



HAL
open science

Approche expérimentale et théorique de la diffusion Raman exaltée : résonance des plasmons de surface et effet de pointe

Victor Le Nader

► **To cite this version:**

Victor Le Nader. Approche expérimentale et théorique de la diffusion Raman exaltée : résonance des plasmons de surface et effet de pointe. Physique [physics]. Université de Nantes, 2010. Français. NNT: . tel-00559365

HAL Id: tel-00559365

<https://theses.hal.science/tel-00559365>

Submitted on 25 Jan 2011

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 DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL
MATIERE, MOLECULE, MATERIAUX EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2010

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Approche expérimentale et théorique
de la diffusion Raman exaltée :
résonance des plasmons de surface et effet de pointe

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Physique du solide
Spécialité : Sciences des Matériaux

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Victor LE NADER

Le 26 octobre 2010, devant le jury ci-dessous

Président	M.HUMBERT Bernard, Professeur d'Université, Université de Nantes
Rapporteurs	Mme DE FORNEL Frédérique, Directeur de Recherche CNRS, Université de Bourgogne M.GUILLAUME François, Directeur de Recherche CNRS, Université de Bordeaux 1
Examineurs	M.DOSSOT Manuel, Maître de Conférences, Université Henri Poincaré Nancy-1 M.BARROY Pierre, Maître de Conférences, Université de Picardie Jules Verne M.BUISSON Jean-Pierre, Chargé de Recherche CNRS, Université de Nantes M.MINEA Tiberiu, Professeur d'Université, Université Paris-Sud M.LOUARN Guy, Professeur d'Université, Université de Nantes
Invité	M.LEFRANT Serge, Professeur d'Université, Université de Nantes

Directeur de thèse : Guy LOUARN, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes

Co-directeur : Tiberiu MINEA, Laboratoire de Physique des Gaz et Plasmas, Orsay

Remerciements

Je suis entré de plain-pied dans le monde de la recherche en effectuant mon doctorat au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Ce rapport de thèse livre une synthèse des résultats obtenus dans un environnement propice à un travail de recherche de pointe. Un tel projet n'aurait pu être mené à bien sans l'appui et le soutien des nombreuses personnes qui ont accompagné de près ou de loin mon quotidien au cours de ces trois dernières années. Afin de remercier et d'exprimer tout le plaisir que j'ai eu à travailler, discuter, rire et échanger avec ces différents acteurs, je leur dédie ces quelques lignes.

Je souhaite tout d'abord adresser mes sincères remerciements à M. Guy Louarn, directeur de thèse à l'emploi du temps surchargé, qui a su trouver la disponibilité nécessaire pour me guider et m'orienter. Guy m'a toujours soutenu, s'est montré rassurant lors des moments de doutes et enthousiaste lors des avancées significatives durant ma thèse. Je le remercie non seulement pour toute la confiance qu'il m'a accordée d'un point de vue professionnel mais aussi pour les instants plus informels qui ont rendu ces trois années à l'IMN très agréables. J'exprime toute ma gratitude à M. Tiberiu Minea, co-directeur de thèse, qui malgré la distance a apporté un avis éclairé sur mon sujet et émis de nombreuses idées novatrices.

J'adresse ma reconnaissance à l'ensemble des membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner mon travail avec minutie. Je remercie particulièrement Mme Frédérique De Fornel et M. François Guillaume d'avoir accepté d'être rapporteurs et d'avoir témoigné beaucoup d'intérêt et d'enthousiasme pour ce sujet de thèse. Sans oublier les examinateurs M. Manuel Dossot, M. Pierre Barroy, M. Jean-Pierre Buisson, M. Tiberiu Minéa, M. Guy Louarn, le membre invité M. Serge Lefrant ainsi que le président M. Bernard Humbert pour les questions de fond qui ont été soulevées et l'animation des débats lors de la soutenance.

Je souhaite témoigner toute ma gratitude à M. Jean-Yves Mevellec, ingénieur de recherche ingénieux dont les explications m'ont été très utiles pour appréhender la spectroscopie Raman. Je le remercie également pour le savoir-faire qu'il m'a transmis et la confiance qu'il m'a accordée au cours de ces trois années. Le second chapitre de ce rapport de thèse n'aurait pu être écrit sans avoir noirci (il y a avait souvent de la couleur) des

tableaux (Velléda) avec la connivence de M. Bernard Humbert. Je le remercie pour toutes ces heures passées à réfléchir dans la bonne humeur sur ce volet théorique de ma thèse. Un grand merci à M. Chris Ewels pour toute l'aide qu'il m'a apportée sur les calculs effectués par la théorie de la fonctionnelle densité. Je suis très heureux d'avoir bénéficié d'une approche « ewelsienne » (approche conviviale et enthousiaste) de la DFT.

Je remercie également M. Jean-Pierre Buisson pour ces discussions animées autour de la mécanique quantique et de la physique en général. Sans oublier M. Jean-Luc Duvail, directeur d'équipe très passionné, qui suit et s'intéresse à tous les sujets des doctorants de l'équipe de Physique des Matériaux et Nanostructures.

Les résultats expérimentaux n'auraient pu être obtenus sans le concours du personnel technique, notamment de M. Nicolas Stephant et M. Stéphane Grolleau pour les caractérisations par microscopie électronique, Mme Françoise Larri pour les manipulations en salle de chimie, M. Franck Petitgas, M. Alain Bleteau et M. Jean-François Berthelot pour leur efficacité. Je leur adresse toute ma reconnaissance pour les efforts qu'ils ont déployés pour permettre de mener à bien les expériences.

Je n'oublie pas non plus les deux stagiaires Matthieu Humel et Nicolas Rousseau avec lesquels j'ai collaboré.

Un laboratoire, et notamment l'IMN, c'est un microcosme où se croisent cultures et personnalités très hétéroclites. Ces trois ans passés dans cet univers enrichissant m'ont ouvert les portes et les yeux sur d'autres mondes. Parmi les personnes qui ont contribué à rendre ma thèse des plus agréables, je remercie sincèrement quatre complices de pauses café Jonathan Hamon, Jacques Guillet, Mickaël Bretaudeau, Alain Chabat dont la malice et l'imagination font prendre corps à n'importe quelle discussion. J'adresse également toute ma reconnaissance à Annie Simon (un peu la maman de tous les doctorants de l'équipe), Nicolas Gautier, Eric Gautron (promis j'y serai !!), Virgile Leroux, Didier Guillot, Julie Rouillard, Thérèse Hizembert, Guylaine Nicolas, Jean-Charles Ricquier (autre complice des pauses), Isabelle Bardin et Mina pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée. Sans oublier les désormais célèbres trois mousquetaires du bout du couloir Etienne Janod, Laurent Cario et Benoit Corraze dont l'humour affûté contribue à rendre l'ambiance joviale au sein de l'équipe. Je

suis très heureux d'avoir eu l'opportunité de discuter et d'échanger sur des sujets divers et variés avec Olivier Chauvet, Gérard Froyer, Jany Wéry, Eric Faulques, Antoine Goulet, Pierre-Yves Jouan et Emmanuel Fritsch (véritable esthète en matière de blague). Que les discussions fussent d'ordre scientifique, social, politique ou même politiquement incorrecte, la finesse et l'esprit ont toujours primé.

Je souhaite également dire un grand merci à mes collègues de bureau, doctorants et post-doctorants, notamment Sabrina Salmon (caractère bien trempé avec beaucoup d'humour), Philipp Wagner (cool en toutes circonstances), Christophe Olivier, Olivier Haas, Karim El Hadj, Benoit Chavillon (adepte des jeux de mots), Fatiha Challali, Marika Letilly, Karsten Rasim, Samuel Noirault, Akram Soussou (compagnon du soir à l'IMN), Tilak Das (toujours le sourire aux lèvres), Alexandre Garreau, Frédéric Reisdorffer, Cédric Michelet et Marine Cuisinier (fan des jolis mots et des bateaux bleus), pour ces moments forts sympathiques. J'exprime avec une pointe de nostalgie ma reconnaissance envers Martin Dubosc (grand penseur de ce début du 21^{ème} siècle), Julien Tranchant (la rock'n roll attitude), Marc Chaigneau, Stefanos Karampelas (collègue de bureau grec de la première heure qui m'a tant appris sur l'argot français), Karla Balaa, Malak Kanso, Tahereh Makiabadi, Chiwen, Cédric Renaud et François Boulard (digne dans la défaite et rarement vainqueur à la coinche...), les « anciens » qui m'ont accueilli à bras ouverts au début de ma thèse. J'ai toujours autant de plaisir à les croiser de temps en temps.

Enfin je voudrais écrire quelques mots pour certaines personnes que j'ai rencontrées via l'IMN et qui sont devenues de véritables amis. Elodie Creton (fraîchement débarquée du « ch'Nord » qui a fait une entrée fracassante à Nantes et est bien décidée à nous enrôler pour former la première équipe de natation désynchronisée), Audrey Bouvrée (ancienne colocataire à la ville comme à la scène à l'énergie débordante qui a su me donner la pêche dans les moments critiques), Irène Suarez (petit bout de femme joyeuse, partie vivre son rêve australien), Veronica Garcia Rojas (un autre petit bout de femme avec laquelle nous avons refait le monde à plusieurs reprises et qui m'a fait découvrir la Colombie), Boryana Todorova (Bory !! Un petit peu la petite sœur que je n'ai jamais eue qui m'a appris les rudiments de la langue bulgare grâce à l'intervention surprise d'une libellule/vodno konče), Nadège Guihard (ma petite Francine, délirante, imprévisible et toujours à l'écoute), Stéphane Guerin (tant il a d'énergie à revendre qu'il est parfois difficile de le suivre, mais quel bonheur de

découvrir autant de spectacles, de musiques, de films, d'endroits avec lui. « C'est une tuerie !! », Thomas Begou (la force tranquille en tongs avec une manière bien à lui de raconter les histoires), Fady El Haber (ou encore Fady Christophe Ker Haber, ami issu de la banlieue ouest de Vannes, présent dès mon arrivée à l'IMN dont les anecdotes rapportées sont toujours croustillantes), Karim Makaoui (Poulet !! Incarne la « classe » et ne se laisse jamais abattre. On parle de tout, on rit de tout avec Karim et surtout on va de surprise en surprise.) et Jean-Marc Lorcy (ami du matin bien mieux qu'un copain, ami du jour avec plein d'humour, ami du soir pour faire la foire, tous deux avec des idées fécondes, nous sommes sur la même longueur d'onde), ainsi se compose ce qui représente pour moi une petite famille. Je leur témoigne toute ma reconnaissance pour m'avoir soutenu et avoir très largement contribué à rendre ma vie heureuse au cours de ces trois années de thèse.

