}(z-z_0)]}. \quad (\text{V.19})$$

Restriction de la décomposition

La décomposition en onde plane (V.9) fait intervenir une double intégrale qu'il faut évaluer numériquement. Pour diminuer les temps de calcul, on limite le nombre d'harmoniques dans cette décomposition. La propagation du faisceau incident se faisant dans le sens des z croissants, la composante k_{1z} du vecteur d'onde doit être positive, cette condition permet de ne garder que les harmoniques telles que $u, v < n_1 k_0 \cos\theta$. On peut encore réduire les intervalles d'intégration en ne gardant que les harmoniques vérifiant l'inégalité $u^2 + v^2 \leq n_1 k_0 \cos\theta$. Les harmoniques écartées contribuent peu à la forme du signal du fait de leur pondération par le facteur $e^{-a_0^2(u^2+v^2)/4}$ [188].

Finalement, en combinant les relations (V.9) à (V.12) et (V.19), nous obtenons la forme de l'onde évanescente tridimensionnelle

$$\mathbf{E}^T(x, y, z, \omega) = \int_{-n_1 k_0 \cos\theta}^{n_1 k_0 \cos\theta} du \int_{-\sqrt{n_1 k_0 \cos\theta - u^2}}^{\sqrt{n_1 k_0 \cos\theta - u^2}} dv [T] \mathbf{A}(u, v) e^{i(k_x(x-x_0) + k_y(y-y_0) + k_{3z}(z-z_0))}, \quad (\text{V.20})$$

$$\text{avec } k_x = \cos\theta u + \sin\theta w, \quad k_y = v, \quad k_{3z} = (k_0^2 - k_x^2 - k_y^2)^{1/2}, \quad \text{et} \quad (\text{V.21})$$

$$[T] = \frac{1}{k_x^2 + k_y^2} \begin{bmatrix} k_x^2 T_{TM} + k_y^2 T_{TE} & k_x k_y (T_{TM} - T_{TE}) \\ k_x k_y (T_{TM} - T_{TE}) & k_x^2 T_{TE} + k_y^2 T_{TM} \end{bmatrix}, \quad (\text{V.22})$$

$$A_0(u, v) = \pi a_0 e^{-a_0^2(u^2+v^2)/4}, \quad (\text{V.23})$$

$$A_x = \alpha_{X'} [\cos\theta - \frac{u}{w} \sin\theta] A_0(u, v) - \alpha_{Y'} \frac{v}{w} \sin\theta A_0(u, v), \quad (\text{V.24})$$

$$A_y = \alpha_{Y'} A_0(u, v), \quad (\text{V.25})$$

$$A_z = \frac{-1}{k_{1z}} (k_x A_x + k_y A_y). \quad (\text{V.26})$$

La forme de ce faisceau est représentée sur la figure (4). Lorsque l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique, on vérifie que l'onde transmise est confinée au-dessus de la surface. On observe de plus l'effet de Goos-Hänchen par lequel l'onde transmise est confinée en avant du point de focalisation de l'onde incidente (figures (4b) et (4c)) [189, 188]. Cette propriété permet d'assurer un couplage efficace avec un guide diélectrique placé dans l'axe du faisceau incident (figure (3b)). Nous donnerons des exemples d'applications au paragraphe (2.2).

Auparavant, nous allons présenter la méthode expérimentale développée au LPUB à Dijon pour caractériser les guides optiques de section sub-longueur d'onde.

Mesure du transfert d'énergie lumineux le long du guide d'onde

L'objectif de cette partie est de présenter une configuration expérimentale capable de caractériser l'efficacité du guidage de la lumière le long d'un guide de dimensions latérales sub-longueur d'onde. Le microscope PSTM répond à ce besoin. Il permet d'aller détecter l'intensité du champ électrique à proximité du guide d'onde. Lorsque la pointe balaye la surface au-dessus du guide, on mesure le transport de lumière le long de celui-ci (figure (5)). Cette configuration, proposée par J.-C. Weeber fut mise au point par R. Quidant au cours de son travail de thèse au

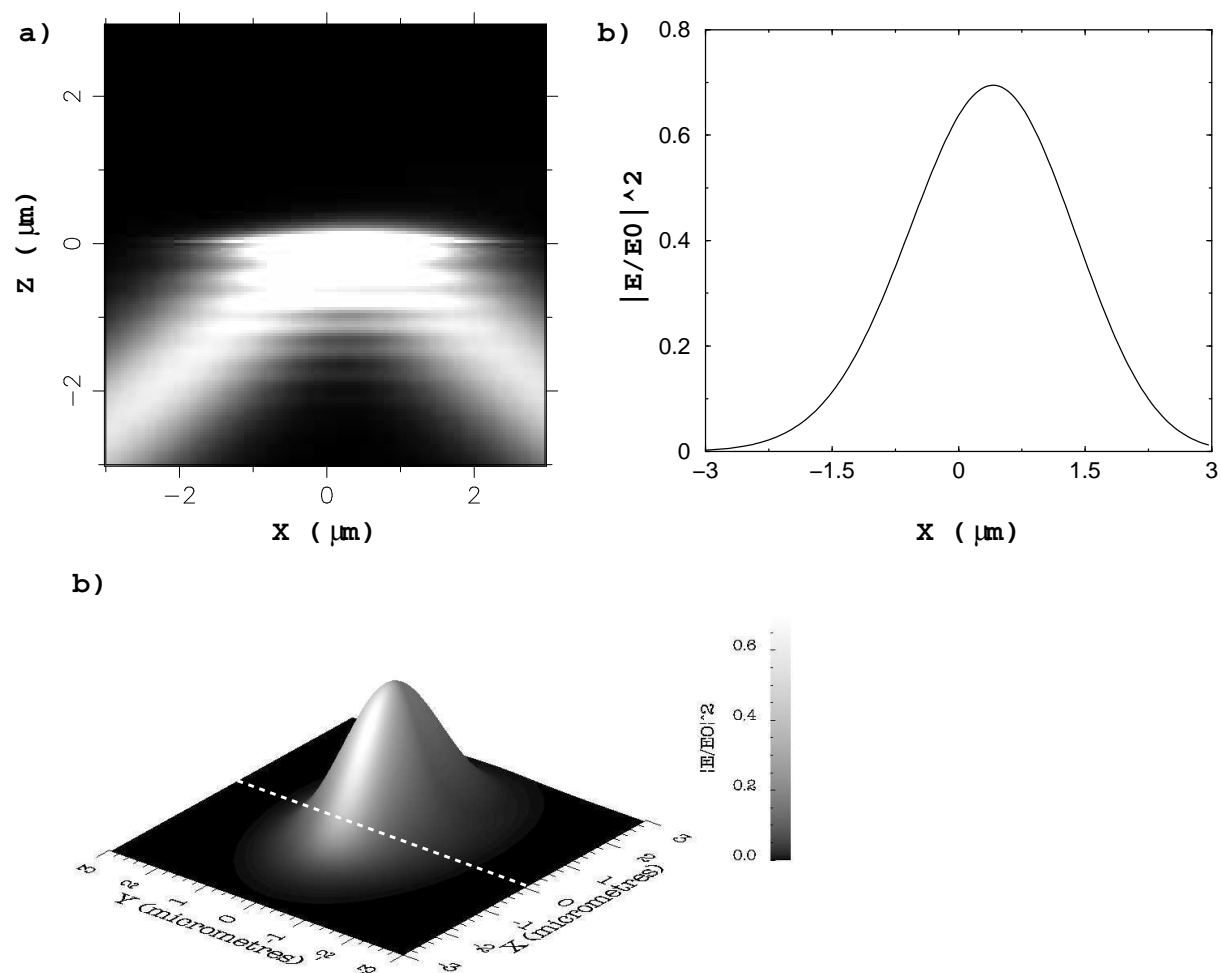


FIG. 4 – Faisceau gaussien incident. a) Intensité calculée dans le plan (XZ) pour un angle d'incidence de 55° . Le champ électrique est monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 633$ nm. Le faisceau incident est focalisé en $(0,0,0)$ (rayon de ceinture $a_0 = 2\lambda$). L'échelle de gris est saturée pour mieux visualiser la réflexion. b) Coupe de l'intensité 200 nm au-dessus de la surface selon l'axe X. On observe un décalage du faisceau transmis dû à l'effet Goos-Hänchen. c) Carte de l'intensité transmise 200 nm au-dessus de la surface.

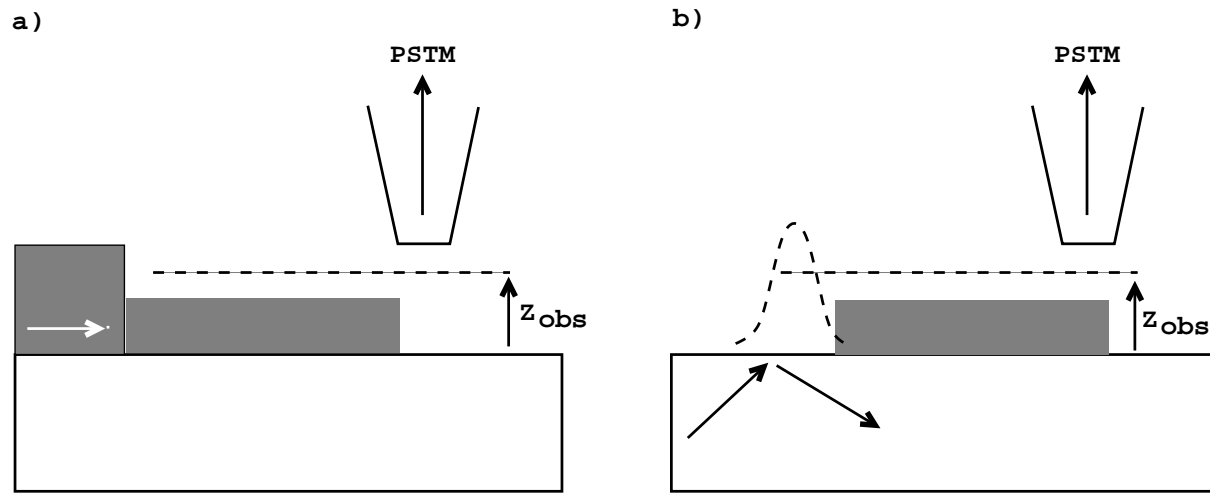


FIG. 5 – Description schématique de la configuration expérimentale. a) Guide excité par une onde de surface. b) Guide excité par une onde évanescente tridimensionnelle.

LPUB à Dijon. Pour une description de cette configuration expérimentale, nous renvoyons le lecteur au mémoire de thèse de R. Quidant [190] ainsi qu'aux références [191, 192]

N. van Hulst, à l'université de Twente, a montré qu'il est aussi possible de cartographier la phase du champ électrique le long d'un guide avec une résolution sub-longueur d'onde [193]. Il s'agit de mesurer le déphasage entre le champ détecté à l'aide d'un PSTM et un champ de référence. N. van Hulst *et al* ont appliqué cette méthode pour mesurer la phase le long d'un guide macroscopique. Cette configuration est directement transposable aux guides sub-longueur d'onde et devrait pouvoir apporter des informations supplémentaires sur les mécanismes de transfert d'énergie le long d'un SOW. Nous ne traiterons pas ce point ici.

Enfin, nous pouvons remarquer que la géométrie de l'échantillon dépend du mode d'excitation choisi (figure (5)). Dans le cas de l'excitation par une onde de surface, il faut tenir compte de deux surfaces. La première correspond au guide macroscopique sur lequel est greffé le SOW. La seconde supporte le guide. Dans le cas d'une excitation par une onde évanescente tridimensionnelle, la réflexion de l'onde incidente se fait sous la surface qui supporte le guide.

Dans le cas d'un SOW greffé sur le guide d'onde macroscopique, il devient nécessaire d'utiliser la forme exacte de la susceptibilité du champ de la surface. En effet, l'extrémité du SOW est dans la zone d'onde et l'approximation électrostatique n'est plus valable. Toutefois, nous avons utilisé la forme non-retardée pour une première étude. De plus, il faut tenir compte de la surface supportant le SOW. Pour analyser l'influence de cette seconde surface sur le transfert d'énergie, nous avons utilisé une nouvelle forme de susceptibilité du champ de référence. Celle-ci est simplement obtenue en sommant la contribution de deux surfaces planes orthogonales. Cette expression n'est pas valable près de la jonction des deux surfaces, mais cette analyse semble indiquer que la surface supportant l'échantillon ne joue qu'un faible rôle dans le transfert d'énergie.

2.2 Guides homogènes

L'onde évanescente tridimensionnelle (figure (3)) est utilisée pour exciter un guide diélectrique homogène rectiligne. Le positionnement du faisceau incident par rapport à l'entrée du guide

est très important pour optimiser le couplage. Ce faisceau doit être dirigé dans l'axe du guide pour assurer une propagation le long de celui-ci [187]. De plus, il doit être focalisé légèrement en retrait de l'entrée du guide. L'effet Goos-Hänchen assure ensuite le couplage du faisceau avec SOW (figures (3) et (4)) [188, 191]. Le transfert d'énergie le long du guide est caractérisé par l'intensité du champ électrique au-dessus de celui-ci. Le champ électrique est calculé à l'aide du formalisme de la susceptibilité du champ (chapitre II).

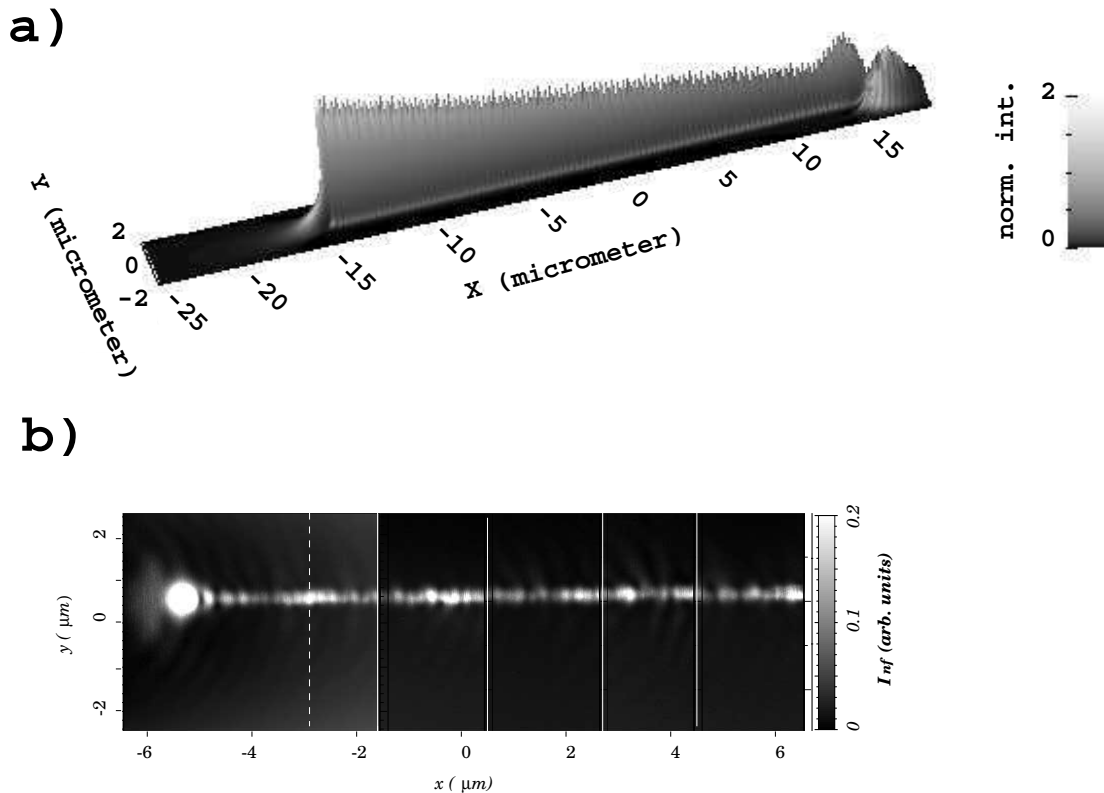


FIG. 6 – a) Intensité du champ électrique dans le plan parallèle à la surface, 50 nm au-dessus du guide d'onde. Le guide d'onde est de section carrée de 150 nm de côté et de longueur 30 μm . b) Image mesurée par R. Quidant avec un microscope de type PSTM au-dessus d'un guide de 40 μm , 200 nm de côté et 150 nm d'épaisseur [191].

La figure (6a) représente l'intensité du champ électrique calculée 50 nm au-dessus d'un guide rectiligne d'oxyde de titane de 30 μm de long. L'image expérimentale obtenue avec un PSTM par R. Quidant au LPUB à Dijon est reproduite sur la figure (6a) (expérience réalisée avec un guide de 40 μm de long) [191]. On vérifie l'efficacité du guidage le long du guide d'onde. Toutefois, l'image expérimentale montre un spot lumineux très brillant à la sortie du guide que l'on ne retrouve pas totalement sur la simulation numérique de la figure (6a).