J'ai aussi une petite pensée pour mes amis de longue date, Pierre Goupil, Aurélien Robineau (Cigogne), Aurélien Mégnégneau, Yannis Ploteau et Mickaël Lefèbvre. Pour clore ces remerciements je dédie ces dernières lignes à ma famille. Je remercie mes parents, Lydie et Gilbert Le Nader de m'avoir donné l'opportunité de poursuivre mes études aussi loin que je le désirais ainsi que mes deux frères Clément et François Le Nader avec lesquels l'expression « se tordre de rire » à une réelle signification. Un dernier petit clin d'œil à mes grands-parents, Emilienne Ménoret tellement heureuse pour moi et Maurice Ménoret, le meilleur narrateur que j'ai connu et dont les histoires resteront gravées dans ma mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	7
Diffusion Raman : de l'approche classique à la spectroscopie Raman exaltée et localisée	
I.1 Introduction	9
I.2 Diffusion Raman	9
I.2.1 Introduction / Historique	9
I.2.2 Approche classique	11
I.2.2.a Moment dipolaire électrique induit et tenseur de polarisabilité	11
I.2.2.b Dépendance en fréquence	13
I.2.3 Limites de la spectroscopie Raman.....	16
I.3 Diffusion Raman Exaltée de Surface	17
I.3.1 Observation et découverte de l'effet SERS.....	17
I.3.2 Phénomènes d'exaltation.....	19
I.3.2.a Effet électromagnétique.....	20
a Effet de pointe	20
b Effet plasmonique.....	23
I.3.2.b Effet chimique	29
I.3.3 Substrats expérimentaux et quelques applications.....	32
I.4 Diffusion Raman Exaltée par une sonde locale	34
I.4.1 Historique	34
I.4.1.a Premiers pas en microscopie optique en champ proche.....	34
I.4.1.b Idée du TERS.....	36
I.4.2 Dispositifs expérimentaux.....	37
I.4.2.a Les pointes et leur positionnement	38
I.4.2.b Les différentes configurations	40
I.5 Conclusions/ Motivations	41
Références bibliographiques :	42

CHAPITRE II	49
Approche quantique de la diffusion Raman en champ lointain et en champ proche	
II.1 Introduction	51
II.2 Théorie des perturbations	52
II.2.1 Hamiltonien d'interaction	52
II.2.2 Amplitudes de transition.....	54
II.3 Champ lointain	57
II.3.1 Processus d'interaction	57
II.3.1.a Absorption, émission et diffusion à l'ordre 1	58
II.3.1.b Diffusion à l'ordre 2	60
II.3.2 Section efficace différentielle de diffusion	65
II.3.2.a Diffusion Rayleigh et diffusion Raman	66
II.3.2.b Effets de résonance.....	69
II.3.2.c Lien avec la puissance diffusée.....	71
II.4 Vers le champ proche	72
II.4.1 Historique	72
II.4.2 Hamiltonien du système.....	74
II.4.3 Interaction par échange de photon	76
II.4.4 Processus d'interaction envisageables.....	79
II.4.4.a Règles de construction	79
II.4.4.b Processus de diffusion en champ proche.....	80
II.5 Conclusion	86
Références bibliographiques :	88

CHAPITRE III.....	91
--------------------------	-----------

Elaboration et caractérisation de substrats SERS-actifs

III.1	Introduction.....	93
III.2	Dépôts de couches minces	93
III.2.1	Evaporation thermique.....	94
III.2.2	Substrats rugueux.....	96
III.3	Nanoparticules et SERS.....	108
III.3.1	Introduction.....	108
III.3.1.a	Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent	108
III.3.1.b	Activation de l'agrégation.....	110
III.3.2	Substrats nano-structurés 2D.....	115
III.3.2.a	Synthèse et caractérisation des nanoparticules	115
III.3.2.b	Principe du greffage des nanoparticules.....	117
III.3.2.c	Greffage contrôlé de nanoparticules d'or	118
a	Protocole de greffage	118
b	Etude préliminaire.....	120
c	Substrats nano-structurés 2D.....	123
III.4	Conclusion	128
	Références bibliographiques	130

CHAPITRE IV	133
Diffusion Raman Exaltée de Surface (SERS) : expériences et analyses numériques	
IV.1 Introduction	135
IV.2 Outils de calculs	136
IV.2.1 Structure électronique, géométrie et spectres vibrationnelles des molécules..	136
IV.2.1.a Théorie de la fonctionnelle de la densité - Fondements théoriques	136
IV.2.1.b Analyse vibrationnelle - Formalisme.....	140
IV.2.2 Méthodes des éléments finis	142
IV.2.2.a Bases théoriques de l'effet électromagnétique	142
IV.2.2.b Résolution numérique par la méthode des éléments finis	144
IV.3 Expériences SERS sur agrégats d'argent	147
IV.3.1 Présentation de la molécule sonde.....	147
IV.3.2 Observations expérimentales et analyses.....	152
IV.3.2.a Spectre en solution	152
IV.3.2.b Spectres sur les agrégats d'argent	156
IV.4 Expériences SERS sur substrats structurés	161
IV.4.1 Présentation de la molécule sonde.....	161
IV.4.2 Cristal violet en présence d'un métal noble.....	163
IV.4.3 Analyse des résultats expérimentaux	166
IV.4.3.a Effet de la longueur d'onde.....	167
IV.4.3.b Effet de la rugosité de surface, et de la structuration sur l'effet SERRS ...	171
IV.5 Conclusion	173
Références bibliographiques :	175

CHAPITRE V.....	177
Mise en place et évaluation d'un montage Raman exalté par effet de pointe	
V.1 Introduction.....	179
V.2 Nano-pointes et dispositif expérimental	180
V.2.1 Elaboration des nano-pointes	180
V.2.1.a Gravure électrochimique.....	180
V.2.1.b Greffage de colloïdes.....	188
V.2.2 Système de nano-positionnement	191
V.2.3 Couplage entre le Raman et le système de nano-positionnement.....	195
V.3 Expériences de spectroscopie TERS.....	199
V.3.1 Spectroscopie TERS du cristal violet avec une pointe d'or obtenue par électrochimie	199
V.3.2 Spectroscopie TERS de nanotubes de carbone avec une pointe de silice greffée de nanoparticules d'or	204
V.4 Conclusion	210
Références bibliographiques	212
CONCLUSION	215

Introduction

Depuis le discours de Richard Feynman en 1954 [1], intitulé « There is a plenty of room at the bottom », l'exploration du « nanomonde » a suscité un intérêt croissant dans divers champs scientifiques. Actuellement, les nanosciences sont au cœur de plusieurs disciplines et constituent un vecteur d'échange entre les différents acteurs scientifiques. De nombreuses problématiques de la biologie, de la chimie et de la physique sont liées à l'étude de la matière à l'échelle nanométrique. Cette convergence génère des avancées spectaculaires tant sur le plan de la recherche fondamentale que sur les applications. Les découvertes fondamentales sont d'ailleurs si rapidement intégrées dans des applications que la frontière est difficile à discerner.

Outre les enjeux économiques, les nanomatériaux sont d'un intérêt fondamental. En effet, à l'échelle nanométrique les propriétés électriques, magnétiques, mécaniques ou encore optiques de la matière diffèrent de celles de la matière macroscopique. Le comportement des nano-objets en réponse à un stimulus est donc différent. L'investigation du « nanomonde » nécessite d'une part de disposer d'objets nanométriques (même de les manipuler) et d'autre part d'être capable de les observer. L'élaboration, la manipulation et la caractérisation d'objets nanométriques constituent de véritables défis scientifiques à relever. La nature, la morphologie et la taille des nano-objets sont diverses et sont intimement liées aux méthodes de confection. Les nanomatériaux se présentent par exemple sous la forme de nanostructures, de nanocristaux ou de nanoparticules.

L'observation expérimentale de tels objets et de leurs propriétés nécessite des outils d'analyse adaptés. Les techniques d'imagerie telles que la microscopie électronique ou les microscopies à sonde locale sont particulièrement utilisées. La microscopie électronique à balayage et en transmission (MEB et MET) exploite les dimensions nanométriques du faisceau d'électrons pour délivrer des images avec une résolution nanométrique. Les microscopies à sonde locale AFM (Atomic Force Microscopy) et STM (Scanning Tunneling Microscopy) permettent également d'obtenir une résolution latérale compatible avec l'analyse de nano-objets. La sonde locale est placée à proximité de l'échantillon et leur interaction¹ permet d'établir une cartographie de la surface du substrat.

¹ Forces de Van der Waals pour l'AFM et le courant tunnel pour le STM

Parmi les techniques d'analyse, la spectroscopie Raman est très répandue dans les laboratoires de recherche. En effet, la diversité des matériaux analysables, la richesse des informations (nature et structure chimique, orientation des molécules etc.) ainsi que son caractère non invasif, lui confère une grande popularité. Cet outil est basé sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière visible. La diffusion Raman, phénomène mis en évidence en 1928 par Sir C. V. Raman [2], se produit lorsque de la lumière échange de l'énergie avec la matière. Lorsqu'un matériau est illuminé, environ 0,1% de la lumière est diffusée élastiquement (diffusion Rayleigh) et seulement 0,0001% est diffusée inélastiquement (diffusion Raman). D'autre part, la résolution latérale des microscopies optiques conventionnelles est limitée par la longueur d'onde de la source lumineuse employée et peut approcher la limite de diffraction ($\lambda/2$: critère de Rayleigh) avec la microscopie confocale.

La résolution latérale limitée à quelques centaines de nanomètres ainsi que la faible efficacité du processus de diffusion représentent deux limites d'importance. Dans l'optique d'explorer la matière à l'échelle nanométrique, la spectroscopie Raman peut alors paraître inadaptée. Les exigences liées à l'étude des nano-objets imposent donc d'augmenter significativement le signal de diffusion et d'atteindre des résolutions latérales très inférieures à la longueur d'onde de la lumière incidente. A la fin des années 70, Fleischman et al. [3] observèrent une augmentation drastique du signal de diffusion Raman de la molécule de pyridine adsorbée sur une électrode d'argent. Par la suite ce phénomène d'exaltation fût attribué aux propriétés optiques des métaux nobles (argent, or, cuivre etc.) et aux structures de dimensions nanométriques à la surface des substrats métalliques. Il fût nommé effet SERS (Surface Enhanced Raman Scattering). Au cours de ces quarante dernières années, en démontrant notamment que l'intensité du signal de diffusion Raman peut être augmentée de 13 à 15 ordres de grandeurs (variable selon les auteurs), on a ouvert la voie de l'étude de la molécule (ou du nano-objet) isolée.

Au début des années 2000, avec le développement récent des microscopies STM et AFM, les premières expériences de diffusion Raman exaltée par une pointe métallique (TERS : Tip Enhanced Raman Spectroscopy) émergèrent [4-6]. L'objectif avoué de la mise en place de cette nouvelle spectroscopie est de bénéficier à la fois de la résolution latérale des techniques à sonde locale et de l'effet SERS. La spectroscopie TERS est en plein essor, elle

séduit car elle permet notamment d'établir une corrélation directe entre géométrie de surface des échantillons d'analyse et les spectres Raman.

Actuellement, l'ensemble de la communauté scientifique s'accorde à dire que l'exaltation de la diffusion Raman par les métaux nobles est dominée par deux grands effets, l'effet électromagnétique et l'effet chimique. Les phénomènes d'exaltation électromagnétiques, dont la contribution est la plus importante, sont étroitement liés à l'état de surface et aux propriétés optiques des métaux nobles. L'effet chimique dépend des interactions métal-molécule et serait responsable des changements (par rapport à la diffusion Raman conventionnelle) des règles de sélection observées sur certaines molécules. Outre l'importance et la pertinence en termes d'applications, l'effet SERS et la spectroscopie TERS suscitent un intérêt croissant. En effet, les défis à relever sont non seulement d'ordre technologique (élaboration de substrats métalliques nano-structurés, nanoparticules, de pointes nanométriques) mais également d'ordre théorique.

Ce travail de thèse s'inscrit dans une démarche de compréhension des phénomènes d'exaltation de la diffusion Raman par les métaux nobles. L'objectif est d'essayer d'établir des ponts entre les observations expérimentales et une approche théorique. Ce manuscrit, composé de cinq chapitres, présente un exposé des travaux effectués durant ces trois dernières années. Le premier chapitre est dédié à une synthèse bibliographique. Une approche classique présentera tout d'abord l'essence du processus de diffusion Raman. Ensuite nous montrerons les mécanismes à l'origine de l'effet SERS. Enfin dans la dernière partie de ce chapitre nous aborderons la spectroscopie TERS. Le chapitre II est consacré à une description quantique des mécanismes d'exaltations de la diffusion Raman. Plusieurs processus tenant compte de la distance entre un métal et une molécule seront proposés pour décrire l'effet SERS et le TERS. Dans le chapitre III, les différents substrats SERS seront présentés. Nous présenterons les méthodes d'élaboration et leurs caractéristiques. Dans le chapitre IV une analyse des expériences SERS sera exposée. La discussion sera étayée à l'aide d'analyses numériques. Enfin dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous exposerons les premiers résultats obtenus avec un dispositif TERS mis au point au laboratoire.

Références Bibliographiques

1. R. Feynman, There is a plenty of room at the bottom (1954).
2. C.V. Raman and K.S. Krishnan, *Nature* **121** (1928), p. 3048.
3. M. Fleischmann, P.J. Hendra and A.J. McQuillan, *Chemical Physics Letters* **26** (1974) (2), p. 163.
4. M.S. Anderson, *Applied Physics Letters* **76** (2000) (21), p. 3130.
5. N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat and S. Kawata, *Optics Communications* **183** (2000) (1-4), p. 333.
6. R.M. Stockle, Y.D. Suh, V. Deckert and R. Zenobi, *Chemical Physics Letters* **318** (2000) (1-3), p. 131.

CHAPITRE I

Diffusion Raman : de
l'approche classique à la
spectroscopie Raman
exaltée et localisée

I.1 Introduction

L'étude menée au cours de ces trois années s'articule autour des phénomènes d'exaltation de la diffusion Raman par les métaux nobles. Ce chapitre introductif est dédié à la description des principes physiques et chimiques à l'origine de l'exaltation ainsi qu'à leur mise en application. Cette description, qui met en avant le contexte et les enjeux liés à la diffusion Raman exaltée par les métaux nobles, est exposée en s'appuyant sur les travaux publiés au cours de ces quarante dernières années.

Les phénomènes à l'origine de la diffusion Raman seront tout d'abord présentés en adoptant un point de vue classique. Les caractéristiques importantes et les avantages que présente la spectroscopie Raman seront soulignés. En concluant sur les limites de la technique, nous poursuivrons la discussion en décrivant la Diffusion Exaltée de Surface (SERS : Surface Enhanced Raman Scattering). Nous examinerons les propriétés physiques et chimiques des métaux nobles et nous essayerons de montrer en quoi ils permettent d'augmenter significativement l'intensité de la diffusion Raman. Quelques applications répertoriées dans la littérature permettront de souligner le potentiel qu'offre le SERS. Enfin nous aborderons la spectroscopie Exaltée par effet de pointe (TERS : Tip Enhanced Raman Spectroscopy). L'étude bibliographique présentera l'essence de cette spectroscopie à sonde locale et les défis scientifiques et technologiques qu'elle pose aux expérimentateurs.

I.2 Diffusion Raman

I.2.1 Introduction / Historique

Lorsqu'une molécule est irradiée, une petite partie de la lumière est diffusée en échangeant de l'énergie avec celle-ci. Prédite tout d'abord par A. Smekal en 1923, la diffusion inélastique de la lumière fût observée pour la première fois en 1928 par Sir C. V. Raman [1]. La spectroscopie Raman commença à se développer à la fin des années 30, puis fût délaissée au profit de la spectroscopie infrarouge. En effet, avec environ un photon diffusé

inélastiquement sur un million, le processus de diffusion Raman est un des phénomènes d'interaction lumière-matière les moins efficaces (vis-à-vis de l'absorption infrarouge ou de la fluorescence par exemple). Compte tenu de la sensibilité des détecteurs d'avant guerre, la spectroscopie Raman nécessitait de travailler en chambre noire. Après la seconde guerre mondiale, la simplicité et la rapidité de la spectroscopie infrarouge en fit une technique de routine. Il fallut attendre le développement des lasers dans les années 60, d'une part, puis le développement des détecteurs CCD au cours des années 80, d'autre part, pour voir se démocratiser peu à peu la spectroscopie Raman. Aujourd'hui la spectroscopie Raman est un outil de caractérisation très répandu dans les laboratoires. La flexibilité en termes de taille et de diversité d'échantillons analysables, le caractère non-destructif et les informations sur la structure chimique qu'elle livre sont autant de points forts qui expliquent la popularité de la spectroscopie Raman dans divers champs disciplinaires.

Lorsqu'une lumière illumine¹ un matériau, la majeure partie de la lumière est absorbée, réfléchiée ou traverse le matériau. Une faible proportion (environ 0,1%) de la lumière est diffusée élastiquement (diffusion Rayleigh) et une encore plus petite fraction (environ 0,0001%) est diffusée inélastiquement (diffusion Raman). La diffusion Raman correspond à un échange d'énergie entre le matériau et la lumière. Cet échange d'énergie peut se traduire soit par une perte d'énergie du matériau (diffusion Raman anti-Stokes) soit par un gain d'énergie (diffusion Raman Stokes). L'ordre de grandeur de l'énergie échangée correspond à l'énergie séparant deux niveaux vibrationnels du matériau.

D'un point de vue quantique, la diffusion s'accompagne d'une variation du quantum de vibration du matériau. Cette variation est nulle pour la diffusion Rayleigh, égale à +1 lors d'un processus Stokes et à -1 pour un processus anti-Stokes. Nous adopterons un point de vue quantique au chapitre suivant afin d'établir les bases théoriques d'une description des phénomènes d'exaltation de la diffusion Raman. Dans le cadre de ce chapitre, nous nous limiterons à une approche classique de la diffusion afin d'introduire les principaux concepts à la base de la diffusion Raman Exaltée de Surface (SERS : Surface Enhanced Raman Scattering).

¹ Généralement avec une lumière visible dans le cas de la diffusion Raman.

I.2.2 Approche classique

Le traitement classique livre une première approche du phénomène de diffusion Raman. La dépendance en fréquence, les effets de polarisation ainsi que certains aspects des règles de sélection peuvent être compris par cette approche. Dans une telle approche, la lumière et le matériau sont traités classiquement.