Pour expliquer ce désaccord entre l'image expérimentale et la simulation numérique, il faut tenir compte de l'intégration du signal par le corps de la pointe du microscope. Plutôt que d'intégrer le champ qui arrive par les bords de la pointe dans le calcul du signal, il est plus simple de définir un plan moyen pour lequel la simulation numérique est en accord avec les images expérimentales. Les intensités calculées pour plusieurs hauteurs montrent aussi un spot lumineux brillant à la sortie du guide (figure (7)) [191]. Cela ne suffit pas à expliquer la forme du

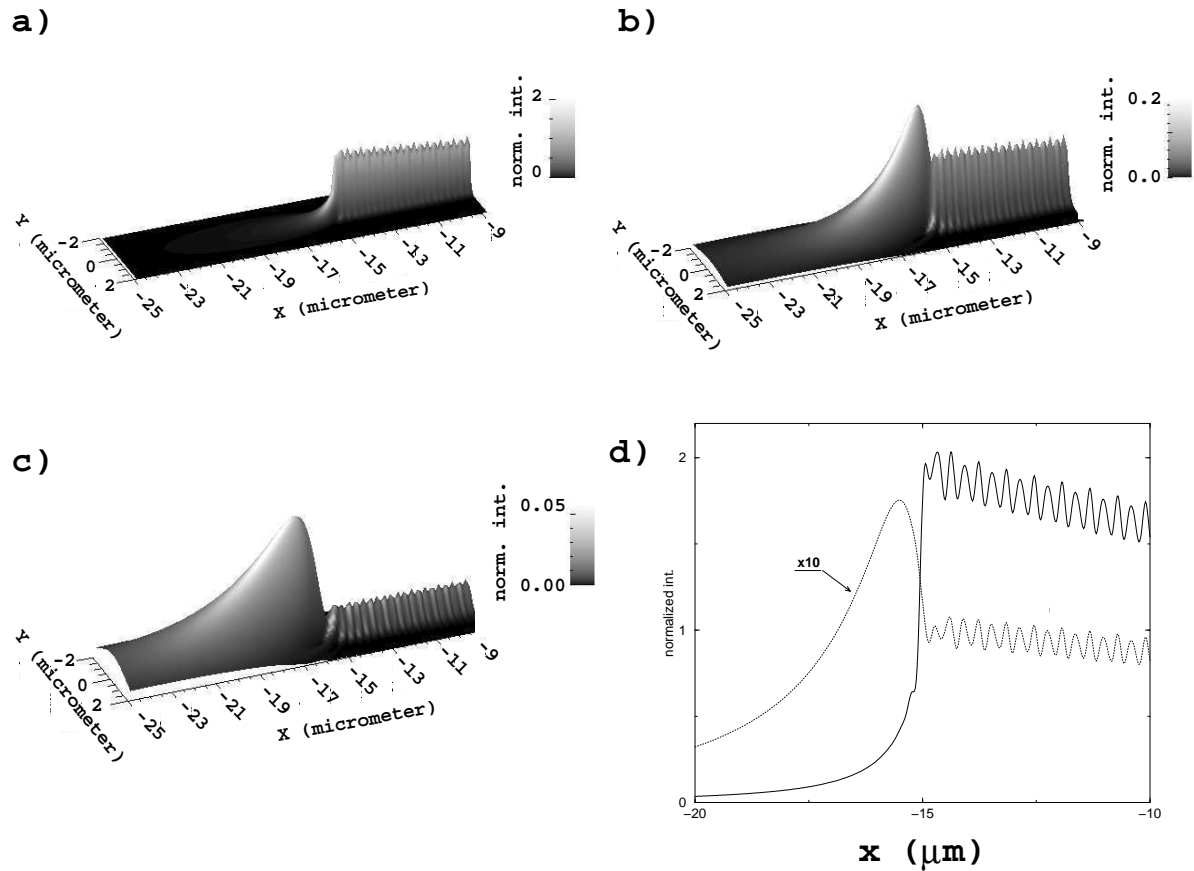


FIG. 7 – Intensité calculée à différentes hauteurs. a) $Z_{obs} = 200 \text{ nm}$, b) $Z_{obs} = 500 \text{ nm}$ et c) $Z_{obs} = 800 \text{ nm}$. d) Coupe selon l'axe X de l'intensité calculée 200 nm au-dessus de la surface (courbe continue) et 500 nm au-dessus de la surface (courbe en pointillés).

spot mesuré. En effet, lors de la simulation numérique, nous avons pris un plan moyen beaucoup trop haut par rapport aux données expérimentales et la forme du spot calculé ne donne qu'un accord qualitatif avec la mesure expérimentale. Ce point devra être approfondi. Notons que pour effectuer ce dernier calcul loin de la surface, il est nécessaire d'utiliser la forme retardée du propagateur de surface. Cela rendrait les temps de calcul prohibitifs pour des guides de longueur $30 \mu\text{m}$ (discrétisés en 8000 cellules environ) [79]. Des calculs préliminaires sur un guide de $8 \mu\text{m}$ semblent indiquer que le spot lumineux n'est pas modifié lorsque l'on tient compte des termes de retard du propagateur de surface. Ceci confirme le fait que le guidage est basé sur la conversion de l'onde évanescente incidente en une onde propagative par la structure guidante. L'analyse quantitative de ce phénomène supposerait de tenir compte de la pointe.

Finalement, il apparaît à la sortie du guide excité par l'onde évanescente tridimensionnelle une onde qui n'est plus évanescente que dans deux directions. En effet, cette onde est délocalisée le long de la verticale. Cette source secondaire peut être utilisée pour exciter une molécule fluorescente ou encore pour exciter un second guide comme nous le verrons au paragraphe (2.4).

2.3 Guides hétérogènes

Dans le système précédent, la majeure partie du travail se concentre sur l'optimisation de l'onde qui excite le guide optique. En structurant l'indice optique du guide, nous allons montrer qu'il est possible d'obtenir des propriétés optiques très intéressantes pour l'adressage sélectif d'une molécule fluorescente. Ce type de guidage est basé sur les propriétés spectroscopiques d'un guide diélectrique hétérogène, de longueur finie. Nous verrons qu'il présente de fortes analogies avec les cristaux photoniques et nous nous appuyerons sur des comparaisons entre ces deux formes de guidage pour présenter les guides diélectriques hétérogènes [194, 195, 196].

Propriétés spectroscopiques

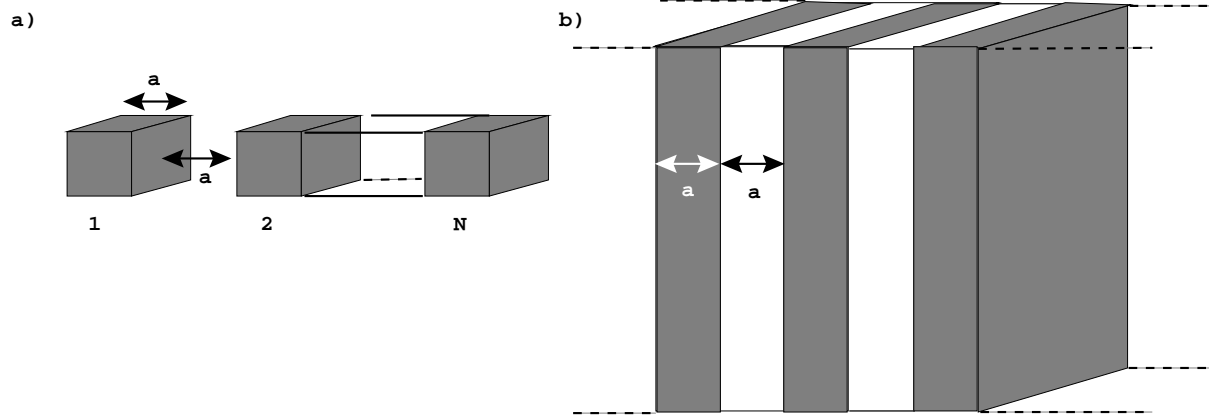


FIG. 8 – a) Guide d'onde diélectrique constitué de N plots cubiques de côté a . b) Cristal photonique unidimensionnel correspondant.

Le guide schématisé sur la figure (8a) va nous permettre d'illustrer ces notions. Ce guide est constitué de N plots cubiques d'indice optique n de côté a et séparés de la même distance a . Le cristal photonique unidimensionnel correspondant est un empilement périodique de couches d'épaisseur a , d'indice n séparées par des lames d'air de même épaisseur (figure (8b)). La forme périodique du cristal photonique lui donne des propriétés spectroscopiques particulières. En effet, cette structuration de l'indice implique la formation d'une bande interdite en longueur d'onde [165]. Ainsi, pour pouvoir s'établir le long de ce réseau, une onde monochromatique doit être commensurable avec la périodicité de ces structures. Cela permet de définir une relation simple d'accord entre la longueur d'onde λ du faisceau incident et la période du réseau. La longueur d'onde effective dans le diélectrique vaut $\lambda_{eff} = \lambda/n$. L'onde stationnaire pourra s'établir le long des structures si

$$2a = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda}{n} + \lambda \right), \text{ soit } a = \frac{\lambda}{4} \left(\frac{1}{n} + 1 \right). \quad (\text{V.27})$$

On choisit le paramètre a pour que l'onde stationnaire puisse exciter la rhodamine 6G soit $\lambda = 520$ nm (voir le profil spectral d'absorption (5) au chapitre III). Pour un diélectrique d'indice $n = 2,2$ comme l'oxyde de titane, la relation (V.27) conduit à $a = 190$ nm.

La densité d'états photoniques (DOS) permet de déterminer les propriétés spectroscopiques du guide hétérogène de la figure (8a) [165, 87, 197]. Elle est donnée par la LDOS intégrée sur

tout le volume occupé par le guide

$$N(\omega) = \int_{obj} d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi^2\omega} \sum_{k=1}^M V_k \text{ImTr}[\mathbf{S}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_k, \omega)]. \quad (\text{V.28})$$

Pour écrire la relation entre la DOS et la susceptibilité du champ $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)$ associée au guide d'onde, nous avons découpé le guide en M cellules de volume V_k , centrées en \mathbf{r}_k . La relation explicitant la LDOS en fonction de la susceptibilité du champ associée à la géométrie permet de finaliser l'écriture (cf. relation (II.135) du chapitre II ou (IV.107) du chapitre IV).

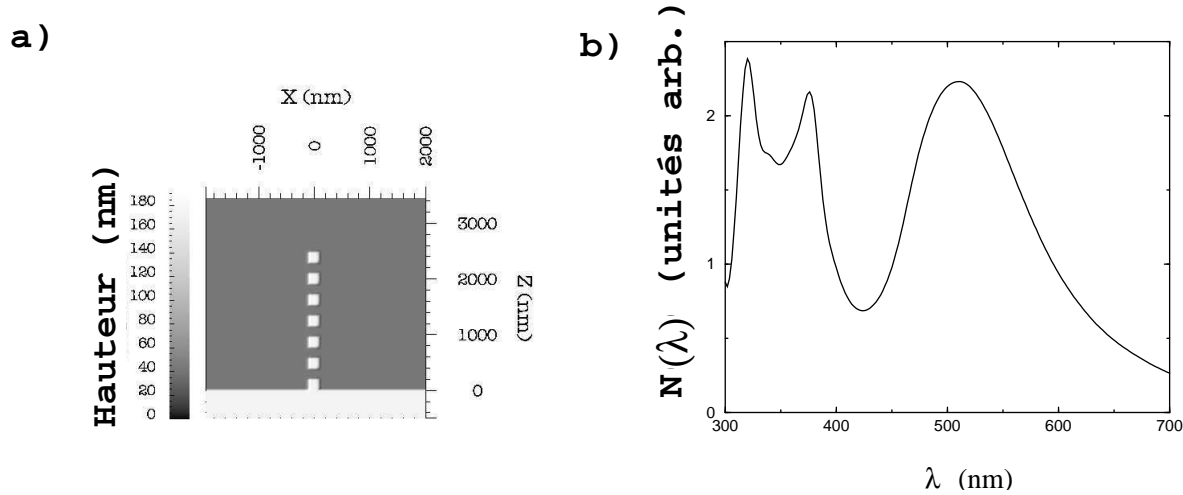


FIG. 9 – a) Vue de dessus de la structure guidante, constituée de 7 plots diélectriques ($n=2,2$) de $190 \times 190 \times 190 \text{ nm}^3$ disposés le long de la normale à une surface plane de même indice. b) Variation spectrale de la DOS $N(\lambda)$ associée à cette structure.

La figure (9b) représente la DOS calculée pour le guide de sept plots de 190 nm de côté et distants de 190 nm. On vérifie que ce spectre présente une bande passante autour de 520 nm [198, 199].

Transfert d'énergie

La DOS nous a permis de déterminer les propriétés spectroscopiques du guide hétérogène indépendamment des conditions d'illumination. En particulier, cela nous a conduit à définir la valeur du paramètre a , pour accorder ce guide avec la longueur d'onde d'absorption de la rhodamine 6G. Nous pouvons maintenant vérifier l'efficacité du guidage en fonction des conditions d'illumination. Pour cela, on définit la transmittance du guide par

$$T(\mathbf{R}_{obs}, \lambda) = \frac{|\mathbf{E}(\mathbf{R}_{obs}, \lambda)|^2}{|\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_{obs}, \lambda)|^2}, \quad (\text{V.29})$$

où \mathbf{R}_{obs} représente un point d'observation à la sortie du guide, $\mathbf{E}(\mathbf{R}_{obs}, \lambda)$ le champ électrique en ce point et $\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_{obs}, \lambda)$ le champ électrique en \mathbf{R}_{obs} en absence de la structure guidante.

Les conditions particulières d'illumination réduisent le nombre de modes propres qui peuvent être effectivement excités (comparer les spectres de la figure (10a) au spectre de la DOS, figure (9b)). De plus, on observe que la structure guide préférentiellement une onde polarisée de type

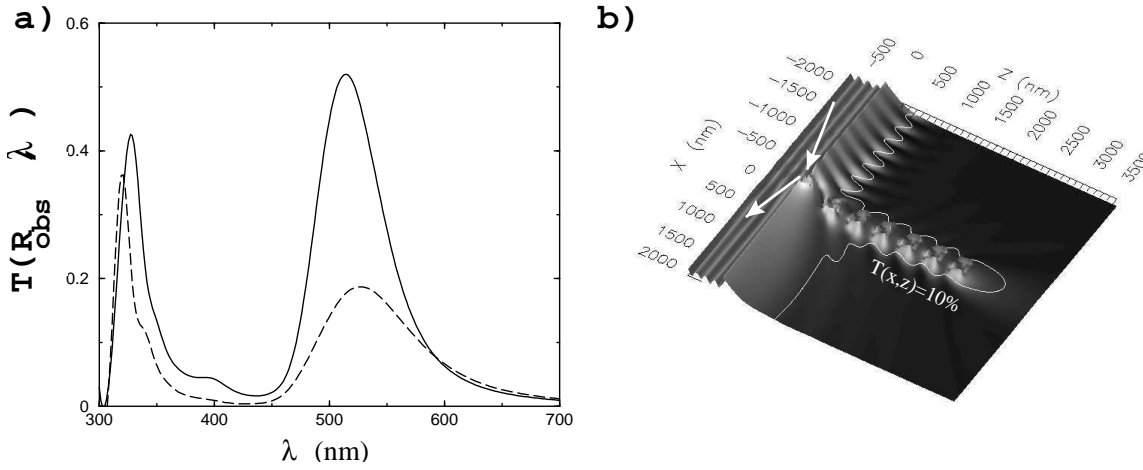


FIG. 10 – a) Intensité transmise $T(\mathbf{R}_{obs}, \lambda)$ en fonction de la longueur d’onde en mode TM (courbe continue) et TE (courbe en pointillés) ($\mathbf{R}_{obs} = (0, 95 \text{ nm}, 2.5 \mu\text{m})$). b) Carte de l’intensité électrique calculée à la longueur d’onde $\lambda = 520 \text{ nm}$ à l’intérieur du guide ($y = 95 \text{ nm}$) (mode TM). On a utilisé une échelle logarithmique $I_E(x, z) = \log[\zeta + |\mathbf{E}|^2(x, y = 95 \text{ nm}, z)]$, avec le paramètre $\zeta = 0.3$, pour mieux visualiser le transport et la localisation de la lumière. Dans chaque cas (figures (a) et (b)), l’angle d’incidence est de 30° .

TM. La figure (10b) montre le transport et la localisation de la lumière le long du guide diélectrique hétérogène. Toutefois, le guide homogène permettrait de guider la lumière sur de plus grandes distances. Ce point sera important lorsque nous étudierons l’adressage d’une molécule en géométrie coplanaire au paragraphe (3).

Comparaison avec le guidage dans un miroir de Bragg

Le mode de guidage dans un guide diélectrique hétérogène présente de fortes analogies avec les modes de propagation dans un système multi-couches (appelé quelquefois miroir de Bragg). Une comparaison entre ces deux configurations permet alors de mettre en évidence des caractéristiques similaires.

Le principe du guidage de la lumière dans un cristal photonique est résumé sur la figure (11). Une structuration périodique de l’indice crée une bande interdite de lumière. En créant un état de défaut dans la bande interdite - i.e. en brisant la périodicité dans une région choisie - on force la lumière à suivre le chemin ainsi créé.

Le guidage de la lumière par un diélectrique sub-longueur d’onde repose sur les propriétés de la lumière d’excitation et non sur le guide proprement dit. L’onde incidente est évanescente et ne peut donc pas se propager. En présence d’un guide diélectrique, homogène ou hétérogène, cette onde devient propagative et suit le guide. Si on utilise un guide hétérogène, l’onde incidente doit avoir une longueur d’onde dans le vide en accord avec la bande passante du guide.

En résumé, nous pouvons parler de complémentarité de ces deux modes de guidages. Dans le cristal photonique, on interdit le passage de la lumière dans toutes les régions de l’espace et des fréquences sauf dans les zones voulues. Au contraire, le guide hétérogène transforme une lumière non-propagative en une onde propagative dans une région choisie de l’espace et pour une fréquence déterminée.

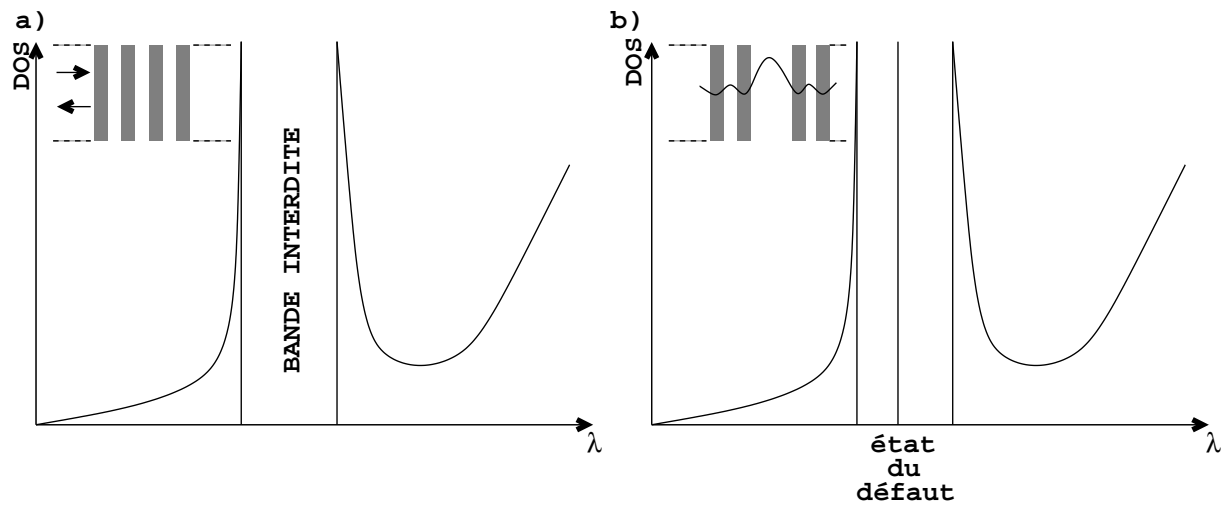


FIG. 11 – Principe du guidage dans un système multi-couches. a) Formation d'une bande interdite due à la périodicité de l'indice optique. b) Création d'un état de défaut dans la bande interdite. La lumière s'établit dans cet état. Figure inspirée de la référence [165].

2.4 Vers des circuits optiques de dimensions latérales sub-longueur d'onde

Les guides rectilignes homogènes et hétérogènes que nous venons d'étudier permettent de guider la lumière puis de la confiner. Pour ouvrir des perspectives en vue d'applications pour l'intégration de dispositifs optiques sur de faibles dimensions, il faut vérifier que ce type de guidage reste efficace lorsqu'il est intégré et vérifier aussi qu'il permet de transmettre la lumière où on veut dans un dispositif. Nous ne donnons ici que des éléments de réponse à ces deux questions, des études systématiques devant poursuivre ce travail.