I.2.2.a Moment dipolaire électrique induit et tenseur de polarisabilité

Considérons une onde monochromatique plane en interaction avec une molécule globalement neutre électriquement. La distribution des charges électriques de la molécule peut être définie par des multipôles électriques. Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation dipolaire afin de simplifier le traitement mathématique, sans altérer les résultats accessibles par l'approche classique. En outre, dans le domaine du visible, la longueur d'onde de la lumière incidente est grande devant les dimensions de la molécule. Le champ électrique d'une onde électromagnétique incidente, explicité en (I.2-1), est donc supposé uniforme sur l'ensemble du système.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (\text{I.2-1})$$

Le champ électrique \vec{E} de l'onde électromagnétique, en polarisant la distribution de charges, induit un moment dipolaire \vec{p} à la molécule². Le moment dipolaire peut s'écrire sous la forme d'une série de puissance de \vec{E} [2, 3]:

$$\vec{p} = \vec{p}^{(1)} + \vec{p}^{(2)} + \vec{p}^{(3)} + \dots = \bar{\alpha} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2} \bar{\beta} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \frac{1}{6} \bar{\gamma} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots \quad (\text{I.2-2})$$

L'expression (I.2-2) introduit les tenseurs de polarisabilité $\bar{\alpha}$, d'hyperpolarisabilité $\bar{\beta}$ et de seconde hyperpolarisabilité $\bar{\gamma}$. Dans notre approche nous négligerons les termes

² Dans le cas d'une molécule chargée le moment dipolaire induit s'ajoute au moment dipolaire permanent.

d'hyperpolarisabilité et de seconde hyperpolarisabilité, car ils sont impliqués dans des mécanismes de diffusion à multiples photons. De tels mécanismes sont très rares, 10^{10} à 10^{20} fois moins fréquents que les mécanismes de diffusion Raman. Ainsi le tenseur de polarisabilité $\bar{\bar{\alpha}}$ lie linéairement le moment dipolaire induit \vec{p} au champ électrique \vec{E} .

$$\vec{p} \approx \vec{p}^{(I)} = \bar{\bar{\alpha}} \cdot \vec{E} \quad (\text{I.2-3})$$

La polarisabilité $\bar{\bar{\alpha}}$ est un tenseur de rang deux, que l'on peut écrire sous la forme d'une matrice carrée à 9 composantes³ α_{ij} , qui représente la forme du nuage électronique de la molécule sous l'influence du champ électrique \vec{E} . La description de la forme du nuage électronique dépend des valeurs de chaque composante. La Figure I.2-1 illustre deux exemples de matrice diagonale⁴. Le nuage électronique est sphérique (a) si les éléments de la matrice diagonale sont égaux, il est ellipsoïdal lorsque les éléments diagonaux sont différents.

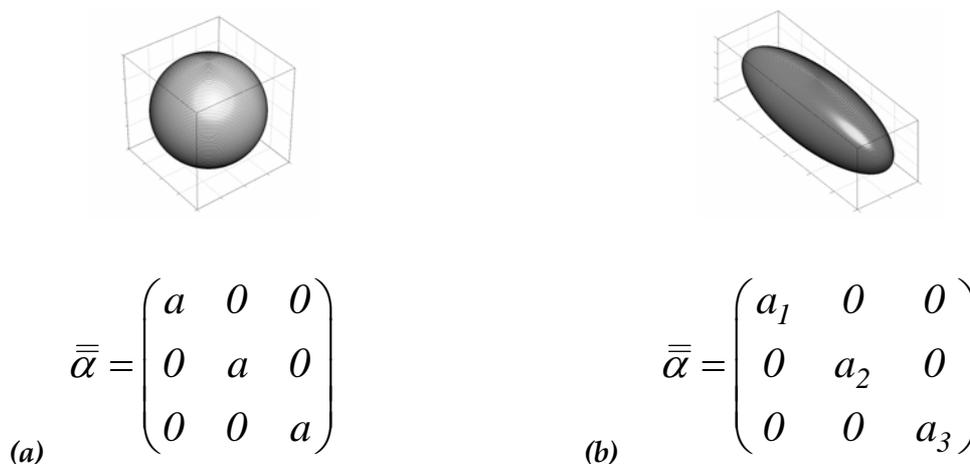


Figure I.2-1

Deux formes de nuage électronique suivant les matrices de polarisation ; (a) Nuage électronique sphérique ; (b) Nuage électronique ellipsoïdal

³ α_{ij} est la composante de la $i^{\text{ème}}$ ligne et la $j^{\text{ème}}$ colonne de la matrice représentant le tenseur $\bar{\bar{\alpha}}$.

⁴ Les valeurs de chaque composante dépendent du référentiel choisi.

La polarisabilité $\bar{\alpha}$ joue un rôle prépondérant dans la diffusion Raman. C'est une fonction de réponse à un « stimulus ». Ses composantes peuvent varier ou non suivant les changements de positions relatives des atomes de la molécule. Seuls les modes de vibrations de la molécule responsables d'une variation de la polarisabilité sont actifs en Raman⁵. Dans le paragraphe suivant nous allons examiner quelle est la répartition en fréquence de la lumière diffusée.

1.2.2.b Dépendance en fréquence

Une molécule, composée de N atomes, possède 3N degrés de liberté. Il y a trois degrés de liberté liés aux directions de l'espace et trois degrés de liberté dus aux possibilités de rotation de la molécule sur elle-même. La molécule possède 3N-6⁶ modes de vibrations internes susceptibles d'imposer des modifications de la polarisabilité. Pour étudier la diffusion Raman due aux vibrations, nous pouvons « bloquer » artificiellement les translations et les rotations de la molécule. La position de la molécule est alors fixée dans l'espace, mais chaque noyau peut vibrer autour de sa propre position d'équilibre. Les vibrations internes de la molécule dépendent des déplacements des atomes au cours du temps, et sont caractérisées par des modes vibrationnels normaux. Le nombre de modes normaux dépend du nombre d'atomes présents dans la molécule. Dans le cadre de l'hypothèse harmonique⁷ la coordonnée normale de vibration du k ième mode s'exprime comme suit :

$$Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t) \quad (\text{I.2-4})$$

Où Q_{k0} représente l'amplitude de la vibration et ω_k est la fréquence associée. Le développement en série de Taylor des composantes α_{ij} du tenseur de polarisabilité par rapport aux modes normaux de vibrations, s'écrit sous la forme suivante :

⁵ En spectroscopie infrarouge, c'est la variation du moment dipolaire qui détermine les règles de sélection.

⁶ 3N-5 pour une molécule linéaire.

⁷ L'hypothèse harmonique est appropriée lorsque les oscillations sont de faible amplitude.

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (I.2-5)$$

L'indice 0 fait référence à la configuration d'équilibre du système. Les termes supérieurs à l'ordre 1 peuvent être négligés. On peut alors réécrire le tenseur de polarisabilité en faisant apparaître un tenseur dérivé $\bar{\alpha}'_k$:

$$\bar{\alpha} \approx \bar{\alpha}_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k = \bar{\alpha}_0 + \sum_k \bar{\alpha}'_k Q_k \quad (I.2-6)$$

Finalement, en injectant les expressions (I.2-1) du champ électrique et (I.2-6) de la polarisabilité dans l'équation (I.2-3), on peut établir la dépendance en fréquence du moment dipolaire induit :

$$\vec{p} = \bar{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \sum_k \vec{E}_0 Q_{k0} \bar{\alpha}'_k \{ \cos[(\omega_0 - \omega_k)t] + \cos[(\omega_0 + \omega_k)t] \} \quad (I.2-7)$$

Cette équation est fondamentale dans l'approche classique, elle met en exergue les trois domaines de fréquence dans lesquels se répartit la lumière diffusée. Le schéma de la Figure I.2-2 en livre une illustration. Le premier terme de l'équation (I.2-7) montre qu'une partie de la lumière incidente est diffusée sans changer de fréquence, c'est la diffusion élastique Rayleigh. Les deux autres termes caractérisent la diffusion inélastique Raman. Le terme en $\cos[(\omega_0 + \omega_k)t]$ exprime un gain d'énergie (pour le matériau) lors du processus de diffusion. Ce phénomène correspond à la *diffusion Raman anti-Stokes*. Le processus opposé, décrit par le terme en $\cos[(\omega_0 - \omega_k)t]$, est appelé diffusion Raman Stokes. Ainsi, au regard de l'équation (I.2-7), chaque mode propre de vibration autorisé par les règles de sélection implique un phénomène de diffusion Stokes et un processus anti-Stokes symétriques en fréquence par rapport à la diffusion Rayleigh de fréquence ω_0 .

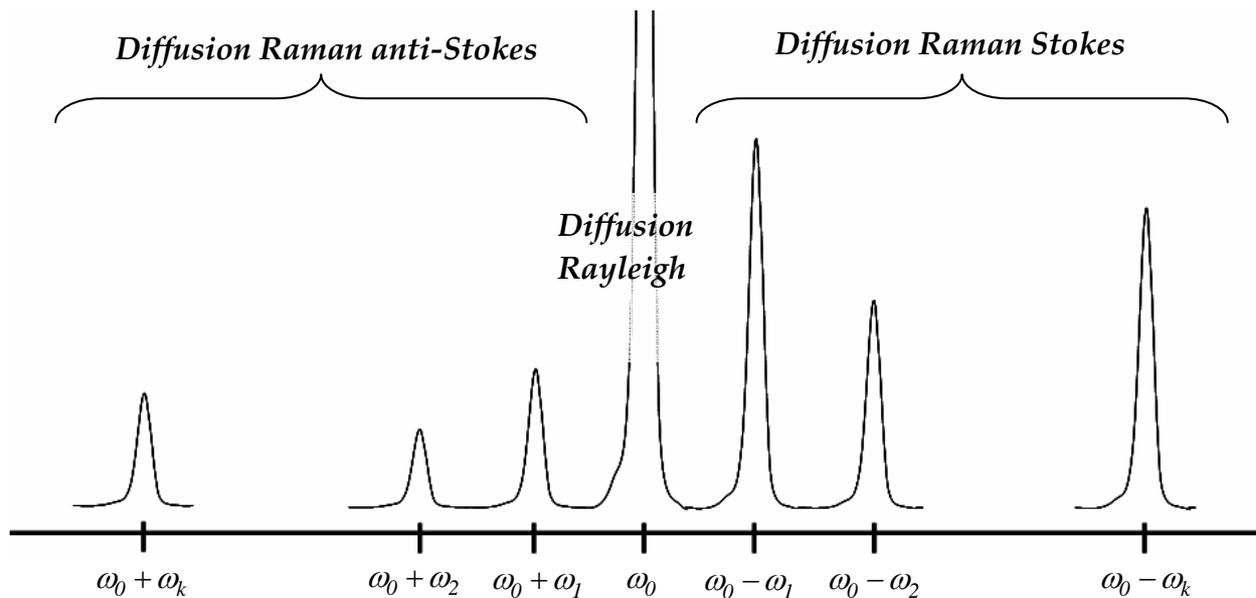


Figure I.2-2

Représentation schématique de la répartition de la lumière diffusée en fonction de la fréquence

Enfin, l'équation (I.2-7) montre l'importance du tenseur de polarisabilité sur l'activité de la diffusion Raman et renseigne sur les règles de sélection. Un mode est actif en Raman, si les termes de diffusion inélastique sont non nuls, c'est à dire qu'au moins un des éléments du tenseur dérivé $\overline{\alpha}_k'$ est non nul. En d'autres termes, l'équation (I.2-7) montre que les modes normaux de vibrations actifs en Raman sont ceux qui modifient la polarisabilité, donc la forme du nuage électronique, lors de l'interaction lumière-molécule.