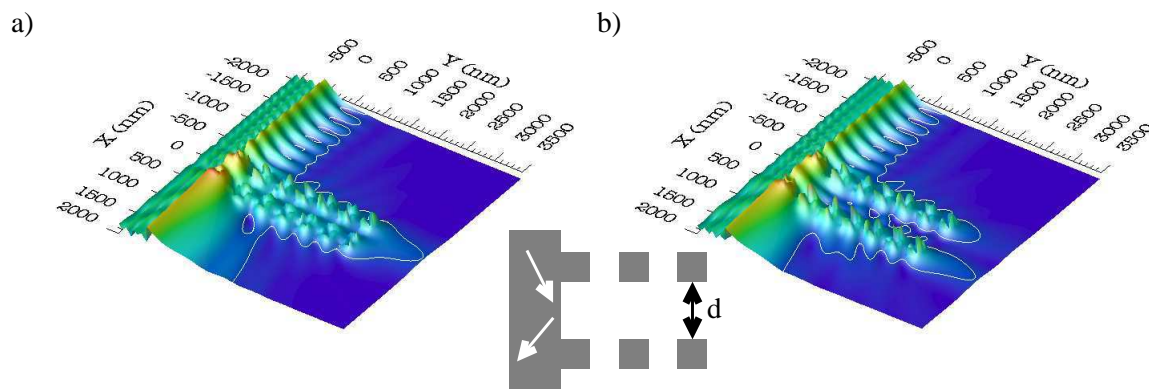


FIG. 12 – Simulations numériques similaires à celles de la figure (10b). Ici, deux guides de géométrie identiques sont introduits dans la simulation. a) $d = 260$ nm. b) $d = 520$ nm.

Intégration

La figure (12) présente la réponse d'un système formé de deux guides hétérogènes identiques pour deux distances de séparation. On vérifie que ces deux guides restent découplés pour des distances de séparation de l'ordre de la longueur d'onde du faisceau incident. Il est donc possible de réaliser des systèmes optiques intégrés basés sur ce principe.

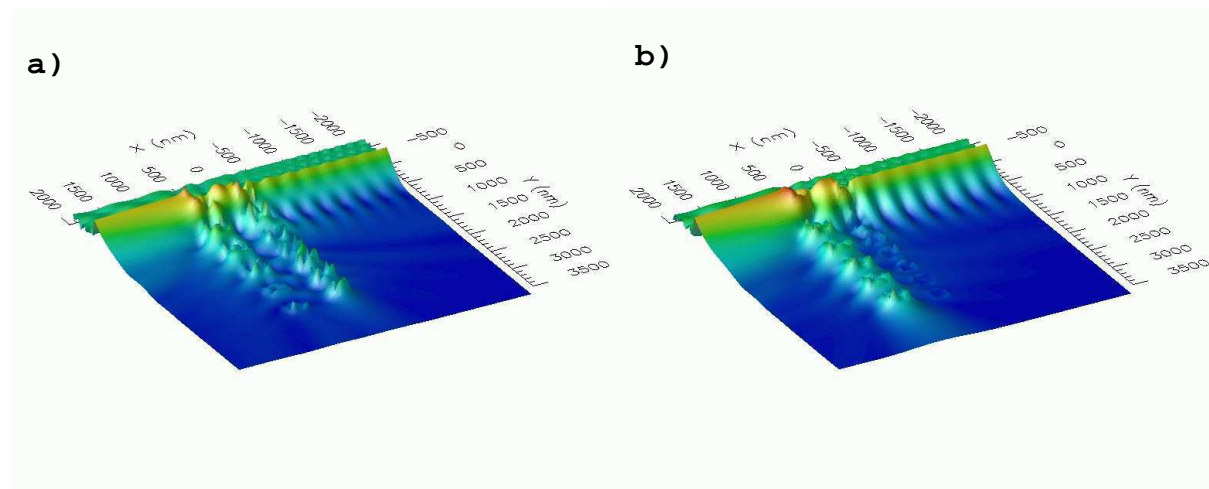


FIG. 13 – Deux guides hétérogènes sont excités par une onde évanescente. Le guide de gauche est passant à la longueur d'onde $\lambda = 520$ nm et celui de droite est passant à la longueur d'onde $\lambda = 600$ nm. Cartes de l'intensité du champ électrique pour deux longueurs d'onde (échelle logarithmique). a) $\lambda = 520$ nm. b) $\lambda = 600$ nm. Les deux guides sont distants de 600 nm.

On peut aussi vérifier que deux guides hétérogènes de bandes passantes différentes restent sélectifs lorsqu'ils sont intégrés sur le même dispositif (figure (13)).

Guidage

Le mode de fonctionnement du guidage dans un cristal photonique s'accorde bien avec la possibilité de diriger la lumière où on le souhaite [165]. Le principe du guidage par un guide

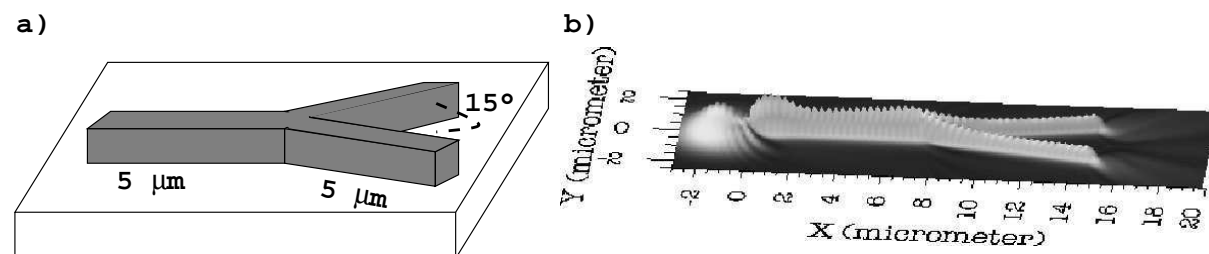


FIG. 14 – a) Géométrie du guide diélectrique comportant une bifurcation (indice optique $n=2$, section 150 nm \times 150 nm). b) Intensité du champ électrique calculée 50 nm au-dessus du guide.

diélectrique couplé à une onde évanescente est moins propice à ce type de fonctionnalité a priori. En effet, cette configuration sélectionne le vecteur d'onde de l'onde évanescente compatible avec une propagation le long du guide. Il semble donc naturel d'utiliser des portions de guide rectilignes pour favoriser le guidage. La figure (14) montre l'exemple d'une bifurcation en Y qui permet de localiser la lumière dans deux régions proches [200]. On peut se demander si ce guidage reste efficace lorsque l'on augmente l'angle entre les deux branches du Y. Ce type de configuration et de nombreux autres ont été étudiés expérimentalement par R. Quidant au cours de sa thèse au LPUB à Dijon. Il a ainsi pu montrer que les guides sub-longueur offrent de nombreuses possibilités de guidage et de confinement de la lumière même en utilisant des portions courbées.

3 Adressage d'une molécule fluorescente en géométrie coplanaire

Maintenant que nous avons établi qu'il est possible de guider et de confiner la lumière dans des régions choisies, nous allons étudier la faisabilité d'adresser une unique molécule à l'aide des guides de section sub-longueur d'onde décrits dans les pages qui précèdent. Les propriétés des deux types de guides -homogène et hétérogène- sont très utiles pour réaliser ce type de configuration. Ainsi, le guide homogène permet de transporter la lumière sur des distances de plusieurs dizaines de micromètres. De plus, une source secondaire localisée de lumière apparaît à la sortie de ce guide. Au contraire, le guide hétérogène ne permet un transfert que sur quelques micromètres au mieux et confine peu la lumière. Par contre la structuration de l'indice optique conduit à sélectionner la longueur d'onde. Finalement, l'association de ces deux guides semblent une bonne solution pour l'adressage optique de molécules uniques en géométrie coplanaire (figure (15)) [192]. Les guides homogènes assurent le transport et le confinement spatial de la lumière à la position de la molécule à exciter. Le guide hétérogène sélectionne la fréquence d'excitation.

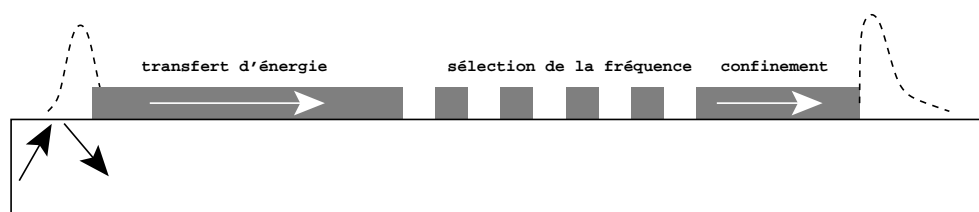


FIG. 15 – Principe du guidage et du confinement de la lumière basé sur l'association d'un guide hétérogène avec deux guides homogènes.

3.1 Dispositif expérimental

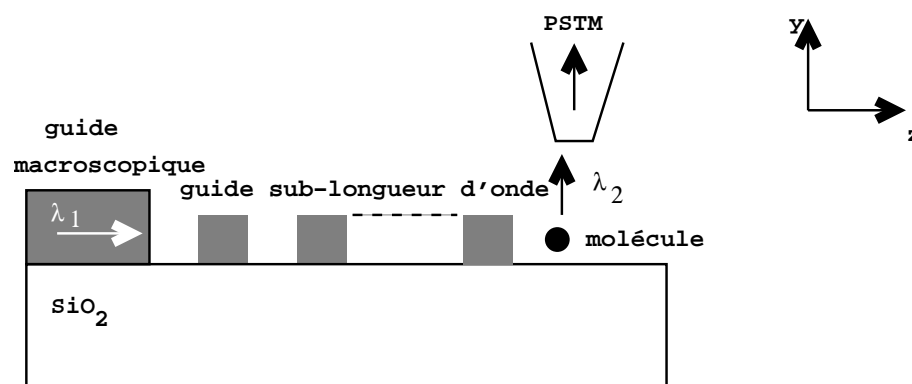


FIG. 16 – Dispositif expérimental d'adressage optique d'une molécule fluorescente.

Nous proposons dans cette partie une étude préliminaire d'un dispositif optique d'adressage d'une molécule à l'aide d'un guide diélectrique de section sub-longueur d'onde. La figure (16) représente la configuration expérimentale considérée. Le guide hétérogène présenté au paragraphe (2.3) est utilisé pour guider la lumière vers une molécule de rhodamine 6G ($\lambda_1 = 520$ nm). Une pointe de microscope PSTM est utilisée pour recueillir le signal de fluorescence à la longueur d'onde $\lambda_2 = 550$ nm [199].

3.2 Signal de fluorescence

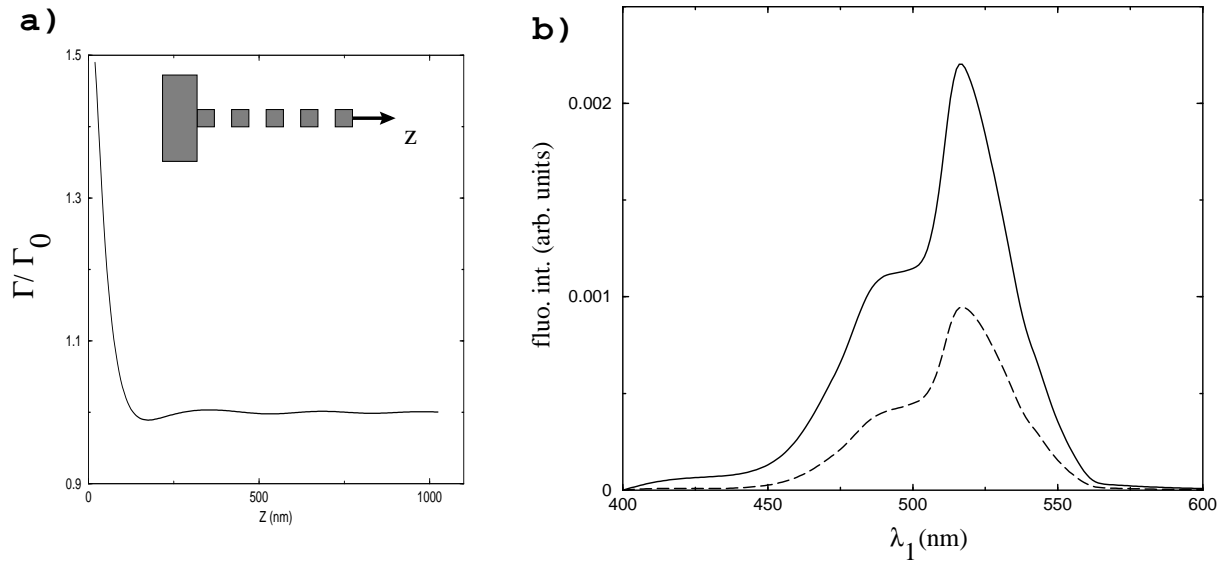


FIG. 17 – a) Elargissement du niveau excité de la molécule en fonction de sa distance au guide. b) Spectre d'excitation pour deux positions de la molécule : $Z_m = 20$ nm (courbe continue) et $Z_m = 200$ nm (courbe en pointillés).

Nous utilisons le modèle classique de la fluorescence (paragraphe (5) du chapitre II). Le calcul du dipôle de fluorescence est identique à celui effectué lors de l'étude du PSTM à sonde moléculaire (relation (III.16) de la section (2) du chapitre III). Le champ électrique d'excitation a été calculé dans le paragraphe (2.3). On vérifie de plus que le guide d'onde diélectrique perturbe peu l'élargissement du niveau excité (figure (17a)). Notons toutefois que le calcul de cet élargissement a été effectué en utilisant la limite électrostatique de la susceptibilité du champ. Cette approximation conduit à sous-estimer la perturbation de la durée de vie de fluorescence de la molécule. Cependant, la perturbation réelle reste faible en présence d'un diélectrique.

Finalement, le signal de fluorescence de la molécule dépend fortement de la position de celle-ci à l'extrémité du guide optique (figure (17b)) [199, 123]. Un tel dispositif, qui sélectionne la longueur d'onde d'excitation et qui confine la lumière sur des régions sub-longueur d'onde peut donc être utilisé pour adresser sélectivement une molécule fluorescente en géométrie coplanaire. Pour améliorer le transport et le confinement de la lumière, on peut ajouter dans ce montage deux guides homogènes de section sub-longueur d'onde (figure (16)).

4 Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre, nous avons démontré la faisabilité d'un dispositif optique d'adressage d'une molécule unique. Ce type de dispositif est basé sur l'excitation de guides diélectriques de dimensions latérales sub-longueur d'onde par une onde évanescente et peut être intégré en géométrie coplanaire. R. Quidant a par ailleurs réalisé au cours de sa thèse effectuée au sein de l'équipe de A. Dereux à Dijon de nombreuses configurations basées sur ce principe. Il a ainsi pu vérifier la faisabilité ainsi que la reproductibilité de ce type de guidage. Ces premiers résultats doivent être complétés par de nouvelles études théoriques et expérimentales, en particulier

pour optimiser le confinement de la lumière à la sortie du guide d'onde. Différentes formes de structures pourront être testées afin d'améliorer ces aspects.

Le couplage avec la molécule a fait l'objet d'une étude simplifiée à partir d'un modèle phénoménologique de la fluorescence. A l'avenir, il sera indispensable de définir la bande passante du système complet *guide et molécule fluorescente*. Le formalisme de la susceptibilité du champ couplée aux équations de Bloch optiques présenté au chapitre IV devrait permettre d'effectuer cette étude dynamique. De plus, cela permettrait de tester différentes molécules. A terme, il devrait être possible de proposer des dispositifs optiques réalisant des fonctions précises (commutateur, transfert d'énergie de type Förster le long d'une chaîne moléculaire, ...). D'autre part, un travail important devra être fait en vue du dépôt d'une molécule à l'extrémité du guide. Les travaux de T. Ondarçhu dans le groupe d'Électronique Moléculaire du CEMES visent à résoudre ce type de difficulté. Ainsi, il a déjà démontré qu'il est possible de placer des nanotubes individuels entre des électrodes métalliques [201, 202].

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au phénomène particulier de la fluorescence d'une molécule excitée dans le champ proche optique. En évoluant progressivement depuis le modèle phénoménologique de Drude–Lorentz dans la première partie jusqu'à l'approche quantique de la deuxième partie, nous avons établi quelques résultats qui peuvent constituer le point de départ d'études approfondies de phénomènes photophysiques à l'échelle moléculaire. Nous avons ainsi pu démontrer que les microscopes optiques en champ proche sont des outils incontournables pour l'analyse expérimentale de la perturbation de la fluorescence en géométrie confinée. En effet, ils permettent de mesurer le champ électrique dans le cas du PSTM ou la densité locale d'états photoniques, si on utilise une configuration particulière de SNOM. Ces deux grandeurs, qui dépendent de la géométrie et de la nature de l'échantillon, gouvernent le déclenchement de la fluorescence d'une molécule au sein de son environnement. L'intégration de ces deux grandeurs dans les équations de Bloch optiques conduit à une description précise de la dynamique interne de la molécule excitée par le champ proche optique.

L'ensemble de ces études utilisent la susceptibilité du champ associée à la géométrie où se trouve la molécule. Une des forces de ce formalisme réside dans la possibilité de faire des allers–retours entre l'approche classique et l'approche quantique (voir par exemple l'introduction du couplage dipôle–dipôle dans l'étude du FRET au chapitre IV). On peut ainsi partir d'une étude préliminaire à l'aide de l'approche classique d'une configuration expérimentale. L'utilisation des équations de Bloch optiques donne ensuite le moyen d'affiner cette première analyse.

La dernière partie a été consacrée à une application de ce formalisme. Il s'agissait de démontrer la possibilité de réaliser un dispositif d'adressage optique d'une molécule en géométrie coplanaire. L'étude préliminaire, présentée au chapitre V, nous a permis d'établir une voie de recherche possible. Ainsi, l'excitation par une onde évanescente d'un guide diélectrique de dimensions latérales sub–longueur d'onde permet le transport et la localisation de la lumière vers la molécule choisie. Nous avons pu démontrer que le couplage du champ proche optique avec des structures de dimensions sub–longueur d'onde constitue un moyen efficace pour réaliser un dispositif tout optique, intégrable en géométrie coplanaire, et dont l'élément actif serait une unique molécule. Cette étude devra être approfondie. Tout d'abord, il faudra poursuivre l'analyse du mécanisme de transfert d'énergie dans ces dispositifs. Le formalisme de la susceptibilité du champ couplée aux équations de Bloch optiques devrait permettre de prolonger l'analyse du chapitre V.

La part la plus importante du travail à effectuer reste sans doute l'étude dynamique du système complet. Nous avons déjà déterminé la bande passante d'un guide hétérogène seul. Les

équations de Bloch optiques devraient conduire à une étude théorique de la dynamique du dispositif complet associant la structure guidante à la molécule active. Il est indispensable de conduire ces études théoriques en relation étroite avec des expériences. De nombreuses configurations sont maintenant disponibles pour caractériser le transfert d'énergie [191, 193, 203, 44].