Le traitement classique apporte une compréhension de l'origine du phénomène de diffusion Raman. Elle explique l'apparition et la position des raies de diffusion. Cette approche livre certains aspects sur les règles de sélection, et permet de tirer des conclusions concernant l'activité en diffusion Raman de telle ou telle molécule. Souvent, cette approche est suffisante pour obtenir des informations qualitatives sur les caractéristiques vibrationnelles d'une molécule. Cependant cette théorie fournit une information inexacte sur l'intensité des processus de diffusion. Il est très facile d'observer expérimentalement que l'intensité de la diffusion Rayleigh est beaucoup plus intense que la diffusion Raman Stokes⁸, elle-même plus intense que la diffusion Raman anti-Stokes. A ce stade il est important de signaler que l'intensité de la diffusion Raman est proportionnelle au module carré du champ

⁸ La diffusion Rayleigh est environ 1000 fois plus intense que la diffusion Raman.

électrique $|\vec{E}|^2$ environnant la molécule. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que les mécanismes d'exaltation sont étroitement liés à ce champ électrique. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous souhaitons développer des techniques d'exaltation de l'intensité de la diffusion Raman. Une description théorique plus complète de la diffusion Raman nous semble être un préambule nécessaire. Nous développerons au chapitre II certains aspects d'un traitement quantique dont la description est plus exacte que la description classique.

I.2.3 Limites de la spectroscopie Raman

Nous l'avons déjà évoqué précédemment, la spectroscopie Raman est un outil de caractérisation très présent dans les laboratoires de recherche. Elle livre des informations complémentaires à la spectroscopie infrarouge et permet d'étudier une grande diversité d'échantillons sans les endommager. Cependant, avec les progrès accomplis ces dernières années, notamment dans le domaine des nanosciences, la spectroscopie Raman se révèle parfois inadaptée car elle possède quelques limites.

La résolution spatiale de la spectroscopie Raman est inadaptée à l'étude des matériaux nanométriques. Cette limite trouve son origine dans la nature ondulatoire de la lumière. En 1873 E. Abbe [4] puis Lord Rayleigh [5] en 1879, mirent en évidence le critère de diffraction (critère de Abbe ou critère de Rayleigh). Ce critère permet d'évaluer la distance minimale d_{\min} nécessaire pour distinguer deux objets.

$$d_{\min} = \frac{0,61 \lambda}{n \sin \alpha} = \frac{0,61 \lambda}{ON} \quad (\text{I.2-8})$$

Où λ est la longueur d'onde de la lumière, n l'indice de réfraction du milieu, α le demi-angle du cône lumineux incident et ON l'ouverture numérique. En pratique, dans l'air cela signifie que les meilleures résolutions qu'on puisse obtenir avec un spectromètre Raman conventionnel couplé à un microscope confocal sont de l'ordre de 250 nm pour une longueur d'onde de 400 nm. La seconde limite provient de l'inefficacité du processus de diffusion. Vis-à-vis de l'absorption infrarouge ou de la fluorescence, la section efficace de la diffusion Raman est de 10^8 à 10^{10} fois inférieure [6]. L'étude de solutions très diluées ou de systèmes isolés n'est donc pas envisageable par spectroscopie Raman conventionnelle.

La spectroscopie Raman se heurte donc à deux limites majeures. Ces limites peuvent être surpassées en exploitant les propriétés optiques des métaux nobles. Dans la suite, nous allons exposer deux techniques basées sur l'exaltation de la diffusion Raman grâce aux propriétés optiques des métaux nobles. Nous exposerons tout d'abord les propriétés générales du SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) avant de décrire la spectroscopie TERS (Tip Enhanced Raman Spectroscopy).

I.3 Diffusion Raman Exaltée de Surface

I.3.1 Observation et découverte de l'effet SERS

Selon M. Moskovits [7] l'effet SERS a tout d'abord été observé par Fleischman et al. [8] en 1974, puis découvert parallèlement par Jeanmaire et Van Duyne [9] et Albrecht et Creighton [10] en 1977.

En 1974, Fleischman et al. [8] firent le constat d'une augmentation considérable de l'intensité des pics du spectre Raman de la pyridine adsorbée à la surface d'une électrode d'argent. L'électrode fut préalablement soumise à des cycles d'oxydoréduction puis immergée dans une solution contenant de la pyridine ($5 \cdot 10^{-2}$ M). L'exaltation ne fut pas attribuée aux propriétés intrinsèques du métal, mais à l'augmentation de la surface spécifique qui selon les auteurs piègerait un nombre accru de molécules. En raison de cette interprétation qui ne met pas en jeu les propriétés physiques et chimiques du métal, Fleischman et al. sont considérés comme les premiers observateurs de l'effet SERS.

En 1977, Albrecht et Creighton [10] réalisèrent une expérience proche de celle de Fleischman et al. Une électrode d'argent fut soumise à un seul cycle d'oxydoréduction au moyen d'une impulsion électrique triangulaire et immergée dans une solution de pyridine à 10^{-2} M. Leurs observations confirmèrent celles de leurs prédécesseurs. Les auteurs remarquèrent notamment que l'intensité du signal Raman augmente de cinq ordres de grandeur lorsqu'on compare les spectres de la pyridine pure et de la pyridine adsorbée sur une électrode d'argent. Selon eux, cette exaltation ne peut être la seule conséquence d'une

surface spécifique accrue. Leurs conclusions mirent en exergue l'implication d'un effet du substrat métallique, responsable de l'élargissement des niveaux électroniques de la molécule adsorbée et induisant de la diffusion Raman résonante grâce à l'interaction avec les plasmons de surface. Indépendamment, Jeanmaire et Van Duyne [9] étudièrent aussi la diffusion Raman de la pyridine adsorbée sur une électrode d'argent soumise à des cycles d'oxydoréduction. Leur étude se porta sur une gamme étendue du spectre de la pyridine, de 200 à 3500 cm^{-1} . Les résultats confirmèrent et complétèrent les observations de Fleischman. Jeanmaire et Van Duyne identifièrent quatre facteurs responsables de l'exaltation de l'intensité des pics Raman :

- l'état de surface de l'électrode
- la concentration de la solution de pyridine
- la nature et la concentration d'anions électrolytes
- le potentiel de l'électrode

Du point de vue de l'interprétation, Jeanmaire et Van Duyne s'appuyèrent sur des calculs pour estimer la surface occupée par une molécule de pyridine adsorbée. Ils estimèrent ainsi le nombre de molécules impliquées dans le volume de diffusion. En considérant ces calculs et leurs expériences, ils se sont aperçus que l'exaltation réellement obtenue est supérieure de 5 à 6 ordres de grandeur par rapport à celle attendue. Par conséquent, l'explication du processus d'exaltation par le seul effet d'une rugosité (augmentation de la surface spécifique) accrue était insuffisante.

Les deux communications de Jeanmaire et Van Duyne [9] et de Albrecht et Creighton [10] ont mis en évidence une inadéquation entre l'importance de l'exaltation du signal Raman et l'augmentation de la surface spécifique de l'électrode métallique après réduction. Le processus d'exaltation semble mettre en jeu les propriétés du substrat métallique. Dès lors la communauté scientifique s'accorde sur l'implication d'un nouvel effet, nommé « effet de surface ».

Les travaux précédemment cités montrent bien un effet d'exaltation du signal Raman de la pyridine lorsqu'elle est adsorbée sur une surface d'argent. Les propriétés de surface du substrat métallique interviennent dans le processus d'exaltation. Certaines explications du phénomène émergent, Van Duyne conjectura en invoquant une intensification du champ électrique à la surface lorsque l'électrode est polarisée, d'autres modèles évoquèrent les

plasmons de surface. Cependant ces modèles ne semblent pas pouvoir expliquer l'ensemble des observations recueillies. En effet, l'exaltation de la diffusion Raman dépend de l'état de surface du substrat métallique, mais aussi de sa nature (seuls quelques métaux comme l'argent, le cuivre et l'or produisent une exaltation importante [11, 12]). De plus, suivant la longueur d'onde d'excitation utilisée, l'amplification du signal varie sensiblement. En 1978, Moskovits [13] expliqua l'ensemble de ces comportements par la présence de « bosses » à la surface du métal. (En 1980, Billmann et Otto [14] ont mis en évidence expérimentalement la présence de nanostructures (rugosité) à la surface d'une électrode d'argent ayant subi des cycles d'oxydoréduction.) Selon Moskovits, elles se comportent comme des « sphères métalliques bidimensionnelles » sur une surface lisse. Moskovits construisit alors un modèle dans lequel intervient la résonance des plasmons de surface du métal.

Au début des années 90, la communauté scientifique exploita le potentiel d'exaltation de l'effet SERS pour livrer les premières études de diffusion Raman de molécules isolées. En 1997, K. Kneipp [11] et S. Nie [15] furent les premiers à explorer la molécule unique par spectroscopie Raman. Bien que menées indépendamment, ces expériences furent conduites sur des molécules résonantes (respectivement le cristal violet et la rhodamine 6G) introduites dans une solution colloïdale. Ils ajustèrent les paramètres de dilution afin de sonder une seule molécule (statistiquement) dans le volume d'analyse. Ces travaux montrèrent que tous les agrégats métalliques ne sont pas « SERS-actifs ». Les analyses mirent en évidence des points particuliers sur certains agrégats où le facteur d'exaltation est gigantesque (augmentation du signal de 14 ordres de grandeur par rapport à la diffusion conventionnelle), beaucoup plus grand que ce que l'on avait pu observer sur plusieurs molécules. De plus, en ces points particuliers ou « points-chauds » l'intensité de la diffusion Raman augmente de façon non linéaire en fonction de la concentration et sature à forte concentration [16, 17]. Cette évolution montre que le nombre de points-chauds par agrégats est limité et confirme que l'exaltation est très localisée.