Finalement, de tels dispositifs ouvrent un large champ d'applications dans le domaine de l'électronique moléculaire. Selon la molécule choisie, on devrait pouvoir réaliser différentes fonctions logiques. La route est encore longue avant d'en arriver là mais nous avons désormais les outils théoriques et expérimentaux nécessaires à une étude approfondie de configurations variées (transfert d'énergie inter- ou intra-moléculaire, émission de photons uniques, ...).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, Optical stethoscopy : Image recording with resolution $\lambda/20$, *Applied Physics Letters* **44**, 651–653 (1984).
- [2] A. Harootunian, E. Betzig, M. Isaacson, and A. Lewis, Super-resolution fluorescence near-field scanning optical microscopy, *Applied Physics Letters* **49**, 674–676 (1986).
- [3] R. C. Reddick, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, New form of scanning optical microscopy, *Physical Review B* **39**, 767–770 (1989).
- [4] D. Courjon, K. Sarayedine, and M. Spajer, Scanning tunneling optical microscopy, *Optics Communications* **71**, 23–28 (1989).
- [5] E. Betzig and R. J. Chichester, Single molecules observed by near-field scanning microscopy, *Science* **262**, 1422–1425 (1993).
- [6] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. C. Martin, and R. A. Keller, Alterations of Single Molecule Fluorescence Lifetimes in Near-Field Optical Microscopy, *Science* **265**, 364–367 (1994).
- [7] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. C. Martin, and R. A. Keller, Single molecule detection and photochemistry on a surface using near-field optical excitation, *Physical Review Letters* **72**, 160–163 (1994).
- [8] X. S. Xie and R. C. Dunn, Probing single molecule dynamics, *Science* **265**, 361–364 (1994).
- [9] R. X. Bian, R. C. Dunn, X. S. Xie, and P. T. Leung, Single Molecule Emission Characteristics in Near-field Microscopy, *Physical Review Letters* **75**, 4772–4775 (1995).
- [10] ARAGO 26, *Nanocomposants et nanomachines*, Observatoire français des techniques avancées, Paris (2001).
- [11] B. Sick, B. Hecht, and L. Novotny, Orientational Imaging of Single Molecules by Annular Illumination, *Physical Review Letters* **85**, 4482–4485 (2000).
- [12] H. Gersen, M. F. García-Parajó, L. Novotny, J. A. Veerman, L. Kuipers, and N. F. van Hulst, Influencing the Angular Emission of a Single Molecule, *Physical Review Letters* **85**, 5312–5315 (2000).
- [13] U. C. Fischer, E. G. Bortchagovsky, J. Heimel, and R. T. Hanke, Increased transmission of a thin gold film by adsorbed layers of dye molecules, *Journal of Applied Physics* **338**, 83–87 (2002).
- [14] T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz, and H. E. Gaub, Single-Molecule Optomechanical Cycle, *Science* **296**, 1103–1106 (2002).

- [15] M. J. Cook, A. M. Nygard, Z. Wang, and D. A. Russell, An evanescent field driven monomolecular layer photoswitch : coordination and release of metallated macrocycles, *Chemical Communications* **10**, 1056–1057 (2002).
- [16] J. Tersoff and D. R. Hamann, Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope, *Physical Review Letters* **50**, 1998–2001 (1983).
- [17] C. Girard, C. Joachim, and S. Gauthier, The Physics of the Near-Field, *Report on Progress in Physics* **63**, 893–938 (2000).
- [18] R. Dunn, Near-Field Scanning Optical Microscopy, *Chemical Review* **99**, 2891–2927 (1999).
- [19] H. A. Bethe, Theory of diffraction by small holes, *Physical Review* **66**, 163–182 (1944).
- [20] A. Drezet, J. C. Woehl, and S. Huant, Extension of Bethe’s diffraction model to conical geometry : Application to near-field optics, *Europhysics Letters* **54**, 736–740 (2001).
- [21] A. Drezet, J. C. Woehl, and S. Huant, Diffraction by a small aperture in conical geometry : Application to metal-coated tips used in near-field scanning optical microscopy, *Physical Review E* **65**, 46611–1–8 (2002).
- [22] C. Girard and A. Dereux, Optical near-field theories, *Report on Progress in Physics* **59**, 657–699 (1996).
- [23] G. Binnig and H. Rohrer, Scanning Tunneling Microscopy, *Helvetica Physica Acta* **55**, 726–730 (1982).
- [24] D. W. Pohl, U. C. Fischer, and U. T. Dürig, Scanning near-field optical microscopy, *Journal of Microscopy* **152**, 853–861 (1988).
- [25] N. F. van Hulst, N. P. de Boer, and B. Bölger, An evanescent field optical microscope, *Journal of Microscopy* **163**, 117–130 (1991).
- [26] D. Courjon and C. Bainier, Near field microscopy and near field optics, *Report on Progress in Physics* **57**, 989–1028 (1994).
- [27] J. Michaelis, C. Hettich, A. Zayats, B. Eiermann, J. Mlynek, and V. Sandoghdar, A single molecule as a probe of optical intensity distributions, *Optics Letters* **24**, 581–583 (1999).
- [28] W. L. Barnes, Fluorescence near interfaces : the role of photonic mode density, *Journal of Modern Optics* **45**, 661–699 (1998).
- [29] D. Pastré, P. Grossel, and M. Troyon, Fluorescence imaging in near-field optical microscopy : influence of the molecule excitation rate, *Optics Communications* **156**, 92–100 (1998).
- [30] G. Colas des Francs and C. Girard, Theory of near-field optical imaging with a single fluorescent molecule used as a point-like detector, sous presse (2002).
- [31] C. Girard, O. J. F. Martin, and A. Dereux, Molecular lifetime changes induced by nanometer scale optical fields, *Physical Review Letters* **75**, 3098–3111 (1995).
- [32] C. Henkel and V. Sandoghdar, Single-molecule spectroscopy near structured dielectrics, *Optics Communications* **158**, 250–262 (1998).
- [33] G. Parent, D. van Labeke, and D. Barchiesi, Surface imaging in near-field optical microscopy by using the fluorescence decay rate : a theoretical study, *Journal of Microscopy* **194**, 281–290 (1999).
- [34] A. Rahmani, P. C. Chaumet, and F. de Fornel, Environnement-induced modification of spontaneous emission : Single molecule near-field probe, *Physical Review A* **63**, 23819–1/11 (2001).

- [35] H. F. Hamann, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt, Near-field fluorescence imaging by localized field enhancement near a sharp probe tip, *Applied Physics Letters* **76**, 1953–1955 (2000).
- [36] P. M. Adam, S. Benrezzak, J. L. Bijeon, P. Royer, S. Guy, B. Jacquier, P. Moretti, R. M. Montekali, M. Piccini, F. Menchini, F. Somma, C. Seassal, and H. Rigneault, Fluorescence imaging of submicrometric lattices of colours centres in LiF by an apertureless scanning near-field optical microscope, *Optics Express* **9**, 353–359 (2001).
- [37] C. Höppener, D. Molenda, H. Fuchs, and A. Naber, Simultaneous topographical and optical characterization of near-field optical aperture probes by way of imaging fluorescent nanospheres, *Applied Physics Letters* **80**, 1331–1333 (2002).
- [38] A. Kramer, W. Trabesinger, B. Hecht, and U. P. Wild, Optical near-field enhancement at a metal tip probed by a single fluorophore, *Applied Physics Letters* **80**, 1652–1654 (2002).
- [39] B. Sick, B. Hecht, U. P. Wild, and L. Novotny, Probing confined fields with single molecules and vice versa, *Journal of Microscopy* **202**, 365–373 (2001).
- [40] H. Gersen, M. F. García-Parajó, L. Novotny, J. A. Veerman, L. Kuipers, and N. F. van Hulst, Near-field effects in single emission, *Journal of Microscopy* **202**, 374–378 (2001).
- [41] S. Nie and R. Zare, Optical detection of single molecules, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **26**, 567–596 (1997).
- [42] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. H. Jett, A. Van Orden, J. H. Werner, and R. A. Keller, Single Molecule Fluorescence Spectroscopy at Ambient Temperature, *Chemical Review* **99**, 2929–2956 (1999).
- [43] J. A. Veerman, M. F. Garcia Parajo, L. Kuipers, and N. van Hulst, Time-Varying Triplet State Lifetimes of Single Molecules, *Physical Review Letters* **83**, 2155–2158 (1999).
- [44] P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, and M. Orrit, Ten Years of Single Molecule Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry A* **104**, 1–16 (2000).
- [45] S. Nie and S. R. Emory, Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering, *Science* **275**, 1102–1106 (1997).
- [46] A. Mlayah, A. Sayari, R. Grac, A. Zwick, R. Carles, M. A. Maaref, and R. Planel, Electronic confinement in a single GaAs quantum well probed by low-frequency resonant scattering, *Physical Review B* **56**, 1486–1490 (1997).
- [47] A. Mlayah, O. Marco, J. R. Huntzinger, A. Zwick, R. Carles, V. Bardinal, C. Fontaine, and A. Muñoz-Yagüe, Optical amplification of Raman scattering in a GaAs bulk microcavity, *Journal of Physics : Condensed Matter* **10**, 9535–9540 (1998).
- [48] M. Cazayous, J. Groenen, J. R. Huntzinger, A. Mlayah, and O. Schmidt, Electronic confinement in a single GaAs quantum well probed by low-frequency resonant scattering, *Physical Review B* **64**, 33306–1–4 (2001).
- [49] G. T. Shubeita, S. K. Sebatskii, M. Chergui, G. Dietler, and V. S. Lethokov, Investigation of nanolocal fluorescence resonance energy transfer for scanning probe microscopy, *Applied Physics Letters* **74**, 3453–3455 (1999).
- [50] S. K. Sebatskii, G. T. Shubeita, M. Chergui, G. Dietler, B. N. Mironov, D. A. Lapshin, and V. S. Lethokov, Towards the Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) Scanning Near-Field Optical Microscopy : Investigation of Nanolocal FRET Processes and FRET Probe Microscope, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **90**, 769–777 (2000).

- [51] S. A. Vickery and R. Dunn, Scanning Near-Field Fluorescence Resonance Energy Transfer Microscopy, *Biophysical Journal* **76**, 1812–1818 (1999).
- [52] K. Kobayashi and M. Ohtsu, Quantum theoretical approach to a near-field optical system, *Journal of Microscopy* **194**, 249–254 (1999).
- [53] K. Kobayashi, S. Sangu, H. Ito, and M. Ohtsu, Near-field optical potential for a neutral atom, *Physical Review A* **63**, 13806–1–9 (2000).
- [54] O. Keller, On the quantum physical relation between photon tunneling and near-field optics, *Journal of Microscopy* **202**, 261–272 (2001).
- [55] G. Lévêque, C. Meier, R. Mathevet, C. Robilliard, J. Weiner, C. Girard, and J. C. Weeber, Atomic diffraction from nanostructured optical potentials, *Physical Review A* **65**, 53615–1–9 (2002).
- [56] G. Parent, D. van Labeke, and F. Baida, Theoretical study of transient phenomena in near-field optics, *Journal of Microscopy* **202**, 296–306 (2001).
- [57] J. C. Weeber, *Diffraction en champ proche optique. Analyse des images de microscopies à effet tunnel photonique.*, PhD thesis, Burgundy University, Dijon, France (1996).
- [58] D. Courjon and C. Bainier, *Le champ proche optique*, Springer, Paris (2001).
- [59] R. Carminati, M. Nieto-Vesperinas, and J. J. Greffet, Reciprocity of evanescent electromagnetic waves, *Journal of the Optical Society of America A* **15**, 706–712 (1998).
- [60] R. Carminati, J. J. Sáenz, J. J. Greffet, and M. Nieto-Vesperinas, Reciprocity, unitary and time-reversible symmetry of the S matrix of fields containing evanescent components, *Physical Review A* **62**, 12712–1–7 (2000).
- [61] J. A. Porto, R. Carminati, and J. J. Greffet, Theory of electromagnetic field imaging and spectroscopy in scanning near-field optical microscopy, *Journal of Applied Physics* **88**, 4845–4850 (2000).
- [62] R. Carminati and J. J. Sáenz, Scattering Theory of Bardeen's Formalism for Tunneling : New Approach to Near-Field Microscopy, *Physical Review Letters* **84**, 5156–5159 (2000).
- [63] E. Méndez, J. J. Greffet, and R. Carminati, On the equivalence between the illumination and collection modes of the scanning near-field optical microscope, *Optics Communications* **142**, 7–13 (1997).
- [64] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface, *Journal of Chemical Physics* **60**, 2744–2747 (1974).
- [65] H. Metiu, Surface enhanced spectroscopy, *Progress in Surface Science* **17**, 153–320 (1984).
- [66] R. Chang, W. Fann, and S. H. Lin, Resonance fluorescence of a single molecule under near-field excitation, *Applied Physics Letters* **69**, 2338–2340 (1996).
- [67] G. S. Agarwal, Quantum electrodynamics in the presence of dielectrics and conductors. I. Electromagnetic-field response functions and black-body fluctuations in finite geometries, *Physical Review A* **11**, 230–242 (1975).
- [68] C. Girard, Theoretical atomic-force-microscopy study of a stepped surface : Nonlocal effects in the probe, *Physical Review B* **43**, 8822–8828 (1991).
- [69] A. Dereux, *Théorie de l'optique de champ proche*, PhD thesis, FUNDP, Namur, Belgium (1991).

- [70] O. Martin, *A numerical Green's function approach to investigate vectorial field-matter interactions*, PhD thesis, EPFL, Lausanne, Suisse (1994).
- [71] E. N. Economou, *Green's functions in quantum physics*, volume 7 of *Springer Series in Solid-State Science*, Springer, Berlin, second edition (1983).
- [72] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York, 2nd edition (1975).
- [73] C. Girard, Multipolar propagators near a corrugated surface : Implication for local probe microscopy, *Physical Review B* **45**, 1800–1810 (1992).
- [74] G. Lévêque, G. Colas des Francs, C. Girard, J. C. Weeber, C. Meier, C. Robilliard, R. Mathévet, and J. Weiner, Polarization state of the optical near-field, *Physical Review E* **65**, 36701 (2002).
- [75] P. de Vries, D. V. van Coeverden, and A. Lagendijk, Point scatterers for classical waves, *Review of Modern Physics* **70**, 447–466 (1998).
- [76] S. Grésillon, L. Aigouy, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, X. Quelin, C. Desmarest, P. Gadenne, V. A. Shubin, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev, Experimental Observation of Localized Optical Excitation in Random Metal-Dielectric Films, *Physical Review Letters* **82**, 4520–4523 (1999).
- [77] S. Ducourtieux, V. Podolskiy, S. Grésillon, S. Buil, B. Berini, P. Gadenne, A. Boccara, J. C. Rivoal, W. Bragg, K. Banerjee, V. Safonov, V. Drachev, Z. Ying, A. Sarychev, and V. M. Shalaev, Near-field optical studies of semicontinuous metal films, *Physical Review B* **64**, 165403–1–14 (2001).
- [78] D. Peyrade, R. Quidant, J. C. Weeber, A. Dereux, G. Lévêque, C. Girard, and Y. Chen, Simultaneous observation of light localization and confinement in near-field optics, *Europhysics Letters* **56**, 517–522 (2002).
- [79] P. Gay-Balmaz and O. Martin, Validity of non-retarded Green's tensor for electromagnetic scattering at surfaces, *Optics Communications* **184**, 37–47 (2000).
- [80] C. Girard, J. C. Weeber, A. Dereux, O. J. F. Martin, and J. P. Goudonnet, Optical magnetic near-field intensities around nanometer-scale surface structures, *Physical Review B* **55**, 16487–16497 (1997).
- [81] C. Girard, A. Dereux, and J. C. Weeber, Near-field optical contrasts in the Fresnel evanescent wave, *Physical Review E* **58**, 1081–1085 (1998).
- [82] A. Dereux, C. Girard, and J. C. Weeber, Theoretical principles of near-field optical microscopies and spectroscopies, *Journal of Chemical Physics* **112**, 7775–7789 (2000).
- [83] A. Dereux, E. Devaux, J. C. Weeber, J. P. Goudonnet, and C. Girard, Direct interpretation of near-field optical images, *Journal of Microscopy* **202**, 320–331 (2001).
- [84] E. Devaux, *Détection du champ magnétique optique au voisinage de nanostructures*, PhD thesis, Université de Bourgogne, Dijon, France (2000).
- [85] U. Schröter and A. Dereux, Surface plasmon polaritons on metal cylinders with dielectric core, *Physical Review B* **64**, 125420–1–10 (2001).
- [86] C. Girard, A. Dereux, and C. Joachim, Photonic transfer through subwavelength optical waveguides, *Europhysics Letters* **44**, 686–692 (1998).
- [87] C. Girard, A. Dereux, and C. Joachim, Resonant optical tunnel effect through dielectric structures of subwavelength cross sections, *Physical Review E* **59**, 6097–6104 (1999).

- [88] G. S. Agarwal, Quantum electrodynamics in the presence of dielectrics and conductors. III. Relations among one photon transition probabilities in stationary and nonstationary fields, density of states, the field-correlation functions, and surface-dependent response functions, *Physical Review A* **11**, 253–264 (1975).
- [89] G. Colas des Francs, C. Girard, C. Chicane, D. Peyrade, J. C. Weeber, and A. Dereux, Optical Analogy to Electronic Quantum Corrals, *Physical Review Letters* **86**, 4950–4953 (2001).
- [90] J. C. Weeber, E. Bourillot, A. Dereux, Y. Chen, J. P. Goudonnet, and C. Girard, Observation of Light Confinement Effects with a Near-Field Optical Microscope, *Physical Review Letters* **77**, 5332–5335 (1996).
- [91] G. Colas des Francs, C. Girard, and A. Dereux, Theory of near-field imaging with a single molecule light source, *Journal of Chemical Physics* **117**, 4659–4666 (2002).
- [92] O. J. F. Martin and N. B. Piller, Electromagnetic scattering in polarizable backgrounds, *Physical Review E* **58**, 3909–3915 (1998).
- [93] N. B. Piller and O. J. F. Martin, Increasing the Performance of the Coupled-Dipole Approximation : A Spectral Approach, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **46**, 1126–1137 (1998).
- [94] J. P. Kottmann and O. J. F. Martin, Accurate Solution of the Volume Integral Equation for High-Permittivity Scatterers, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **48**, 1719–1726 (2000).
- [95] A. Yaghjian, Electric dyadic Green's functions in the source region, *Proceedings of the IEEE* **68**, 248–263 (1980).
- [96] P. Gay-Balmaz and O. J. F. Martin, A library for computing the filtered and non-filtered 3D Green's tensor associated with infinite homogeneous space and surfaces, *Computer Physics Communications* **144**, 111–120 (2002).
- [97] A. Castiaux, *Modélisation du comportement du champ proche optique en microscopie et en interférométrie*, PhD thesis, FUNDP, Namur, Belgium (1996).
- [98] D. Barchiesi, C. Girard, O. J. F. Martin, D. Van Labeke, and D. Courjon, Computing the optical near-field distributions around complex subwavelength surface structures : A comparative study of different methods, *Physical Review E* **54**, 4285–4292 (1996).
- [99] J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. S. Smith, and S. Schultz, Non-regularly shaped plasmon resonant nanoparticle as localized light source for near-field microscopy, *Journal of Microscopy* **202**, 60–65 (2001).
- [100] J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. S. Smith, and S. Schultz, Plasmon resonance of silver nanowires with a nonregular cross-section, *Physical Review B* **64**, 235402–1–10 (2001).
- [101] A. Lewis and K. Lieberman, Near-field optical imaging with an non-evanescently excited high-brightness light source of subwavelength dimensions, *Nature* **354**, 214–216 (1991).
- [102] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek, and V. Sandoghdar, Optical microscopy using a single-molecule light source, *Nature* **405**, 325–328 (2000).
- [103] U. C. Fischer, J. Koglin, and H. Fuchs, The tetrahedral tip as a probe for scanning near-field optical microscopy at 30 nm resolution, *Journal of Microscopy* **176**, 231–237 (1994).