I.3.2 Phénomènes d'exaltation

Depuis l'observation de l'effet SERS en 1974, de nombreux travaux ont été menés pour comprendre les processus responsables de l'exaltation de surface. La communauté scientifique invoque la concomitance de deux grands effets. L'effet électromagnétique dont

l'ordre de grandeur de l'amplification est de 10^{10} à 10^{12} (variable selon les auteurs) et l'effet chimique générant une exaltation de l'ordre de 10^2 à 10^3 . L'effet électromagnétique, dont la contribution est étroitement liée à l'état de surface et à la réponse optique du substrat métallique, agit non seulement sur le champ exciteur mais aussi sur le champ diffusé. L'effet chimique quant à lui dépend essentiellement des affinités entre le métal et la molécule. Quelques zones d'ombre demeurent sur la compréhension de l'exaltation chimique. Cependant, elle permet, entre autre, d'expliquer la sélectivité de l'effet SERS de certaines molécules.

Dans la suite de cette partie nous mettrons en évidence différents résultats issus de la littérature afin de dégager les origines physiques et chimiques de ces effets d'exaltation. Nous exposerons, dans le chapitre 3, une approche plus formelle afin d'introduire les théories sur lesquelles s'appuient nos études numériques de l'effet électromagnétique.

1.3.2.a Effet électromagnétique

Nous pouvons distinguer deux phénomènes responsables de l'augmentation du champ électrique à proximité d'une surface métallique. La première contribution dépend de l'état de surface du métal impliqué. Celle-ci est liée aux effets de pointe (ou effets d'antenne) et aux effets de cavité. La seconde contribution provient de la réponse optique singulière des métaux nobles.

α Effet de pointe

De l'anglais « lightning rod effect », terme emprunté à la microscopie de champ proche, l'effet d'antenne est directement relié aux propriétés géométriques de la surface métallique [18-20].

Lorsqu'un métal est illuminé par une lumière monochromatique, le champ électromagnétique exciteur génère un déplacement des charges électriques à la surface de celui-ci. Les charges électriques s'accumulent préférentiellement dans les zones où le rayon de courbure est très faible et induisent un moment dipolaire. Par conséquent, le champ électrique est significativement accru en ces points particuliers. Ces points particuliers ou « points chauds », dont les dimensions sont nanométriques, présentent des rayons de

courbures suffisamment faibles pour générer une exaltation significative. Les zones d'exaltation sont très locales, de l'ordre de grandeur des points singuliers. Prenons comme exemple, un objet ellipsoïdal [18, 20-23]. La répartition de l'intensité du champ électrique à proximité d'un tel objet est représentée en Figure I.3-1. Les calculs numériques [21] montrent que la norme du champ électrique est localement très intense à proximité des extrémités de l'objet. La Figure I.3-2, met en évidence l'augmentation de la norme du champ électrique avec la réduction du rayon de courbure. Dans cet exemple la valeur du champ calculé à 1 nm de la surface d'une sphère métallique est 5 fois moins grande que le champ à proximité d'un ellipsoïde ayant un facteur de forme de 10.

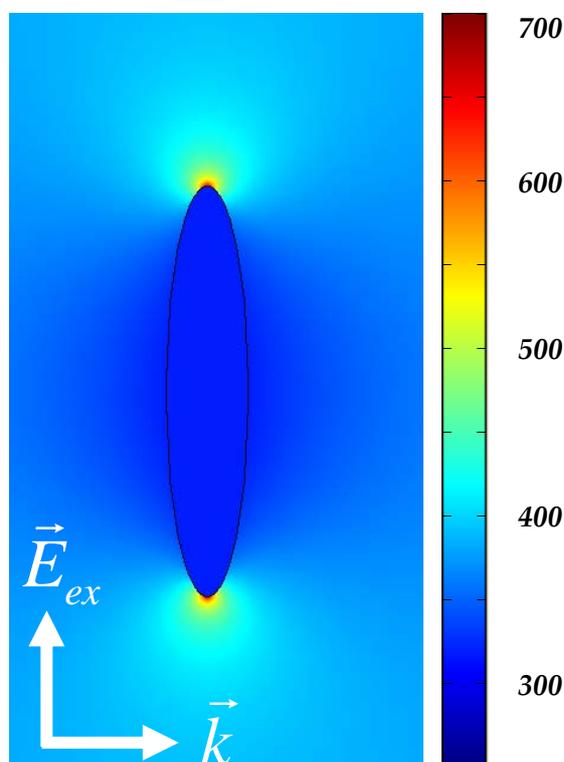


Figure I.3-1

Cartographie de la norme du champ électrique local $|E_{loc}|$ (V/m) à proximité d'une particule de verre sphéroïdale (en deux dimensions) ; Résolution numérique des équations de Maxwell par la méthode des éléments finis (FEM). (longueur d'onde d'excitation : 500 nm, petit axe : 5 nm, grand axe : 50 nm)

Il est important de noter qu'à proximité de ces régions, la norme du champ électrique décroît très rapidement avec la distance. Le tracé, de la Figure I.3-3, du profil de la norme du champ électrique à proximité de la surface de l'objet en livre une illustration. Ainsi au-delà d'une ou deux dizaines de nanomètres, l'effet d'exaltation ne se fait plus sentir. C'est l'une des raisons pour lesquelles l'effet SERS est un phénomène de surface.

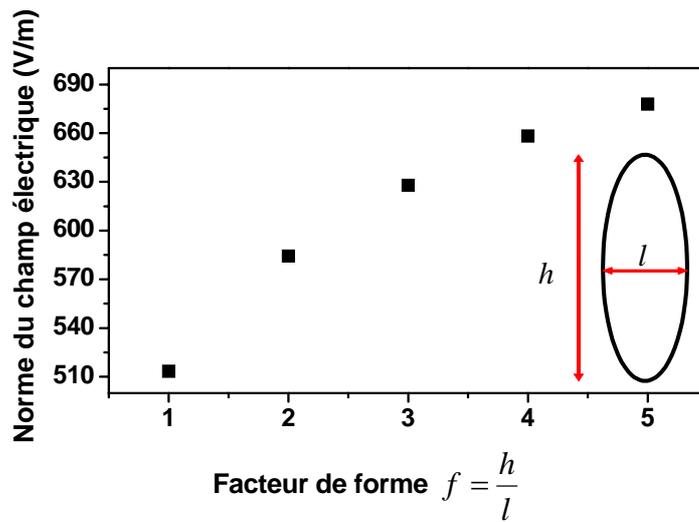


Figure I.3-2

Variation de $|E_{loc}|$ en fonction du facteur de forme d'une particule de verre. Calcul effectué par la méthode des éléments finis à l'extrémité haute. (longueur d'onde d'excitation : 500 nm ; petit axe : 5 nm)

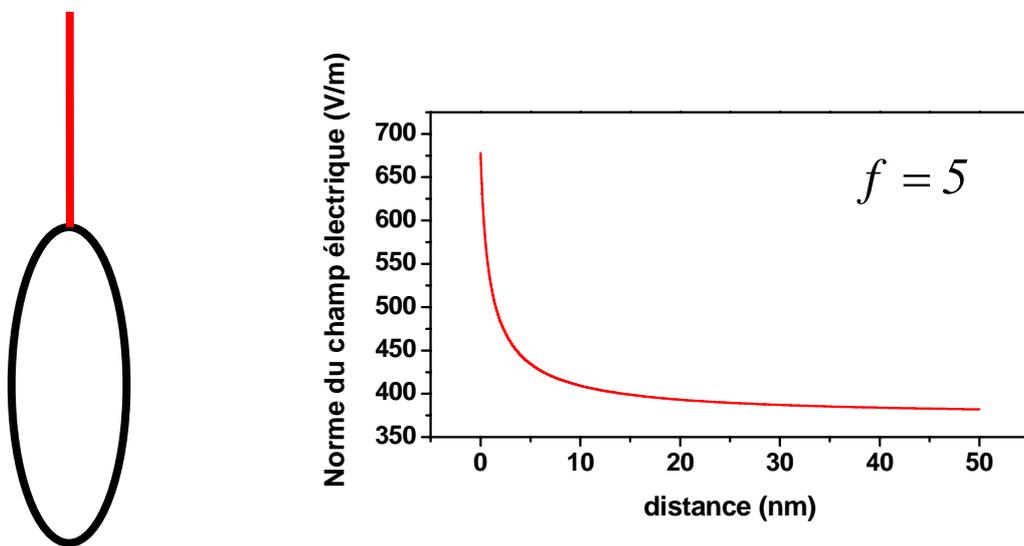


Figure I.3-3

Evolution de $|E_{loc}|$ en fonction de l'éloignement à partir d'un sommet d'une particule sphéroïdal de verre. (calcul FEM, longueur d'onde d'excitation : 500 nm)

L'efficacité de l'exaltation ainsi que sa portée dépendent non seulement de la géométrie du point singulier mais aussi de son orientation par rapport au champ électrique de la lumière excitatrice [21, 24-26]. Ces effets de polarisation ne sont pas négligeables, notamment en vue de développer des techniques de nano-optique dites « à sonde locale ». En effet, le déplacement des électrons libres des métaux est imposé par la direction du champ électrique de l'onde monochromatique incidente. Lorsque le champ électrique est perpendiculaire à l'axe de rotation d'une nano-pointe métallique, les charges se déplacent sur les côtés de la pointe. Or ces zones ne présentent pas de fortes courbures, ce qui ne favorise pas l'accumulation de charges. En revanche, en polarisant la lumière de sorte que le champ électrique soit parallèle à l'axe de la pointe, les charges s'accumulent à l'extrémité et génèrent localement un champ électrique intense. Par conséquent, l'effet de pointe est efficace lorsque le vecteur champ électrique est parallèle à l'axe de plus grande symétrie d'un objet métallique.

β Effet plasmonique

La seconde contribution électromagnétique dépend de la réponse optique des métaux. En première approximation nous pouvons considérer un métal comme un réseau de cations immobiles dans lequel des électrons libres sont en mouvement. Ceci forme par définition un plasma en phase solide [27, 28] dont les propriétés sont différentes de celles d'un plasma en phase gazeuse. Le comportement du plasma en phase solide vis-à-vis d'une lumière excitatrice gouverne la réponse optique des métaux.