- [104] U. C. Fischer, A. Dereux, and J. C. Weeber, Controlling Light Confinement by Excitation of Localized Surface Plasmons, *Applied Physics* **81**, 49–69 (2001).
- [105] H. Maas, A. Naber, H. Fuchs, U. Fischer, J. C. Weeber, and A. Dereux, Imaging of Photonic Nanopatterns by Scanning Near-Field Optical Microscopy, *Journal of the Optical Society of America B* **19**, 1295–1300 (2002).
- [106] D. Van Labeke and D. Barchiesi, Probes for scanning tunneling optical microscopy : a theoretical comparison, *Journal of the Optical Society of America A* **10**, 2193–2201 (1993).
- [107] J. M. Vigoureux, C. Girard, and D. Courjon, General Principles of Scanning Tunneling Optical microscopy, *Optics Letters* **14**, 1039–1042 (1989).
- [108] J.-J. Greffet and R. Carminati, Image formation in near-field optics, *Progress in Surface Science* **56**, 133–237 (1997).
- [109] S. Gomez-Monivax, J. J. Sáenz, R. Carminati, and J. J. Greffet, Theory of electrostatic probe microscopy : A simple perturbative approach, *Applied Physics Letters* **76**, 2955–2957 (2000).
- [110] L. Novotny, D. W. Pohl, and P. Regli, Light propagation through nanometer sized structures : the 2-d aperture scanning near-field optical microscope, *Journal of the Optical Society of America A* **11**, 1768–1779 (1994).
- [111] E. Devaux, E. Devaux, E. Bourillot, J. C. Weeber, Y. Lacroute, J. P. Goudonnet, and C. Girard, Local detection of the optical magnetic field in the near zone of dielectric sample, *Physical Review B* **62**, 10504–10514 (2000).
- [112] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics*, Pergamon Press, London, fourth edition (1970).
- [113] S. K. Sebatkii, G. T. Shubeita, and G. Dietler, On the possibility of observation of single quadrupoles by fluorescence resonance energy transfer scanning near-field optical microscopy, *Optics Communications* **188**, 41–45 (2001).
- [114] F. H'Dhili, R. Bachelot, G. Lerondel, D. Barchiesi, and P. Royer, Near-field optics : direct observation of the field enhancement below an apertureless probe using a Photosensitive Polymer, *Applied Physics Letters* **79**, 4021–4023 (2001).
- [115] J. Krenn, A. Dereux, J. C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J. P. Goudonnet, B. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F. R. Aussenegg, and C. Girard, Squeezing the Optical Near-Field Zone by Plasmon Coupling of Metallic Nanoparticles, *Physical Review Letters* **82**, 2590–2593 (1999).
- [116] J. P. Kottmann and O. J. F. Martin, Influence of the cross-section and the permittivity on the plasmon-resonance spectrum of silver nanowires, *Applied Physics B* **73**, 299–304 (2001).
- [117] V. Sandoghdar, Trends and developments in scanning near-field optical microscopy, in M. Allegreni, N. Garcia, and O. Marti, editors, *Nanometer Scale Science and Technology*, pages 65–119, Washington D.C. (2001). IOS Press.
- [118] O. Sqalli, I. Utke, P. Hoffmann, and F. Marquie-Weible, Gold elliptical nanoantennas as probes for near-field optical microscopy, *Journal of Chemical Physics* **92**, 1078–1083 (2002).
- [119] L. Novotny, Allowed and forbidden light in near-field optics. II. Interaction dipolar particles, *Journal of the Optical Society of America* **14**, 105–113 (1997).

- [120] J. Tersoff and D. R. Hamann, Theory of the scanning tunneling microscope, *Physical Review B* **31**, 805–813 (1985).
- [121] C. Chicanne, *Observation de la densité locale d'états électromagnétiques au voisinage de nanostructures*, PhD thesis, Université de Bourgogne, Dijon, France (2001).
- [122] C. Chicanne, T. David, R. Quidant, J. C. Weeber, Y. Lacroute, E. Bourillot, A. Dereux, G. Colas des Francs, and C. Girard, Imaging the local density of states of optical corrals, *Physical Review Letters* **88**, 97402–1–4 (2002).
- [123] G. Colas des Francs, C. Girard, J. C. Weeber, and A. Dereux, Relationship between scanning near-field optical images and local density of states, *Chemical Physics Letters* **345**, 512–515 (2001).
- [124] B. Hecht, H. Heinzelmann, and D. W. Pohl, Combined aperture SNOM/PSTM : best of both worlds ?, *Ultramicroscopy* **57**, 228–234 (1995).
- [125] P. Tamarat, Spectroscopie à une molécule en phase solide : dispersion de la fluorescence, recherche de nouveaux systèmes et optique non linéaire, Master's thesis, Université de Bordeaux, Bordeaux, France (1996).
- [126] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a metal surface, *Science* **262**, 218–220 (1993).
- [127] E. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, Scattering and absorption of surface electron waves in quantum corrals, *Nature* **369**, 464–466 (1994).
- [128] S. Crampin, M. H. Boon, and J. E. Inglesfield, Influence of Bulk States on Laterally Confined Surface State Electrons, *Physical Review Letters* **73**, 1015–1018 (1994).
- [129] H. C. Manoharan, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure, *Nature* **403**, 512–514 (2000).
- [130] P. T. Leung, Emission frequency of single molecules at a metallic aperture : the applicability of the image theory, *Optics Communications* **136**, 360–364 (1997).
- [131] J. Li, W. D. Schneider, R. Berndt, O. R. Bryant, and S. Crampin, Surface–State Lifetime Measured by Scanned Tunneling Spectroscopy, *Physical Review Letters* **81**, 4464–4467 (1998).
- [132] J. Kliewer, R. Berndt, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, P. M. Echenique, and S. Crampin, Dimensionality Effects in the Lifetime of Surface States, *Science* **81**, 4464–4467 (2000).
- [133] J. Azoulay, A. Débarre, A. Richard, and P. Tchénio, Quenching and enhancement of single-molecule fluorescence under metallic and dielectric tips, *Europhysics Letters* **51**, 374–380 (2000).
- [134] C. Cohen–Tannoudji, J. Dupont–Roc, and G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, InterEditions, Paris (1988).
- [135] G. S. Agarwal, Quantum electrodynamics in the presence of dielectrics and conductors. IV. General theory for spontaneous emission in finite geometries, *Physical Review A* **12**, 1475–1496 (1975).
- [136] G. S. Agarwal, Quantum electrodynamics in the presence of dielectrics and conductors. II. Theory of dispersion forces, *Physical Review A* **11**, 243–252 (1975).
- [137] P. Das and H. Metiu, Enhancement of Molecular Fluorescence and Photochemistry by Small Metal Particles, *Journal of Physical Chemistry* **89**, 4680–4687 (1982).
- [138] P. Nozières, *Le problème à N corps*, Dunod, Paris (1963).

- [139] C. Girard and D. Courjon, Model for scanning tunneling optical microscopy : A microscopic self-consistent approach, *Physical Review B* **42**, 9340–9349 (1990).
- [140] C. Cohen–Tannoudji, J. Dupont–Roc, and G. Grynberg, *Photons et atomes ; introduction à l'électrodynamique quantique*, InterEditions, Paris (1987).
- [141] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique*, Hermann, Paris (1992).
- [142] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Pergamon press, London, third edition (1960).
- [143] R. W. Wagner and J. Lindsey, A Molecular Photonic Wire, *Journal of the American Chemical Society* **116**, 9759–9760 (1994).
- [144] J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler, and M. Motzkus, Quantum control of energy flow in light harvesting, *Nature* **417**, 533–535 (2002).
- [145] G. S. Agarwal and S. Dutta Gupta, Microcavity-induced modification of the dipole–dipole interaction, *Physical Review A* **57**, 667–670 (1998).
- [146] M. Hopmeier, W. Guss, M. Deussen, E. O. Göbel, and R. Mahrt, Enhanced Dipole–Dipole Interaction in a Polymer Microcavity, *Physical Review Letters* **82**, 4118–4121 (1999).
- [147] P. Andrew and W. L. Barnes, Förster Energy Transfer in an Optical Microcavity, *Science* **290**, 785–788 (2000).
- [148] C. E. Finlayson, D. S. Ginger, and N. C. Greenham, Enhanced Förster energy transfer in organic/inorganic bilayer optical microcavities, *Chemical Physics Letters* **338**, 83–87 (2001).
- [149] D. M. Basko, F. Bassani, G. C. La Rocca, and V. M. Agranovich, Electronic energy transfer in a microcavity, *Physical Review B* **62**, 15962–15977 (2000).
- [150] R. L. Hartman and P. T. Leung, Dynamical theory for modeling dipole–dipole interaction in a microcavity : The Green dyadic approach, *Physical Review B* **64**, 193308–1–4 (2001).
- [151] T. Ha, T. Enderle, D. F. Ogletree, D. S. Chemla, P. R. Selvin, and S. Weiss, Probing the interaction between two single molecules : fluorescence resonance energy transfer between a single donor and a single acceptor, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* **93**, 6264–6268 (1996).
- [152] R. Brunner, A. Bietsch, O. Hollricher, O. Marti, and A. Lambacher, Application of Near–field Optical Microscope to Investigate the Fluorescence Energy Transfer Between Chromophores Embedded in Langmuir-Blodgett Films, *Surface and Interface Analysis* **25**, 492–495 (1997).
- [153] A. K. Kirsch, V. Subramaniam, A. Jenei, and T. Jovin, Fluorescence resonance energy transfer detected by scanning near–field optical microscopy, *Journal of Microscopy* **194**, 448–454 (1999).
- [154] G. T. Shubeita, S. K. Sebatskii, G. Dietler, and V. S. Lethokov, Local fluorescent probes for the fluorescence resonance energy transfer scanning near–field optical, *Applied Physics Letters* **80**, 2625–2627 (2002).
- [155] J. Fiuarášek, B. Chernobrod, Y. Prior, and I. Averbukh, Coherent light scattering and resonant energy transfer in an apertureless scanning near–field optical microscope, *Physical Review B* **63**, 45420 (2001).

- [156] G. S. Agarwal, Microscopic approach to coherent population trapping state and its relaxation in a dense medium, *Optics Express* **1**, 44–48 (1997).
- [157] E. Paule and P. Reineker, Scanning Near-Field Exciton Microscopy : Detection of Single Molecules on a organic Surface, *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 4293–4304 (2001).
- [158] V. Novoderzhkin and R. van Grondelle, Exciton-Vibrational Relaxation and Transient Absorption Dynamics in LH1 of *Rhodospseudomonas viridis* : A Redfield Theory Approach, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 6025–6037 (2002).
- [159] J. Mahanty and B. W. Ninham, *Dispersion Forces*, Academic Press, London (1976).
- [160] G. Juzeliunas and D. L. Andrews, Quantum electrodynamics of resant energy transfer in condensed matter, *Physical Review B* **49**, 8751–8763 (1994).
- [161] V. V. Klimov and V. S. Lethokov, Resonant energy exchange at nanoscale curved interface, *Chemical Physics Letters* **285**, 313–320 (1998).
- [162] A. Damjanović, I. Kosztin, U. Kleinekathöfer, and K. Schulten, Excitons in a photosynthetic light-harvesting system : A combined molecular dynamics, quantum chemistry, and polaron model study, *Physical Review E* **65**, 31919–1–24 (2002).
- [163] S. John and T. Quang, Resonant Nonlinear Dielectric Response in a Photonic Band Gap Material, *Physical Review Letters* **76**, 2484–2487 (1996).
- [164] W. E. Moerner, A Dozen Years of Single-Molecule Spectroscopy in Physics, Chemistry and Biophysics, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 910–927 (2002).
- [165] J. D. Joannopoulos, R. Meade, and J. Winn, *Photonic crystals*, Princeton Press, Princeton NJ, first edition (1995).
- [166] Y. Chen and A. Pépin, Nanofabrication : Conventional and nonconventional methods, *Electrophoresis* **22**, 187–207 (2001).
- [167] D. Peyrade, *Etude et réalisation de nanostructures photoniques en géométrie planaire : Cristaux photoniques et résonateurs Fabry-Pérot*, PhD thesis, Université de Montpellier II, Montpellier, France (2001).
- [168] U. C. Fischer and D. Pohl, Observation of single-particle plasmons by near-field optical microscopy, *Physical Review Letters* **62**, 458–461 (1989).
- [169] P. Dawson, F. de Fornel, and J. P. Goudonnet, Imaging of Surface Plasmon Propagation and Edge Interaction Using a Photon Scanning Tunneling Microscope, *Physical Review Letters* **72**, 2927–2930 (1994).
- [170] L. Salomon, G. Bassou, H. Aourag, J. P. Dufour, F. de Fornel, F. Carcenac, and A. V. Zayats, Local excitation of surface plasmon polaritons at discontinuities of a metal film : Theoretical analysi and optical near-field measurements, *Physical Review B* **65**, 125409–1–5 (2002).
- [171] B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye, and D. W. Pohl, Local Excitation, Scattering, and Interference of Surface Plasmons, *Physical Review Letters* **77**, 1889–1892 (1996).
- [172] L. Novotny, B. Hecht, and D. W. Pohl, Interference of locally excited surface plasmons, *Journal of Applied Physics* **81**, 1798–1806 (1997).
- [173] D. Van Labeke, F. I. Baida, and J. M. Vigoureux, A theoretical study of near-field detection and excitation of surface plasmons, *Ultramicroscopy* **71**, 351–359 (1998).

- [174] F. I. Baida, D. Van Labeke, and J. M. Vigoureux, Near-field surface plasmon microscopy : A numerical study of plasmon excitation, propagation, and edge interaction using a three-dimensional Gaussian beam, *Physical Review B* **60**, 7812–7815 (1999).
- [175] F. I. Baida, D. Van Labeke, A. Bouhelier, T. Huser, and D. Pohl, Propagation and diffraction of locally excited surface plasmons, *Journal of the Optical Society of America A* **18**, 1552–1561 (2001).
- [176] A. Bouhelier, T. Huser, H. Tamaru, H. J. Güntherodt, D. Pohl, F. I. Baida, D. Van Labeke, and D. Pohl, Plasmon optics of structured silver films, *Physical Review B* **63**, 155404–1–9 (2001).
- [177] J. C. Weeber, A. Dereux, C. Girard, J. R. Krenn, and J. P. Goudonnet, Plasmon polaritons of metallic nanowires for controlling submicron propagation of light, *Physical Review B* **60**, 9061–9068 (1999).
- [178] J. C. Weeber, J. R. Krenn, A. Dereux, B. Lamprecht, Y. Lacroute, and J. P. Goudonnet, Near-field optical observation of surface plasmon polariton propagation on thin metal stripes, *Physical Review B* **64**, 45411–1–6 (2001).
- [179] R. M. Dickson and L. Lyon, Unidirectional Plasmon Propagation in Metallic Nanowires, *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 6095–6098 (2000).
- [180] M. Quinten, A. Leitner, J. R. Krenn, and F. R. Aussenegg, Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles, *Optics Letters* **23**, 1331–1333 (1998).
- [181] J. Weeber, C. Girard, J. R. Krenn, A. Dereux, and J. P. Goudonnet, Near-field optical properties of localized plasmons around lithographically designed nanostructures, *Journal of Applied Physics* **86**, 2576–2583 (1999).
- [182] J. Krenn, J. C. Weeber, E. Bourillot, J. P. Goudonnet, B. Schider, A. Leitner, F. R. Aussenegg, and C. Girard, Direct observation of localized surface plasmon coupling, *Physical Review B* **60**, 5029–5033 (1999).
- [183] J. P. Kottmann and O. J. F. Martin, Plasmon resonant coupling in metallic nanowires, *Optics Express* **8**, 655–663 (2001).
- [184] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays, *Nature* **391**, 667–669 (1998).
- [185] L. Martín-Moreno, F. J. García-Vidal, H. J. Lezec, K. M. Pellerin, T. Thio, J. B. Pendry, and T. W. Ebbesen, Theory of Extraordinary Optical Transmission through Sub-wavelength Hole Arrays, *Physical Review Letters* **86**, 1114–1117 (2001).
- [186] H. J. Lezec, A. Degiron, E. Devaux, R. A. Linke, L. Martín-Moreno, F. J. García-Vidal, and T. W. Ebbesen, Beaming Light from a subwavelength Aperture, *Science* **297**, 820–822 (2002).
- [187] R. Quidant, J. C. Weeber, A. Dereux, D. Peyrade, Y. Chen, and C. Girard, Near-field observation of evanescent light wave coupling in subwavelength optical waveguides, *Europhysics Letters* **57**, 191–197 (2002).
- [188] J. C. Weeber, A. Dereux, C. Girard, G. Colas des Francs, J. R. Krenn, and J. P. Goudonnet, Optical addressing at the subwavelength scale, *Physical Review E* **62**, 7381–7388 (2000).
- [189] A. Madrazo and M. Nieto-Vesperinas, Detection of subwavelength Goos-Hänchen shifts from near-field intensities : a numerical simulation, *Optics Letters* **20**, 2445–2447 (1995).

- [190] R. Quidant, *Dispositifs optiques submicroniques : nanofabrication et caractérisation en champ proche*, PhD thesis, Université de Bourgogne, Dijon, France (2002).
- [191] R. Quidant, J. C. Weeber, A. Dereux, D. Peyrade, G. Colas des Francs, C. Girard, and Y. Chen, Addressing and imaging high optical index dielectric ridges in the optical near-field, *Physical Review E* **64**, 66601–1/6 (2001).
- [192] R. Quidant, J. C. Weeber, A. Dereux, D. Peyrade, C. Girard, and Y. Chen, Spatially resolved photonic transfer through mesoscopic heterowires, *Physical Review E* **65**, 36616–1/4 (2002).
- [193] M. L. M. Balistreri, J. P. Korterik, L. Kuipers, and N. F. van Hulst, Local Observation of Phase Singularities in Optical Fields in Waveguide Structures, *Physical Review Letters* **85**, 294–297 (2000).
- [194] D. Mulin, M. Spajer, D. Courjon, F. Carcenac, and Y. Chen, Near-field probing control of optical propagation in bidimensional guiding mesostructures, *Journal of Applied Physics* **87**, 534–537 (2000).
- [195] D. Mulin, C. Girard, G. Colas des Francs, M. Spajer, and D. Courjon, Near-field optical probing of two-dimensional photonic crystals : theory and experiment, *Journal of Microscopy* **202**, 110–116 (2001).
- [196] D. Mulin, *Etude en champ proche optique de la propagation du champ électromagnétique dans des structures planes périodiques sub-longueur d’onde. Application au couplage entre guides d’onde par cristaux photoniques*, PhD thesis, Université de Franche-Comté, Besançon, France (2000).
- [197] C. Hooijer and D. L. A. Lagendijk, Mode density inside an omnidirectional mirror is heavily directional but not small, *Optics Letters* **25**, 1666–1668 (2000).
- [198] G. Colas des Francs, C. Girard, J. C. Weeber, and A. Dereux, Near-field optical addressing of single molecules in coplanar geometry : a theoretical study, *Journal of Microscopy* **202**, 307–312 (2001).
- [199] G. Colas des Francs and C. Girard, Coplanar devices for the optical addressing of single molecules, *Nanotechnology* **12**, 75–79 (2001).
- [200] C. Girard, A. Dereux, R. Quidant, G. Colas des Francs, and J. C. Weeber, Subwavelength Optical Devices for Nanometer Scale Applications, *International Journal of Nanosciences* **1**, 63–78 (2002).
- [201] S. Gerdes, T. Ondarçuhu, S. Cholet, and C. Joachim, Combing a carbon nanotube on a flat metal-insulator-metal nanojunction, *Europhysics Letters* **48**, 292–298 (1999).
- [202] S. Gerdes, T. Ondarçuhu, S. Cholet, and C. Joachim, Combing a nanofibretube in a nanojunction, *Nanotechnology* **10**, 39–44 (1999).
- [203] M. L. M. Balistreri, H. Gersen, J. P. Korterik, L. Kuipers, and N. F. van Hulst, Tracking Femtosecond Laser Pulses in Space and Time, *Science* **294**, 1080–1082 (2001).
- [204] M. Paulus, P. Gay-Balmaz, and O. Martin, Accurate and efficient computation of the Green’s tensor for stratified media, *Physical Review E* **62**, 5797–5807 (2000).
- [205] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions*, Dover Publications, New York (1970).
- [206] M. S. Tomaš, Green function for multilayers : Light scattering in planar cavities, *Physical Review A* **51**, 2545–2558 (1995).

Quatrième partie

Annexes

DIFFÉRENTES FORMES DES TENSEURS SUSCEPTIBILITÉ DU CHAMP DANS LE VIDE ET EN PRÉSENCE D'UNE SURFACE PLANE

1 Susceptibilité du champ dans le vide

Nous rappelons la forme générale de la susceptibilité du champ dans le vide (voir l'expression (II.40) du chapitre II)

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = [-k_0^2 \mathbf{T}_1(\mathbf{R}) - ik_0 \mathbf{T}_2(\mathbf{R}) + \mathbf{T}_3(\mathbf{R})] e^{ik_0 R}, \quad (\text{A.1})$$

où $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0$. Dans cette écriture, nous avons séparé les contributions associées au champ lointain (\mathbf{T}_1) et au champ proche (\mathbf{T}_2 and \mathbf{T}_3)

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{T}_1(\mathbf{R}) = \frac{\mathbf{R}\mathbf{R} - IR^2}{R^3} \\ \mathbf{T}_2(\mathbf{R}) = \frac{3\mathbf{R}\mathbf{R} - IR^2}{R^4} \\ \mathbf{T}_3(\mathbf{R}) = \frac{3\mathbf{R}\mathbf{R} - IR^2}{R^5} \end{array} \right. . \quad (\text{A.2})$$

1.1 Forme non-retardée et limite électrostatique

Dans la zone de champ proche, les distances en jeu sont petites devant la longueur d'onde utilisée et les effets de retard disparaissent. L'expression (A.1) de la susceptibilité du champ dans le vide se réduit alors à

$$\mathbf{S}_0^{stat}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \mathbf{T}_3(\mathbf{R}). \quad (\text{A.3})$$

On retrouve la limite électrostatique de la susceptibilité du champ dans le vide.

1.2 Forme asymptotique retardée

A l'opposé, pour des distances grandes devant la longueur d'onde (zone d'onde), on peut utiliser une forme asymptotique qui ne fait intervenir que les termes capables de rayonner de

l'énergie [119].

$$\mathbf{S}_0^{+\infty}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = -k_0^2 \mathbf{T}_1(\mathbf{R}) e^{ik_0 R}, \quad (\text{A.4})$$

$$= k_0^2 \frac{e^{ik_0 r}}{r} e^{-ik_0 \mathbf{n}_r \cdot \mathbf{r}_0} \times \begin{bmatrix} 1 - \sin^2 \theta \cos^2 \varphi & -\sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi & -\sin \theta \cos \theta \cos \varphi \\ -\sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi & 1 - \sin^2 \theta \sin^2 \varphi & -\sin \theta \cos \theta \sin \varphi \\ -\sin \theta \cos \theta \cos \varphi & -\sin \theta \cos \theta \sin \varphi & \sin^2 \theta \end{bmatrix}. \quad (\text{A.5})$$

Pour obtenir la dernière ligne, nous avons utilisé l'approximation $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0 \approx r - \mathbf{n}_r \cdot \mathbf{r}_0$ aux grandes valeurs de r (\mathbf{n}_r est le vecteur unitaire défini par $\mathbf{r} = r \mathbf{n}_r$). Les angles θ et φ définissent les coordonnées sphériques du point d'observation \mathbf{r} (figure (1)).

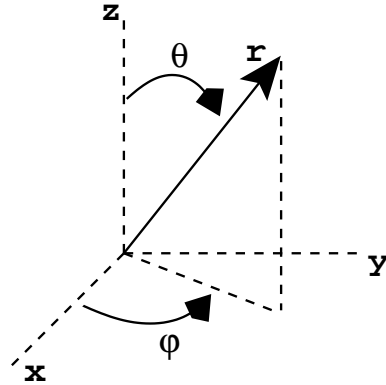


FIG. 1 – Définition des coordonnées sphériques du point d'observation $\mathbf{r} = (r, \theta, \varphi)$.

2 Susceptibilité du champ en présence d'une surface

Nous cherchons à déterminer la forme du tenseur susceptibilité du champ associé à la géométrie de référence décrite figure (2) constituée d'une surface dans tout le demi-espace $z < 0$. Nous reproduisons dans cette annexe une méthode décrite par G. Agarwal [67]. Le tenseur susceptibilité du champ est le propagateur du champ électrique rayonné par dipôle oscillant $\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}_0 \cos(\omega t)$. En conséquence, les lois classiques de l'électromagnétisme permettent un accès direct à la contribution \mathbf{S}_{surf} engendrée par la surface

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega). \quad (\text{A.6})$$

2.1 Décomposition en ondes planes

Dans le demi-espace $z < 0$, la décomposition en ondes planes des champs électrique et magnétique conduit aux expressions suivantes :

$$\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \int \int dudv \mathcal{E}^{(1)}(u, v) e^{i\mathbf{K}'_1 \cdot \mathbf{r}}, \quad \text{avec} \quad (\text{A.7})$$

$$\mathbf{K}'_1 \cdot \mathcal{E}^{(1)} = 0, \quad \mathbf{K}'_1 = (u, v, -w), \quad w^2 = \epsilon_{surf} k_0^2 - u^2 - v^2, \quad \text{Im}(w) \geq 0$$

et,

$$\begin{aligned} \mathbf{B}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) &= \frac{1}{ik_0} \nabla \wedge \mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) \\ &= \int \int \frac{dudv}{k_0} \mathbf{K}'_1 \wedge \mathcal{E}^{(1)}(u, v) e^{i\mathbf{K}'_1 \cdot \mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

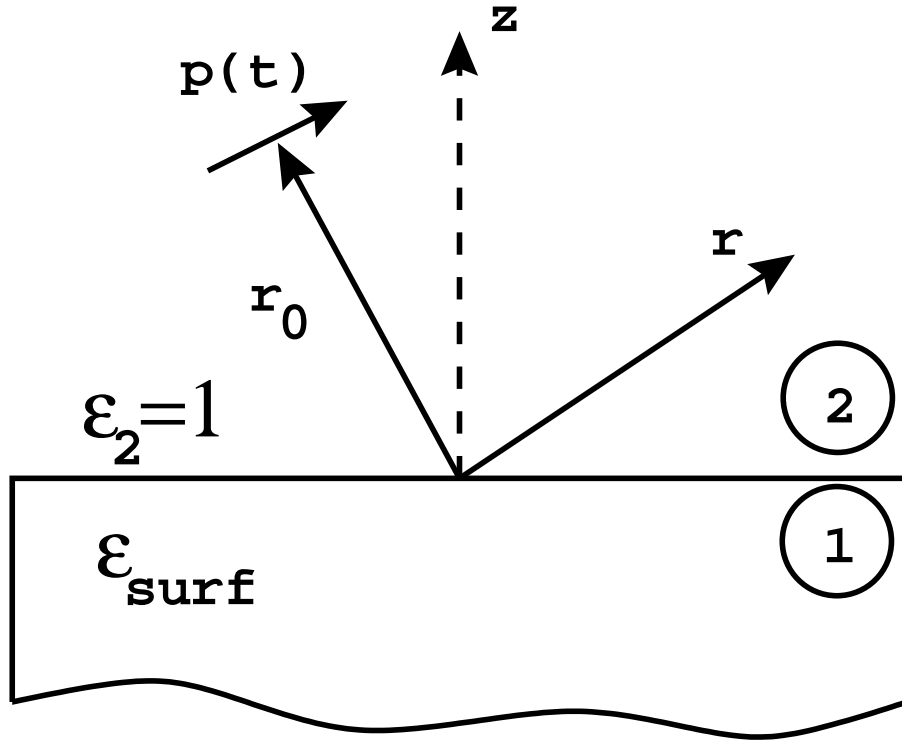


FIG. 2 – Géométrie du problème. On recherche le champ engendré en \mathbf{r} par le dipôle $\mathbf{p}(t)$ situé en \mathbf{r}_0 , en présence d'une surface de constante diélectrique ϵ_{surf} .

De la même manière, dans la région située au-dessus de la surface, le champ électrique est donné par

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{(2)}(\mathbf{r}, \omega) &= \iint dudv \mathcal{E}^{(2)}(u, v) e^{i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{E}_p(\mathbf{r}, \omega), \\ \mathbf{K}_0 \cdot \mathcal{E}^{(2)} &= 0, \mathbf{K}_0 = (u, v, w_0), w_0^2 = k_0^2 - u^2 - v^2, \text{Im}(w_0) \geq 0, \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

où $\mathbf{E}_p(\mathbf{r}, \omega)$ est le champ dipolaire dans le vide :

$$\mathbf{E}_p(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{p}(\omega). \quad (\text{A.10})$$

Pour aller plus avant, il faut décomposer en ondes planes le champ électrique $\mathbf{E}_p(\mathbf{r})$. Cet objectif peut être réalisé en introduisant la représentation de Weyl de la susceptibilité du champ dans vide [67, 108]

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \frac{i}{2\pi} \iint \frac{dudv}{w_0} [\mathbf{I}k_0^2 - \mathbf{K} \cdot \mathbf{K}] e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)}, \mathbf{K} = (u, v, w_0 \text{signe}(z - z_0)), \quad (\text{A.11})$$

$$\text{et } \mathbf{E}_p(\mathbf{r}, \omega) = \frac{i}{2\pi} \iint \frac{dudv}{w_0} [-\mathbf{K} \wedge (\mathbf{K} \wedge \mathbf{p}(\omega))] e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)}. \quad (\text{A.12})$$

Le champ magnétique est alors déduit de l'équation de Maxwell-Faraday

$$\mathbf{B}^{(2)}(\mathbf{r}, \omega) = \iint \frac{dudv}{k_0} \mathbf{K}_0 \wedge \mathcal{E}^{(2)}(u, v) e^{i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}} + \frac{ik_0}{2\pi} \iint \frac{dudv}{w_0} \mathbf{K} \wedge \mathbf{p}(\omega) e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)}.$$

2.2 Conditions aux limites

La continuité de la composante parallèle du champ électrique et du champ magnétique (milieux non magnétiques) à l'interface $z = 0$ s'écrit

$$\mathcal{E}_{\parallel}^{(1)} = \mathcal{E}_{\parallel}^{(2)} - v(\mathbf{r}_0)[\mathbf{K}'_0 \wedge (\mathbf{K}'_0 \wedge \mathbf{p}(\omega))]_{\parallel}, \text{ et} \quad (\text{A.13})$$

$$\mathbf{K}'_1 \wedge \mathcal{E}^{(1)} = \mathbf{K}_0 \wedge \mathcal{E}^{(2)} + v(\mathbf{r}_0)k_0^2 \mathbf{K}'_0 \wedge \mathbf{p}(\omega), \text{ en notant } v(\mathbf{r}_0) = \frac{i}{2\pi w_0} e^{i\mathbf{K}'_0 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)}. \quad (\text{A.14})$$

D'autre part, en appliquant l'identité $\mathbf{A} \wedge (\mathbf{B} \wedge \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}$ à l'expression $\mathbf{K}'_1 \wedge (\mathbf{K}'_1 \wedge \mathcal{E}^{(1)})$, et en tenant compte de $\mathbf{K}'_1 \cdot \mathcal{E}^{(1)} = 0$, nous obtenons

$$\varepsilon_{surf} k_0^2 \mathcal{E}^{(1)} = (\mathbf{K}'_1 \cdot \mathbf{K}_0) \mathcal{E}^{(2)} - (\mathbf{K}'_1 \cdot \mathcal{E}^{(2)}) \mathbf{K}_0 - v(\mathbf{r}_0) k_0^2 [\mathbf{K}'_1 \wedge (\mathbf{K}'_0 \wedge \mathbf{p}(\omega))]. \quad (\text{A.15})$$

De plus, $\mathbf{K}_0 \cdot \mathcal{E}^{(2)} = 0$ permet d'écrire

$$\mathbf{K}'_1 \cdot \mathcal{E}^{(2)} = u\mathcal{E}_x^{(2)} + v\mathcal{E}_y^{(2)} - w\mathcal{E}_z^{(2)} = (\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathcal{E}^{(2)}) \left(1 + \frac{w}{w_0}\right). \quad (\text{A.16})$$

Finalement, en projetant la relation (A.15) dans le plan (Oxy), on obtient

$$\varepsilon_{surf} k_0^2 \mathcal{E}_{\parallel}^{(1)} = (\mathbf{K}'_1 \cdot \mathbf{K}_0) \mathcal{E}_{\parallel}^{(2)} - \left(1 + \frac{w}{w_0}\right) (\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathcal{E}^{(2)}) \mathbf{k}_{\parallel} - v(\mathbf{r}_0) k_0^2 [\mathbf{K}'_1 \wedge (\mathbf{K}'_0 \wedge \mathbf{p}(\omega))]_{\parallel}. \quad (\text{A.17})$$

2.3 Champ au-dessus de la surface

On utilise l'équation (A.13) pour éliminer $\mathcal{E}^{(1)}$ dans la relation (A.17)

$$[\varepsilon_{surf} k_0^2 - \mathbf{K}'_1 \cdot \mathbf{K}_0] \mathcal{E}_{\parallel}^{(2)} + \left(1 + \frac{w}{w_0}\right) (\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathcal{E}^{(2)}) \mathbf{k}_{\parallel} = v(\mathbf{r}_0) k_0^2 \{ \varepsilon_{surf} [\mathbf{K}'_0 \wedge (\mathbf{K}'_0 \wedge \mathbf{p}(\omega))]_{\parallel} - [\mathbf{K}'_1 \wedge (\mathbf{K}'_0 \wedge \mathbf{p}(\omega))]_{\parallel} \}. \quad (\text{A.18})$$

En effectuant respectivement le produit scalaire et le produit vectoriel avec la composante \mathbf{k}_{\parallel} du vecteur d'onde, cette relation mène aux deux équations suivantes :

$$[\varepsilon_{surf} k_0^2 - \mathbf{K}'_1 \cdot \mathbf{K}_0 + \left(1 + \frac{w}{w_0}\right) \mathbf{k}_{\parallel}^2] \mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathcal{E}_{\parallel}^{(2)} = v(\mathbf{r}_0) k_0^2 (w - \varepsilon_{surf} w_0) \{ w_0 \mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{p}_{\parallel}(\omega) + \mathbf{k}_{\parallel}^2 p_z(\omega) \}, \text{ et} \quad (\text{A.19})$$

$$[\varepsilon_{surf} k_0^2 - \mathbf{K}'_1 \cdot \mathbf{K}_0] \mathbf{k}_{\parallel} \wedge \mathcal{E}_{\parallel}^{(2)} = v(\mathbf{r}_0) k_0^2 (\mathbf{k}_{\parallel}^2 + w w_0 - \varepsilon_{surf} k_0^2) \mathbf{k}_{\parallel} \wedge \mathbf{p}_{\parallel}(\omega). \quad (\text{A.20})$$

Par ailleurs, l'identité $\mathbf{k}_{\parallel}^2 = k_0^2 - w_0^2 = \varepsilon_{surf} k_0^2 - w^2$ permet d'écrire

$$k_0^2 = \frac{w^2 - w_0^2}{\varepsilon_{surf} - 1}, \text{ et } \mathbf{k}_{\parallel}^2 + w w_0 = \frac{(w + \varepsilon_{surf} w_0)(w - w_0)}{\varepsilon_{surf} - 1}. \quad (\text{A.21})$$

De plus

$$\varepsilon_{surf} k_0^2 - \mathbf{K}'_1 \cdot \mathbf{k}_0 + \mathbf{k}_{\parallel} \left(1 + \frac{w}{w_0}\right) = \left(1 + \frac{w}{w_0}\right) (\mathbf{k}_{\parallel} + w w_0). \quad (\text{A.22})$$

Ainsi, le système d'équations (A.20) devient

$$\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathcal{E}_{\parallel}^{(2)} = v(\mathbf{r}_0) w_0 \Delta_p (w_0 \mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{p}_{\parallel}(\omega) + k_{\parallel}^2 p_z(\omega)), \quad (\text{A.23})$$

$$\mathbf{k}_{\parallel} \wedge \mathcal{E}_{\parallel}^{(2)} = -v(\mathbf{r}_0) k_0^2 \Delta_s \mathbf{k}_{\parallel} \wedge \mathbf{p}_{\parallel}(\omega), \text{ avec} \quad (\text{A.23})$$

$$\Delta_p = \frac{w - \varepsilon_{surf} w_0}{w + \varepsilon_{surf} w_0}, \Delta_s = \frac{w - w_0}{w + w_0}. \quad (\text{A.24})$$

Les composantes du champ électrique au-dessus de la surface sont obtenues en écrivant

$$\mathcal{E}_x^{(2)} = \frac{u(\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathcal{E}_{\parallel}^{(2)}) - v(\mathbf{k}_{\parallel} \wedge \mathcal{E}_{\parallel}^{(2)})}{k_{\parallel}^2}, \quad (\text{A.25})$$

$$\mathcal{E}_y^{(2)} = \frac{u(\mathbf{k}_{\parallel} \wedge \mathcal{E}_{\parallel}^{(2)}) + v(\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathcal{E}_{\parallel}^{(2)})}{k_{\parallel}^2}, \quad (\text{A.26})$$

$$\mathcal{E}_z^{(2)} = -\frac{1}{w_0}(u\mathcal{E}_x^{(2)} + v\mathcal{E}_y^{(2)}). \quad (\text{A.27})$$

Finalement, le champ électrique optique créé par le dipôle au-dessus de la surface s'écrit