D'un point de vue quantique, la notion de « plasmon »⁹ [29] est apparue tout naturellement pour quantifier les oscillations de plasma [30]. Le plasmon est une quasi-particule quantique qui correspond à une oscillation de plasma quantifiée. Peu après l'introduction de ce terme, l'existence de plasmon de surface fut prédite tout d'abord par Ritchie [31] puis confirmée expérimentalement par Powell et Swan [32]. En réalité, ces plasmons de surface ne peuvent exister que s'ils sont associés à une onde électromagnétique transverse (photon) [27]. En toute rigueur il faudrait utiliser le terme « plasmon-polariton de surface ». Ces modes, qui concernent directement la Spectroscopie Raman Exaltée de Surface, peuvent être excités par absorption d'un rayonnement. L'excitation induit un champ

⁹ Analogie avec le photon.

électromagnétique intense dont l'amplitude décroît perpendiculairement à la surface métallique. Dans l'air ce champ électromagnétique s'étend sur une centaine de nanomètres tandis que dans le métal l'extension est de l'ordre quelques dizaines de nanomètres. C'est ce que l'on nomme « l'effet de peau » des métaux. Tout comme pour l'effet de pointe, l'intensité ainsi que la portée de l'effet plasmonique dépend de l'état de surface du métal. Jusqu'à présent nous n'avons évoqué que la vision quantique du plasmon. Souvent on lui préfère un point de vue classique où le plasmon est associé aux oscillations de la densité de charge. La réponse optique du métal dépend de ses propriétés optiques ainsi que de la dynamique des électrons libres. L'ensemble peut être entièrement décrit en utilisant la fonction diélectrique complexe du métal. Cette description s'avère complexe, car les électrons libres sont soumis à différentes interactions, interactions électron-électron, électron-réseau ionique, électron-phonon, interactions avec les impuretés etc. Différents modèles avec différents niveaux de raffinement ont été établis. A partir du modèle choisi, il suffit d'explicitier les relations constitutives couplant les charges du plasma au champ électromagnétique exciteur pour en déduire la fonction diélectrique complexe. Nous pouvons notamment citer le modèle de Drude ou encore le modèle de Drude-Lorentz [33]. Notons enfin, que la fonction diélectrique complexe peut être obtenue expérimentalement. Dans la littérature, les travaux de P. B. Johnson et R. W. Christy [34] ainsi que ceux E. D. Palik [35] sont parmi les plus cités. Les auteurs ont mesuré la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe de différents métaux en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Pour mettre en exergue l'implication de la fonction diélectrique complexe dans les mécanismes d'exaltation électromagnétique, nous allons évoquer le cas d'une sphère métallique. La théorie de Mie [27, 36-38] permet d'obtenir une solution analytique complète des équations de Maxwell pour la dispersion du rayonnement électromagnétique par des particules sphériques. Considérons une onde électromagnétique monochromatique incidente dont la longueur d'onde est grande devant les dimensions de la particule métallique. Dans ce cas particulier¹⁰, représenté sur la Figure I.3-4, l'approximation dipolaire est valable et nous pouvons donc considérer que la particule est soumise à un champ électrique \vec{E}_0 exciteur constant.

¹⁰ Cas particulier de la théorie de Mie aussi appelé théorie de Rayleigh de la diffusion.

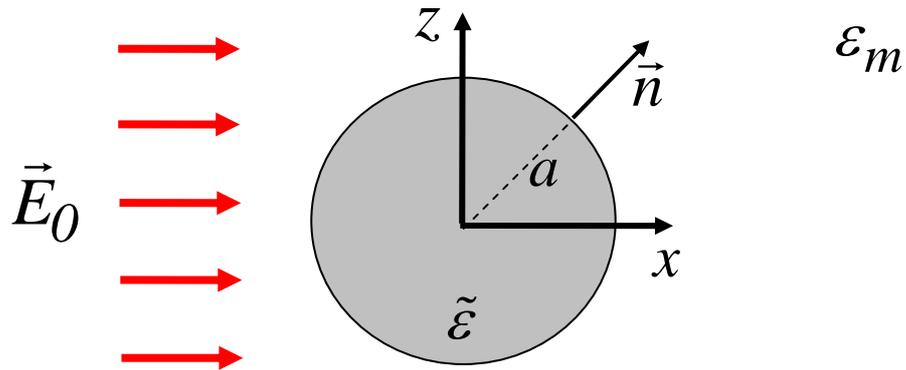


Figure I.3-4

Représentation schématique d'une particule métallique sphérique soumise à un champ électrostatique

Les champs électriques induits à l'intérieur \vec{E}_{int} et à l'extérieur \vec{E}_{ext} de la particule prennent les formes suivantes [6, 39]:

$$\vec{E}_{\text{int}} = \frac{3\varepsilon_m}{\tilde{\varepsilon} + 2\varepsilon_m} \vec{E}_0 \quad (\text{I.3-1})$$

$$\vec{E}_{\text{ext}} = \vec{E}_0 + a^3 \left(\frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m}{\tilde{\varepsilon} + 2\varepsilon_m} \right) \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{E}_0) - \vec{E}_0}{r^3} \quad (\text{I.3-2})$$

Où la fonction diélectrique complexe du métal est symbolisée par $\tilde{\varepsilon}$ et la fonction diélectrique (non complexe) du milieu par ε_m ¹¹. L'expression (I.3-2) met en avant plusieurs caractéristiques générales du champ électrique induit à la surface d'une particule métallique. Elle montre, tout d'abord, que le champ électrique induit est maximal aux pôles situés sur l'axe du champ exciteur. Ceci apporte un argument supplémentaire en faveur des bénéfices qu'offre une lumière polarisée parallèlement à l'axe de plus grande symétrie d'une pointe métallique. D'autre part, le second terme de (I.3-2) décroît en $1/r^3$. Cette décroissance, caractéristique du champ proche, exprime la rapide diminution de l'amplitude du champ en

¹¹ La fonction diélectrique complexe du métal varie en fonction de la longueur d'onde.

s'éloignant de la surface de la particule (effet de peau). Enfin les expressions (I.3-1) et (I.3-2) révèlent l'origine des phénomènes de résonance plasmon responsables d'une exaltation du champ électrique à la surface des métaux. Ces phénomènes apparaissent lorsque le dénominateur $\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m$ est minimal. La fonction diélectrique complexe doit alors satisfaire la condition de Frölich¹² :

$$\text{Re}[\tilde{\epsilon}(\omega)] = -2\epsilon_m \quad (\text{I.3-3})$$

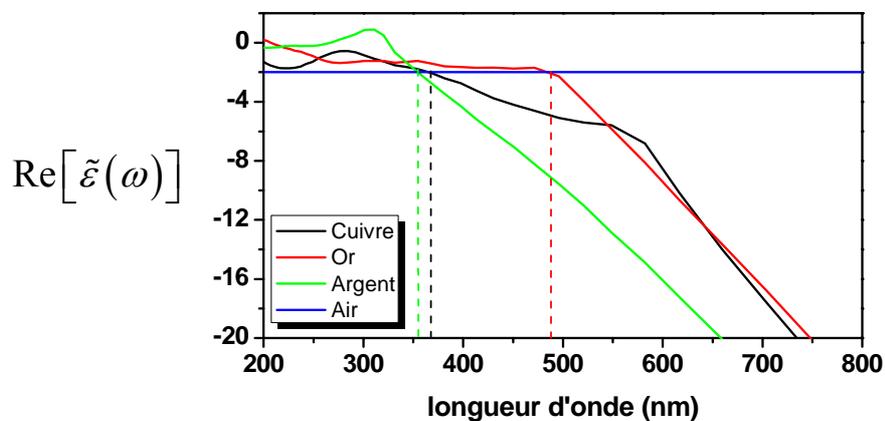


Figure I.3-5

Evolution de la partie réelle de la fonction diélectrique de différents métaux au contact de l'air. (Valeur tirées de [34])

La fréquence pour laquelle cette condition est satisfaite correspond à la fréquence de résonance des plasmons de surface (excitation des plasmons de surface). Afin de bénéficier de cet effet, le choix du métal est donc primordial. Si on considère un milieu environnant constitué d'air ($\epsilon_m = 1$), peu de métaux présentent les propriétés optiques qui peuvent satisfaire la condition de Frölich dans le domaine du visible. La Figure I.3-5 montre que l'or, l'argent et le cuivre sont de très bons candidats. C'est la raison pour laquelle, en Spectroscopie Raman Exaltée de Surface, l'or et l'argent sont les métaux les plus utilisés. Le

¹² Dans le cas où la partie imaginaire de la fonction diélectrique du métal varie peu.

cuivre intervient moins souvent car il s'oxyde facilement et présente une absorption importante dans le visible (partie imaginaire de la fonction diélectrique importante).

Le cas de la nanoparticule sphérique met en évidence quelques propriétés générales de l'effet d'exaltation électromagnétique par les plasmons. Des modèles plus élaborés associés à des études théoriques et expérimentales ont montré l'importance de la forme des particules, de leur nombre, de la distance qui les sépare ainsi que de leur taux d'agrégation [40-48]. D'une manière générale, l'effet d'exaltation de l'or est moins efficace que pour l'argent car la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'or est plus grande. Plus les particules sont agrégées (ou plus la surface est rugueuse), plus les plasmons sont localisés et plus l'efficacité de l'exaltation est importante. Lorsque les particules métalliques se rapprochent, les plasmons de surface se couplent. Le domaine spectral d'exaltation a une tendance à s'élargir vers les longueurs d'onde du rouge [27, 49, 50]. D'un point de vue théorique, de tels modèles ont rarement de solutions analytiques. La modélisation numérique prend donc le relais. Nous exposerons celle que nous avons utilisée au chapitre IV.