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = [\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) + \mathbf{S}_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)] \cdot \mathbf{p}(\omega), \quad (\text{A.28})$$

où, pour $z > 0$, la contribution de la surface est donnée par

$$\mathbf{S}_s^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \frac{i}{2\pi} \int \int dk_x dk_y e^{i[k_x(x-x_0) + k_y(y-y_0) + w_0(z+z_0)]} \mathbf{N}_{surf}(k_x, k_y),$$

$$\mathbf{N}_{surf}(k_x, k_y) = \begin{bmatrix} \Delta_p w_0 \frac{k_x^2}{k_{\parallel}^2} - \Delta_s \frac{k_0^2 k_y^2}{w_0 k_{\parallel}^2} & \Delta_p w_0 \frac{k_x k_y}{k_{\parallel}^2} + \Delta_s \frac{k_0^2 k_x k_y}{w_0 k_{\parallel}^2} & \Delta_p k_x \\ \Delta_p w_0 \frac{k_x k_y}{k_{\parallel}^2} + \Delta_s \frac{k_0^2 k_x k_y}{w_0 k_{\parallel}^2} & \Delta_p w_0 \frac{k_y^2}{k_{\parallel}^2} - \Delta_s \frac{k_0^2 k_x^2}{w_0 k_{\parallel}^2} & \Delta_p k_y \\ -\Delta_p k_x & -\Delta_p k_y & -\Delta_p \frac{k_{\parallel}^2}{w_0} \end{bmatrix} \quad (\text{A.29})$$

$$w^2 = \epsilon_{surf} k_0^2 - k_{\parallel}^2; w_0^2 = k_0^2 - k_{\parallel}^2,$$

$$\Delta_p = \frac{w - \epsilon_{surf} w_0}{w + \epsilon_{surf} w_0}, \quad \Delta_s = \frac{w - w_0}{w + w_0}.$$

Effectuons maintenant le changement de variables $k_x = k_{\parallel} \cos \alpha$, $k_y = k_{\parallel} \sin \alpha$, soit

$$\mathbf{S}_s^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \frac{i}{2\pi} \int k_{\parallel} dk_{\parallel} \int d\alpha e^{ik_{\parallel}[(x-x_0)\cos\alpha + (y-y_0)\sin\alpha]} e^{iw_0(z+z_0)} \times$$

$$\begin{bmatrix} \Delta_p w_0 \cos^2 \alpha - \Delta_s \frac{k_0^2}{w_0} \sin^2 \alpha & (\Delta_p w_0 + \Delta_s \frac{k_0^2}{w_0}) \cos \alpha \sin \alpha & \Delta_p k_{\parallel} \cos \alpha \\ (\Delta_p w_0 + \Delta_s \frac{k_0^2}{w_0}) \cos \alpha \sin \alpha & \Delta_p w_0 \sin^2 \alpha - \Delta_s \frac{k_0^2}{w_0} \cos^2 \alpha & \Delta_p k_{\parallel} \sin \alpha \\ -\Delta_p k_{\parallel} \cos \alpha & -\Delta_p k_{\parallel} \sin \alpha & -\Delta_p \frac{k_{\parallel}^2}{w_0} \end{bmatrix} \quad (\text{A.30})$$

$$w^2 = \epsilon_{surf} k_0^2 - k_{\parallel}^2, \quad w_0^2 = k_0^2 - k_{\parallel}^2,$$

$$\Delta_p = \frac{w - \epsilon_{surf} w_0}{w + \epsilon_{surf} w_0}, \quad \Delta_s = \frac{w - w_0}{w + w_0}.$$

On peut réécrire cette expression sous une forme plus condensée à l'aide des fonctions de Bessel [204]. Pour cela, on utilise les coordonnées cylindriques

$$\begin{cases} x - x_0 = \rho \cos \varphi, \\ y - y_0 = \rho \sin \varphi, \\ Z = z + z_0 \end{cases} \quad (\text{A.31})$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned}
\mathbf{S}_s^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) &= \int_0^\infty dk_{\parallel} [\mathbf{f}^s(k_{\parallel}, \rho, \varphi) + \mathbf{f}^p(k_{\parallel}, \rho, \varphi)] e^{i\omega_0 Z}, \text{ avec} & (A.32) \\
f_{xx}^s &= -i\Delta_s \frac{k_0^2}{w_0} k_{\parallel} [\sin^2 \varphi J_0(k_{\parallel} \rho) + \frac{1}{k_{\parallel} \rho} \cos(2\varphi) J_1(k_{\parallel} \rho)], \\
f_{xx}^p &= i\Delta_p w_0 k_{\parallel} [\cos^2 \varphi J_0(k_{\parallel} \rho) - \frac{1}{k_{\parallel} \rho} \cos(2\varphi) J_1(k_{\parallel} \rho)], \\
f_{xy}^s &= \frac{i}{2} \Delta_s \frac{k_0^2}{w_0} k_{\parallel} \sin(2\varphi) [-J_0(k_{\parallel} \rho) + \frac{2}{k_{\parallel} \rho} J_1(k_{\parallel} \rho)], \\
f_{xy}^p &= \frac{i}{2} \Delta_p w_0 k_{\parallel} \sin(2\varphi) [-J_0(k_{\parallel} \rho) + \frac{2}{k_{\parallel} \rho} J_1(k_{\parallel} \rho)], \\
f_{xz}^s &= 0, f_{xz}^p = -\Delta_p k_{\parallel}^2 J_1(k_{\parallel} \rho), \\
f_{yx}^s &= f_{xy}^s, f_{yx}^p = f_{xy}^p \\
f_{yy}^s &= -i\Delta_s \frac{k_0^2}{w_0} k_{\parallel} [\cos^2 \varphi J_0(k_{\parallel} \rho) - \frac{1}{k_{\parallel} \rho} \cos(2\varphi) J_1(k_{\parallel} \rho)], \\
f_{yy}^p &= i\Delta_p w_0 k_{\parallel} [\sin^2 \varphi J_0(k_{\parallel} \rho) - \frac{1}{k_{\parallel} \rho} \cos(2\varphi) J_1(k_{\parallel} \rho)], \\
f_{yz}^s &= 0, f_{yz}^p = \Delta_p k_{\parallel}^2 \sin \varphi J_1(k_{\parallel} \rho), \\
f_{zx}^s &= 0, f_{zx}^p = -f_{xz}^p \\
f_{zy}^s &= 0, f_{zy}^p = -f_{yz}^p \\
f_{zz}^s &= 0, f_{zz}^p = -i\Delta_p \frac{k_{\parallel}^3}{w_0} J_0(k_{\parallel} \rho).
\end{aligned}$$

Notons que, en accord avec les propriétés des fonctions de Bessel suivantes [205]

$$J_0(0) = 1 \text{ et } \lim_{x \rightarrow 0} \frac{J_1(x)}{x} = 1/2, \quad (A.33)$$

cette expression reste valable pour $\rho = 0$ [204]. Nous avons utilisé cette expression lors des calculs non-retardés de la durée de vie d'une molécule (voir par exemple la figure (16) du chapitre II) ou des calculs de densité locale d'états photoniques (figure (26) du chapitre III).

Il existe aussi des expressions semblables pour des systèmes multicouches [206, 204].

2.4 Champ au-dessous de la surface

Les conditions aux limites (A.13) conduisent directement à l'expression de la susceptibilité du champ sous la surface (pour plus de lisibilité, l'indice \parallel est omis) :

$$\mathbf{S}_s^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \frac{i}{2\pi} \int_0^\infty dk k \int_0^{2\pi} d\alpha e^{ir[k \sin \theta \cos(\alpha - \varphi) - w \cos \theta]} e^{-i[k \cos \alpha x_0 + k \sin \alpha y_0 + w_0 z_0]}$$

$$\times \begin{bmatrix} (\Delta_p w_0 - \frac{k^2}{w_0}) \cos^2 \alpha & (\Delta_p w_0 - \frac{k^2}{w_0}) \cos \alpha \sin \alpha & (1 + \Delta_p) k \cos \alpha \\ -(\Delta_s \sin^2 \alpha - 1) \frac{k_0^2}{w_0} & +\Delta_s \frac{k_0^2}{w_0} \cos \alpha \sin \alpha & \\ (\Delta_p w_0 - \frac{k^2}{w_0}) \cos \alpha \sin \alpha & (\Delta_p w_0 - \frac{k^2}{w_0}) \sin^2 \alpha & (1 + \Delta_p) k \sin \alpha \\ +\Delta_s \frac{k_0^2}{w_0} \cos \alpha \sin \alpha & -(\Delta_s \cos^2 \alpha - 1) \frac{k_0^2}{w_0} & \\ (1 + \Delta_p) \frac{w_0}{w} k \cos \alpha & (1 + \Delta_p) \frac{w_0}{w} k \sin \alpha & (1 + \Delta_p) \frac{k^2}{w} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.34})$$

où $\mathbf{r} = (r, \theta, \varphi)$ en coordonnées sphériques.

3 Formes approchées de la susceptibilité du champ en présence d'une surface

Bien qu'il soit possible de calculer numériquement la susceptibilité du champ en présence de la surface à partir des expressions générales, il est possible dans de nombreuses situations d'utiliser des formes analytiques approchées. Dans la plupart des cas, seules les régions situées en champ proche ou en champ lointain sont considérées dans nos calculs. En conséquence, on peut utiliser l'une ou l'autre des formes asymptotiques du propagateur de surface. Par exemple, lors de l'étude du SNOM au chapitre III (paragraphe (3)), l'illumination se faisait dans la zone de champ proche au-dessus de la surface et la détection se faisait dans la zone de champ lointain sous la surface.

3.1 Zone de champ proche

Dans la zone de champ proche, la contribution de la surface peut être évaluée à l'aide de la théorie du dipôle image [72]. On obtient alors (voir l'équation (II.59) du paragraphe (2.3), chapitre II)

$$\mathbf{S}_{surf}^{stat}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \mathbf{T}_3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{im}) \cdot \frac{\epsilon_{surf} - 1}{\epsilon_{surf} + 1} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.35})$$

Nous aurions aussi pu retrouver cette expression en prenant la limite électrostatique ($c \rightarrow \infty$) de la forme exacte (A.29).

3.2 Zone d'onde

Susceptibilité du champ sous la surface

Nous avons démontré que chaque élément de la susceptibilité du champ se met sous la forme (cf. relation (A.34))

$$G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \frac{i}{2\pi} \int_0^\infty dk \int_0^{2\pi} d\alpha g(k, \alpha) e^{irf(k, \alpha)}, \quad (\text{A.36})$$

$$f(k, \alpha) = k \sin \theta \cos(\alpha - \varphi) - w \cos \theta.$$

Pour les grandes valeurs de r , ces intégrales admettent pour forme asymptotique (voir l'annexe III de "Principles of optics" de M. Born et E. Wolf [112]) :

$$G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \sim_\infty \frac{1}{|\tan \theta|} g(\tilde{k}, \tilde{\alpha}) e^{irf(\tilde{k}, \tilde{\alpha})} e^{ik_1 r} \frac{1}{r} \quad (\text{A.37})$$

où $k_1 = nk_0$ est le vecteur d'onde dans la surface, $n = \sqrt{\epsilon_{surf}}$ l'indice optique de la surface et $(\tilde{k}, \tilde{\alpha})$ définit le point selle de la fonction f

$$\frac{\partial f}{\partial k}(\tilde{k}, \tilde{\alpha}) = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial \alpha}(\tilde{k}, \tilde{\alpha}) = 0. \quad (\text{A.38})$$

Nous en déduisons la forme asymptotique suivante [119, 91]

$$\mathbf{S}_{surf}^{-\infty}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = k_0^2 e^{-ik_1 \sin \theta [\cos \varphi x_0 + \sin \varphi y_0]} e^{-i(1 - \epsilon_{surf} \sin^2 \theta)^{1/2} z_0} e^{ik_1 r} \frac{1}{r} \times \begin{bmatrix} \cos^2 \varphi \cos \theta \Phi_p & \sin \varphi \cos \varphi \cos \theta \Phi_p & -\cos \varphi \sin \theta \cos \theta \epsilon_{surf} \tau_p \\ + \sin^2 \varphi \cos \theta \Phi_s & -\sin \varphi \cos \varphi \cos \theta \Phi_s & \\ \sin \varphi \cos \varphi \cos \theta \Phi_p & \sin^2 \varphi \cos \theta \Phi_p & -\sin \varphi \sin \theta \cos \theta \epsilon_{surf} \tau_p \\ -\sin \varphi \cos \varphi \cos \theta \Phi_s & + \cos^2 \varphi \cos \theta \Phi_s & \\ -\cos \varphi \sin \theta \Phi_p & -\cos \varphi \sin \theta \Phi_p & \sin^2 \theta \epsilon_{surf} \tau_p \end{bmatrix}, \quad (\text{A.39})$$

avec

$$\tau_s = \frac{2k_0(1 - \epsilon_{surf} \sin^2 \theta)^{1/2}}{-nk_0 \cos \theta + k_0(1 - \epsilon_{surf} \sin^2 \theta)^{1/2}}, \quad \Phi_s = \frac{n\tau_s}{(1 - \epsilon_{surf} \sin^2 \theta)^{1/2}},$$

$$\tau_p = \frac{2nk_0 \cos \theta}{nk_0 \cos \theta - \epsilon_{surf} k_0(1 - \epsilon_{surf} \sin^2 \theta)^{1/2}}, \quad \Phi_p = (1 - \epsilon_{surf} \sin^2 \theta)^{1/2} n\tau_p. \quad (\text{A.40})$$

Cette expression est en accord avec celle obtenue par L. Novotny pour une géométrie similaire [119]. Nous avons utilisé cette expression lors du calcul de l'énergie transmise au paragraphe (3.1) du chapitre III (cf. figure (14) du chapitre III).

Susceptibilité du champ au-dessus de la surface

Au chapitre III, nous avons démontré que le signal détecté par un microscope à sonde moléculaire en mode illumination (SNOM, paragraphe (3)) est directement proportionnel à la LDOS à la position de la molécule. Pour établir cette relation, nous avons d'abord supposé que le signal détecté sous la surface était le même que celui que l'on détecterait dans tout l'espace (relation (III.32) du chapitre III). Nous avons ensuite vérifié numériquement cette équivalence (figure (17b) du chapitre III). Pour cela, nous avons eu besoin de la forme de la susceptibilité du champ dans la zone d'onde au-dessus de la surface (figure (18) du chapitre III).

On procède de manière identique à celle utilisée au paragraphe précédent pour arriver à la forme approchée suivante [119] :

$$\mathbf{S}_{surf}^{+\infty}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = -k_0^2 \frac{e^{ik_0 r}}{r} e^{-ik_0 \sin \theta [\cos \varphi x_0 + \sin \varphi y_0]} e^{ik_0 \cos \theta z_0} \times \begin{bmatrix} r_p \cos^2 \theta \cos^2 \varphi - r_s \sin^2 \varphi & (r_p \cos^2 \theta + r_s) \sin \varphi \cos \varphi & r_p \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \\ (r_p \cos^2 \theta + r_s) \sin \varphi \cos \varphi & r_p \cos^2 \theta \sin^2 \varphi - r_s \cos^2 \varphi & r_p \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \\ -r_p \sin \theta \cos \theta \cos \varphi & -r_p \sin \theta \cos \theta \sin \varphi & -r_p \sin^2 \theta \end{bmatrix}, \quad (\text{A.41})$$

avec les coefficients de réflexion donnés par [112]

$$r_s = \frac{\cos \theta - (\epsilon_{surf} - \sin^2 \theta)^{1/2}}{\cos \theta + (\epsilon_{surf} - \sin^2 \theta)^{1/2}}, \text{ et} \quad (\text{A.42})$$

$$r_p = \frac{\epsilon_{surf} \cos \theta - (\epsilon_{surf} - \sin^2 \theta)^{1/2}}{\epsilon_{surf} \cos \theta + (\epsilon_{surf} - \sin^2 \theta)^{1/2}}. \quad (\text{A.43})$$

ANALYSE NUMÉRIQUE DU LIEN ENTRE LE MODE DÉTECTION (PSTM) ET LE MODE ILLUMINATION (SNOM)

L'objectif de cette annexe est de préciser les spécificités propres aux deux types de configuration de microscopes utilisant une sonde moléculaire que nous avons étudiée au chapitre III. L'équivalence entre le mode collection et le mode illumination, que nous avons déjà utilisée lors de l'analyse de l'image d'un SNOM en termes de LDOS (voir le paragraphe (3.2) du chapitre III) est particulièrement riche d'enseignements en ce sens. Intéressons-nous tout d'abord au montage SNOM *en lumière interdite* [124] décrit figure (1a). Une pointe excitée par un faisceau laser illumine dans le champ proche un objet supporté par une surface transparente et l'énergie transmise est recueillie sous la surface au-delà de l'angle critique. E. Méndez *et al* [63] ont montré, en appliquant le théorème de réciprocité, que ce montage est équivalent à la variante du PSTM schématisée figure (1b). La surface y est illuminée par réflexion totale interne et le champ optique de surface qui se forme au-dessus de l'objet est détecté par la pointe. Nous retrouvons exactement le système que nous avons étudié dans la première partie du chapitre III, à ceci près que dans le PSTM réciproque représenté sur la figure (1b), la lumière incidente est non polarisée contrairement au cas traité au paragraphe (2) du chapitre III. Nous

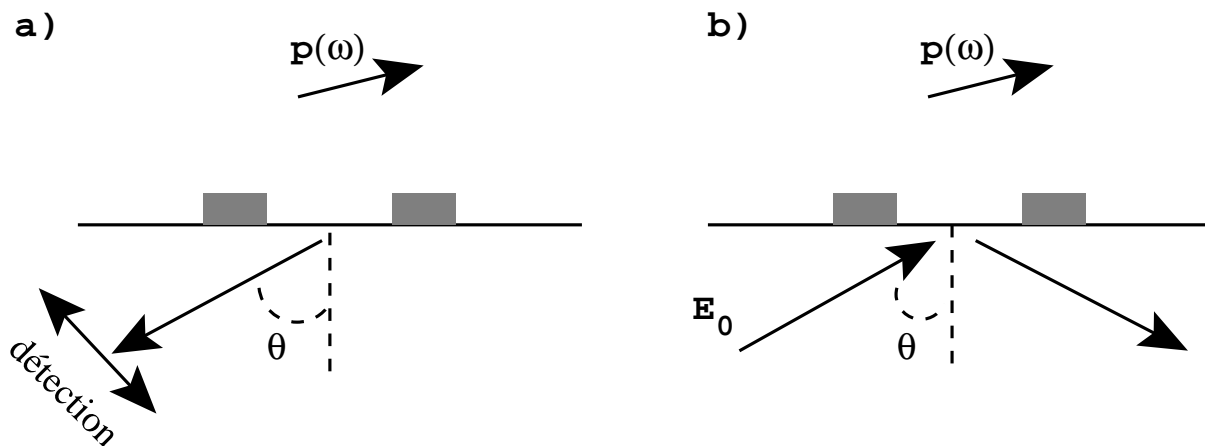


FIG. 1 – a) SNOM *en lumière interdite*. b) PSTM équivalent ; le faisceau incident \mathbf{E}_0 est non polarisé.

touchons là au coeur du problème ; il est possible de n'utiliser que des microscopes en champ

proche d'une seule catégorie - c'est à dire exclusivement à sonde passive ou exclusivement à sonde active - pour mesurer au choix le champ électrique ou la LDOS. Toutefois, cela suppose de maîtriser parfaitement la polarisation et l'isotropie du faisceau incident. Cette difficulté peut être facilement contournée expérimentalement en utilisant le montage approprié : le montage de type PSTM est mieux adapté au cas d'une illumination polarisée et unidirectionnelle alors que le montage SNOM revient à créer artificiellement une illumination non polarisée et de nature unidirectionnelle ou isotrope selon l'angle de détection utilisé.

Pour illustrer ces liens nous considérons les trois montages de la figure (2). Le premier est le PSTM, le deuxième le SNOM en lumière interdite équivalent et le dernier le SNOM à grand angle de détection. Nous considérons de nouveau le système de deux plots d'oxyde de titane (voir le paragraphe *simulation numérique* de la section (3.1) du chapitre III). La sonde moléculaire - utilisée au choix comme détecteur ou comme émetteur du champ proche optique - est de nouveau modélisée par un dipôle orienté selon l'axe Y. Pour avoir une parfaite réciprocité entre le PSTM et le SNOM, il faut tenir compte du polariseur placé devant le détecteur du SNOM équivalent. Les signaux détectés calculés pour chaque configuration sont donnés sur la seconde colonne de la figure (2).

Cette dernière figure donne un aperçu rapide des notions développées dans le chapitre sur les systèmes imageurs. De plus, l'ensemble des configurations expérimentales de microscopes optiques en champ proche peut être ramené aux deux seuls cas traités ici - le PSTM ou le SNOM à grand angle de détection. Cela signifie que le signal détecté est une cartographie soit de l'intensité du champ électrique, soit de la LDOS.

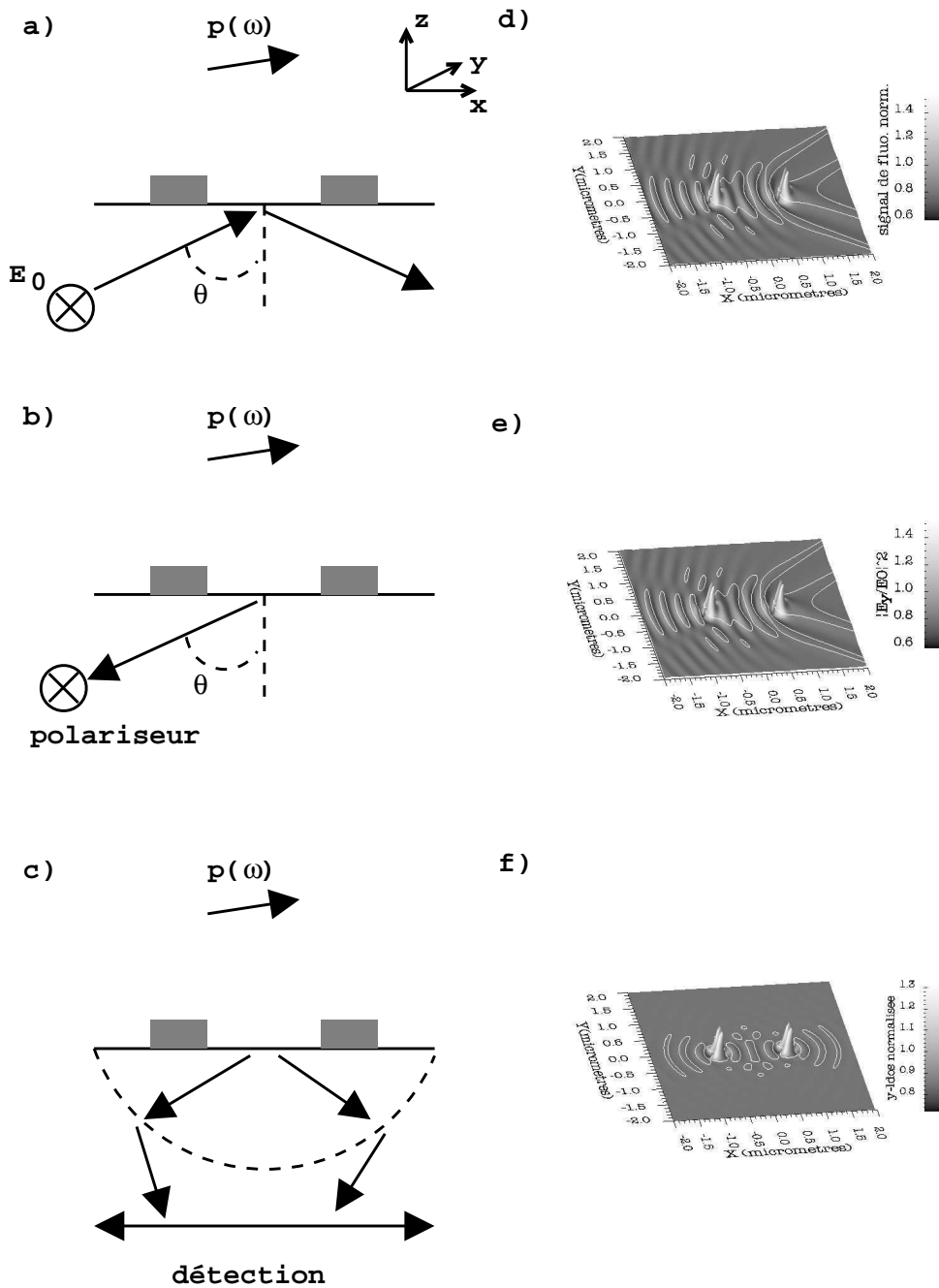


FIG. 2 – Différentes configurations de microscopes optiques en champ proche. Le dipôle $\mathbf{p}(\omega)$ est orienté selon l'axe Y. a) PSTM, le champ incident est polarisé TE, b) SNOM en lumière interdite équivalent et c) SNOM à grand angle de détection. Les images calculées pour chacune de ces configurations sont représentées figures d), e) et f) respectivement ($\theta = 55^\circ$ et $\lambda_0 = 630 \text{ nm}$).

ETUDE DU PSTM À SONDE MOLÉCULAIRE À L'AIDE DES ÉQUATIONS DE BLOCH OPTIQUES

Dans le chapitre IV, nous avons présenté un formalisme qui associe susceptibilité du champ et équations de Bloch optiques. Cette association peut être mise en oeuvre pour décrire le phénomène de fluorescence d'une molécule excitée dans le champ proche optique. Nous allons étudier dans cette annexe un cas simple pour nous familiariser avec ce formalisme. De plus, au cours de cette illustration, nous insisterons sur les liens avec la description phénoménologique du chapitre II. En effet, au cours de la présentation de l'approche quantique du chapitre IV, nous avons retrouvé de nombreux résultats obtenus lors de l'approche classique basée sur la résolution des équations de Maxwell. Tout d'abord, nous avons démontré que les deux approches conduisent aux mêmes résultats pour la forme du champ proche électrique. En particulier, l'approche quantique conduit à définir la susceptibilité du champ à partir des valeurs moyennes d'opérateurs sur les états du champ. Par conséquent, ces résultats sont compatibles avec l'approche classique de résolution des équations de Maxwell. Concernant les propriétés de fluorescence, nous avons aussi mis en évidence des points communs entre les deux approches. Principalement, l'influence de l'environnement sur les durées de vie de fluorescence et sur les énergies des niveaux excités. Nous choisissons l'étude du PSTM à sonde moléculaire comme fil conducteur pour la comparaison des deux modèles. Les confrontations avec les relations obtenues dans la première partie du chapitre III nous indiqueront les limites de validité du modèle phénoménologique.

Pour cela, nous appliquons le formalisme décrit au chapitre IV au système de la figure (1). La molécule est décrite par son niveau fondamental $|a\rangle$ et son niveau excité $|b\rangle$. Cette molécule est excitée par le champ proche électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ créé à proximité de nanostructures. Ce champ est obtenu par réflexion totale interne sous la surface de l'échantillon.

1 Champ proche électrique

Nous ne revenons pas sur le calcul du champ d'excitation à la position de la molécule qui est identique à celui effectué au paragraphe (2.1) du chapitre III. En supposant que ce champ est polarisé linéairement à la position de la molécule, nous avons obtenu la relation (III.10)

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_m, t) = \text{Re}[\mathbf{E}(\mathbf{r}_m, \omega_1)e^{-i\omega_1 t}], \quad (\text{C.1})$$

$$= \mathbf{e}(\mathbf{r}_m, \omega_1) \cos(\omega_1 t - \varphi(\mathbf{r}_m)). \quad (\text{C.2})$$

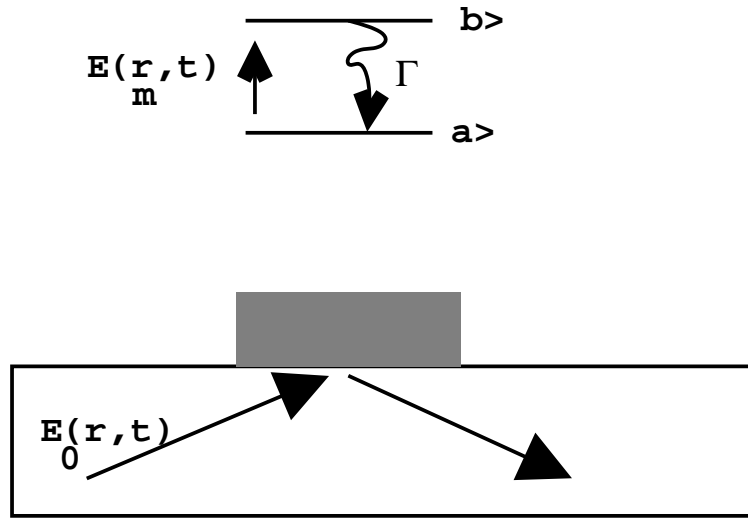


FIG. 1 – Etude du PSTM à sonde moléculaire. La molécule fluorescente supportée par la pointe intervient par son niveau fondamental $|a\rangle$ et son niveau excité $|b\rangle$. Elle est utilisée pour sonder le champ proche électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ formé par réflexion totale interne sous la surface.

où l'amplitude du champ est donnée par l'équation de Lippmann–Schwinger (III.8)

Avant de continuer cette étude, il est important de revenir sur les conditions de cartographie du champ proche optique à l'aide d'un PSTM à sonde moléculaire. Dans l'étude du chapitre III, nous avons supposé que la molécule est d'abord excitée par le champ proche électrique. Une fois le régime stationnaire atteint, le faisceau incident est coupé et on détecte le signal de fluorescence rayonné par la molécule. Pour comparer les deux approches, nous devons nous placer dans les mêmes conditions. Il faut donc déterminer l'état de la molécule dans le régime stationnaire avant d'étudier sa relaxation en absence de champ.

2 Régime stationnaire

Nous appliquons maintenant une méthode générale de résolution des équations de Bloch optiques en régime stationnaire. Nous ne détaillons pas les calculs qui sont déjà développés dans de nombreux ouvrages. On pourra par exemple se référer au chapitre V de la référence [134]. En régime stationnaire, les fréquences d'oscillation sont imposées par celle du champ d'excitation. Il est alors plus simple de résoudre les équations d'évolution dans le référentiel tournant lié au champ incident

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_{ab}(t) &= \sigma_{ab}(t)e^{-i(\omega_1 t - \varphi(\mathbf{r}_m))}, \quad \hat{\sigma}_{ba}(t) = \sigma_{ba}(t)e^{i(\omega_1 t - \varphi(\mathbf{r}_m))}, \\ \hat{\sigma}_{aa}(t) &= \sigma_{aa}(t), \quad \hat{\sigma}_{bb}(t) = \sigma_{bb}(t).\end{aligned}\tag{C.3}$$

On écrit alors le cosinus dans la pulsation de Rabi sous forme exponentielle et on ne garde que les termes résonnants (approximation du référentiel tournant). Le système d'équations (IV.112) s'écrit alors ($\delta_L = \omega_1 - \omega_{ba}$ est le décalage entre la pulsation du faisceau incident et celle d'ab-

sorption et $\Gamma = \Gamma_{ba}$)

$$\begin{aligned}
\frac{d\hat{\sigma}_{aa}(t)}{dt} &= -i\frac{\Omega_{ab}}{2}[\hat{\sigma}_{ba}(t) - \hat{\sigma}_{ab}(t)] + \Gamma\hat{\sigma}_{bb}(t) \\
\frac{d\hat{\sigma}_{bb}(t)}{dt} &= i\frac{\Omega_{ab}}{2}[\hat{\sigma}_{ba}(t) - \hat{\sigma}_{ab}(t)] - \Gamma\hat{\sigma}_{bb}(t) \\
\frac{d\hat{\sigma}_{ab}(t)}{dt} &= -i\delta_L\hat{\sigma}_{ab}(t) - i\frac{\Omega_{ab}}{2}[\hat{\sigma}_{bb}(t) - \hat{\sigma}_{aa}(t)] - \frac{\Gamma}{2}\hat{\sigma}_{ab}(t) \\
\frac{d\hat{\sigma}_{ba}(t)}{dt} &= i\delta_L\hat{\sigma}_{ab}(t) + i\frac{\Omega_{ab}}{2}[\hat{\sigma}_{bb}(t) - \hat{\sigma}_{aa}(t)] - \frac{\Gamma}{2}\hat{\sigma}_{ba}(t).
\end{aligned} \tag{C.4}$$

La forme de la pulsation de Rabi découle de l'expression (C.2) du champ d'excitation

$$\Omega_{ab}(t) = -\frac{\mu^{ab} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_m, t)}{\hbar} = \Omega_{ab} \cos(\omega_1 t - \varphi(\mathbf{r}_m)), \text{ avec} \tag{C.5}$$

$$\Omega_{ab} = -\frac{\mu^{ab} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_m, \omega_1)}{\hbar} \tag{C.6}$$

Ω_{ab} est la pulsation de Rabi, indépendante du temps. En utilisant ensuite la propriété de l'opérateur densité $Tr\sigma(t) = \hat{\sigma}_{aa} + \hat{\sigma}_{bb} = 1$, on obtient en régime permanent [134]

$$\sigma_{bb} = \frac{1}{2} \frac{s}{1+s}, \tag{C.7}$$

$$\sigma_{ab} = \frac{1}{\Omega_{ab}} \frac{s}{1+s} (\delta_L + i\frac{\Gamma}{2}) = \sigma_{ba}^* \tag{C.8}$$

où l'on a défini le paramètre de saturation s

$$s = \frac{1}{2} \frac{\Omega_{ab}^2}{\delta_L^2 + \Gamma^2/4}. \tag{C.9}$$

On peut dès lors établir l'expression du dipôle moléculaire [134] :

$$\langle \mathbf{d} \rangle = Tr[\sigma \mathbf{d}] = \mathbf{d}_{ab}(\sigma_{ab} + \sigma_{ba}) \tag{C.10}$$

$$= \frac{1}{\Omega_{ab}} \frac{s}{1+s} [2\delta_L \cos(\omega_L t - \varphi(\mathbf{r}_m)) - \Gamma \sin(\omega_L t - \varphi(\mathbf{r}_m))]. \tag{C.11}$$

Dans le régime permanent, l'intensité de fluorescence est l'énergie rayonnée par ce dipôle. Plus simplement, en remarquant que $\Gamma\sigma_{bb}$ est le nombre de photons émis par la molécule par unité de temps, on obtient directement que l'intensité de fluorescence à la longueur d'onde $\lambda_{ba} = 2\pi c/\omega_{ba}$ vaut

$$I(\omega_{ba}) = \hbar\omega_{ba}\Gamma\sigma_{bb}. \tag{C.12}$$

Cette expression est générale et donne le signal de fluorescence en fonction de la population du niveau excité de la molécule. Toutefois, nous considérons ici la fluorescence de la molécule après arrêt de l'excitation. Nous établissons la forme de ce signal dans ce cas dans le paragraphe qui suit.

3 Relaxation de la molécule

La molécule est maintenant à l'état excité dans les conditions établies au paragraphe précédent. On coupe l'excitation à l'instant t_0 et on s'intéresse à la relaxation de la molécule. En

absence de champ d'excitation, les équations de Bloch optiques (IV.112) se simplifient selon

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma_{aa}(t)}{dt} &= \Gamma\sigma_{bb}(t) \\
\frac{d\sigma_{bb}(t)}{dt} &= -\sigma_{ab}(t) - \Gamma\sigma_{bb}(t) \\
\frac{d\sigma_{ab}(t)}{dt} &= -i\delta_L\sigma_{ab}(t) - \frac{\Gamma}{2}\sigma_{ab}(t) \\
\frac{d\sigma_{ba}(t)}{dt} &= i\delta_L\sigma_{ab}(t) - \frac{\Gamma}{2}\sigma_{ba}(t).
\end{aligned} \tag{C.13}$$

La résolution de ce système est immédiate. En particulier, cela conduit au dipôle

$$\langle \mathbf{d}(t) \rangle = Tr[\boldsymbol{\sigma}\mathbf{d}] = \mathbf{d}_{ab}(\sigma_{ab} + \sigma_{ba}) \tag{C.14}$$

$$= \mathbf{d}(t_0)\cos(\omega_L(t-t_0))e^{-\Gamma t/2}. \tag{C.15}$$

La valeur du dipôle à l'instant t_0 est donnée par la relation (C.11)

$$\mathbf{d}(t_0) \propto \frac{1}{\Omega_{ab}} \frac{s}{1+s}. \tag{C.16}$$

Finalement, si l'intensité du champ d'excitation n'est pas trop élevée, le paramètre de saturation s est petit devant 1 et nous pouvons écrire

$$\begin{aligned}
\mathbf{d}(t) &= \mathbf{d}(t_0)\cos(\omega_L(t-t_0))e^{-\Gamma t/2}, \text{ avec} \\
\mathbf{d}(t_0) &\propto \frac{\Omega_{ab}}{\delta_L^2 + \Gamma^2/4} \propto \frac{1}{\delta_L^2 + \Gamma^2/4} |\boldsymbol{\mu}_{ab} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_m, \omega_1)|.
\end{aligned} \tag{C.17}$$

Le signal mesuré par le PSTM est l'énergie rayonnée par ce dipôle dans le cône de détection que délimite la pointe. Ainsi, nous avons établi un résultat similaire à celui obtenu lors de l'étude phénoménologique du PSTM au chapitre III (voir la relation (III.16)).

$$\begin{aligned}
\mathbf{p}(t) &= \mathbf{p}(0)\cos(\omega_0 t)e^{-\Gamma(\mathbf{r}_m)t/2}, \text{ avec} \\
p(0) &\propto F(\lambda_1) |\boldsymbol{\mu}_{ac} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_m, \omega_1)|.
\end{aligned} \tag{C.18}$$

Le signal de fluorescence de la molécule est alors l'intensité rayonnée par ce dipôle. Une comparaison directe des expressions (C.17) et (C.18) montre que le modèle phénoménologique que nous avons utilisé au chapitre III peut être retrouvé si on considère un modèle à deux niveaux pour la molécule et si on se place dans le cas d'une faible intensité d'excitation. De plus, la largeur du spectre d'absorption apparaît naturellement dans le terme $(\delta_L^2 + \Gamma^2/4)$ de l'expression (C.17). Nous n'avons plus besoin d'introduire arbitrairement le profil spectral $F(\lambda_1)$ de la molécule fluorescente.

Cet ensemble de résultats établit une certaine cohérence entre les diverses études de microscopes en champ proche optique basées sur l'utilisation d'une sonde moléculaire (voir chapitre III et les références [31, 29, 32, 33, 34, 91, 30]). De plus, diverses améliorations sont rendues possibles grâce au formalisme de la susceptibilité du champ couplée aux équations de Bloch optiques. Ainsi, nous disposons maintenant d'un traitement non perturbatif du couplage entre le champ proche électrique et la molécule fluorescente. Cela permet de prendre en compte l'intensité du champ électrique qui peut être très intense au voisinage de systèmes à modes plasmons [99]. On pourrait aussi affiner la description de la molécule, en utilisant plusieurs niveaux excités.