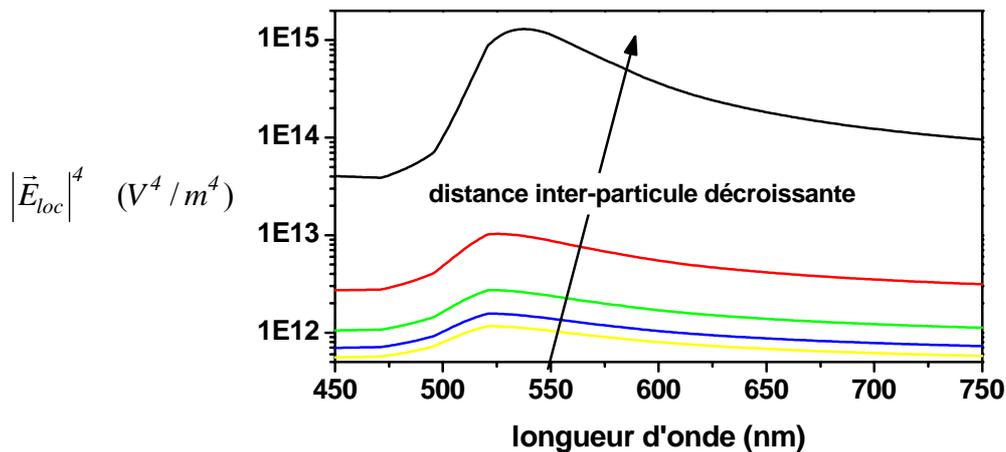


Figure I.3-6

Variation de $|\vec{E}_{loc}|^4$ entre deux nanoparticules sphériques d'or (diamètre : 20 nm) en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. (Calcul FEM à 0,5 nm de la surface de l'une des deux particules ; distances inter-particule : 1 nm, 5 nm, 10 nm, 15 nm et 20 nm)

Généralement, les expériences SERS consistent en l'étude du signal de diffusion Raman issu d'une ou plusieurs molécules près d'une surface métallique (or ou argent). L'état de surface, la position exacte ainsi que l'orientation de la molécule, les propriétés optiques du métal et de la molécule sont autant de paramètres qui jouent un rôle sur le signal de diffusion. Tout bien considéré, il semble que dans le cas du SERS, l'intensité est proportionnelle à la puissance 4 du champ électrique et non au carré du champ comme dans le cas de la diffusion Raman classique. Une grande partie de la communauté scientifique invoque un mécanisme « d'excitation-réémission » [27] pour expliquer ce phénomène.

Comme il a été évoqué précédemment, à proximité des points particuliers, le champ électrique local \vec{E}_{loc} peut-être très différent en intensité et en orientation du champ électrique incident \vec{E}_{inc} . En particulier, lorsque la longueur d'onde d'excitation est proche de la résonance des plasmons de surface, on peut observer une augmentation spectaculaire de $|\vec{E}_{loc}|$ par rapport à $|\vec{E}_{inc}|$ au niveau des points-chauds. Ce champ local induit un dipôle Raman ($\vec{p} = \bar{\alpha}\vec{E}_{loc}$) dont l'intensité est proportionnelle à $|\vec{E}_{loc}|^2$. On peut donc définir un facteur d'exaltation :

$$G_{loc} = \frac{|\vec{E}_{loc}(\omega_0)|^2}{|\vec{E}_{inc}|^2} \quad (I.3-4)$$

Ce mécanisme est associé à l'excitation du dipôle Raman. Ce dipôle rayonne à proximité du métal. La radiation est très largement affectée par la présence du métal. Tout d'abord, le pouvoir réfléchissant du métal permet de récupérer une partie du rayonnement qui aurait été perdu sans la présence de cette surface. De plus, la présence du métal influence directement les propriétés du processus de réémission. Pour un dipôle oscillant donné, la puissance radiative totale peut être modifiée par la présence du métal par rapport à un environnement nu. Ce phénomène dépend non seulement de l'état de surface du métal, de ses propriétés optiques, de la position et l'orientation du dipôle mais aussi de sa fréquence d'émission. Le coefficient d'exaltation radiatif G_{rad} relatif à ce processus s'écrit comme suit :

$$G_{rad} = \frac{|\vec{E}_{loc}(\omega_R)|^2}{|\vec{E}_{inc}|^2} \quad (I.3-5)$$

Où ω_R correspond à la fréquence d'émission du dipôle. Ces deux mécanismes interviennent dans le SERS. Ce qui pourrait expliquer la dépendance à la puissance 4 du champ $|\vec{E}_{loc}(\omega_0)|^2 |\vec{E}_{loc}(\omega_R)|^2$. Le facteur d'exaltation électromagnétique global G_{em} est donc défini par la relation (I.3-6) :

$$G_{em} = \frac{|\vec{E}_{loc}(\omega_0)|^2 |\vec{E}_{loc}(\omega_R)|^2}{|\vec{E}_{inc}|^2 |\vec{E}_{inc}|^2} \approx \frac{|\vec{E}_{loc}(\omega_0)|^4}{|\vec{E}_{inc}|^4} \quad (I.3-6)$$

Souvent, ce facteur d'exaltation est approximé en considérant que la fréquence d'excitation ω_0 est à peu près égale à la fréquence de diffusion Raman ω_R . Cette approximation est suffisante pour obtenir les ordres de grandeur de l'exaltation électromagnétique. Selon les auteurs, l'exaltation électromagnétique est de l'ordre de 10^{10} à 10^{12} . Or même en considérant les calculs les plus optimistes, il semble que l'effet électromagnétique soit insuffisant pour expliquer l'ensemble de l'exaltation observée sur des molécules isolées (10^{14} à 10^{15}). Un effet s'ajoute donc à l'effet électromagnétique. De plus l'expérience a montré que dans certains cas le spectre d'une molécule enregistrée en SERS peut être différent du spectre Raman classique. Une telle sélectivité [51] s'explique notamment par l'interaction entre le métal et la molécule. La communauté du SERS invoque donc l'effet chimique pour expliquer ces observations.

I.3.2.b Effet chimique

L'existence de l'effet chimique ainsi que sa contribution réelle a fait l'objet de nombreux débats depuis les années 70. La question est encore loin d'être résolue, notamment parce que la compréhension de ce phénomène ainsi que son lien étroit avec les phénomènes électromagnétiques présentent quelques zones d'ombre. Les points de vue diffèrent au sein de la communauté, et tout le monde n'adhère pas à la même définition de l'effet chimique.

Cependant, même si les avis divergent, les scientifiques s'accordent à dire que l'effet chimique est un phénomène d'exaltation dû à une interaction de nature chimique entre le métal et l'adsorbat. Selon M. Moskovits [52], cet effet correspond à une modification du tenseur de polarisabilité Raman résultant de la formation d'un complexe entre le métal et l'adsorbat. Ce changement peut, selon les cas, soit diminuer (« quenching ») l'intensité du signal Raman, soit l'exalter.

Parmi les mécanismes qui expliquent le changement de polarisabilité, le transfert de charge est le plus fréquemment mis en avant. La littérature est abondante à ce sujet [53-60]. Dans une synthèse de plusieurs articles et ouvrages [61-66], E. C. Le Ru et P. G. Etchegoin [27] recensent trois principaux types de mécanismes de transfert de charge possibles. Dans le scénario le plus simple, la présence du métal perturbe la structure électronique de la molécule. Il y a un transfert de charge, soit du métal vers la molécule, soit de la molécule vers le métal. Un léger changement de la distribution électronique et une modification du tenseur de polarisabilité s'opèrent. Il en résulte une augmentation de l'efficacité de certains modes. Dans une telle situation la molécule n'établit pas de liaison covalente avec le métal.

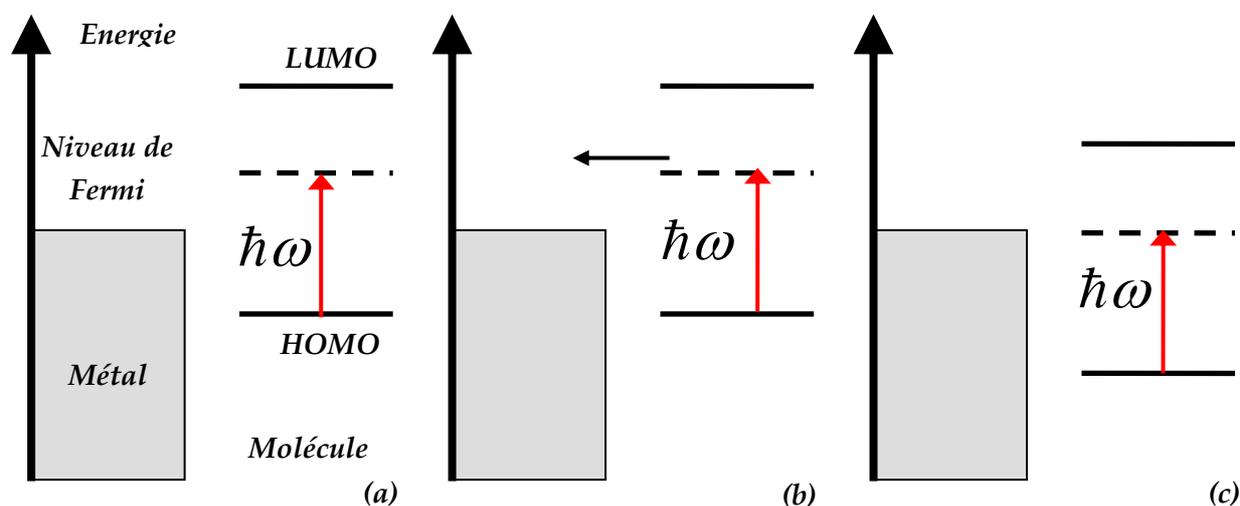


Figure I.3-7

Diagramme d'énergie du système molécule + métal ; (a) avant le transfert de charge ; (b) pendant le transfert de charge ; (c) après le transfert de charge (ajustement des niveaux d'énergie, la molécule est excitée) [64]

La Figure I.3-7 exprime un mécanisme qui peut apparaître lorsqu'il y a formation d'un complexe molécule-métal ou lorsqu'une liaison indirecte se crée par l'intermédiaire d'un ion

intercalé. Dans ce cas la polarisabilité de la molécule subit des changements drastiques car de nouveaux niveaux électroniques¹³ se créent dans la bande interdite de la molécule. Dans les cas les plus favorables, la création de tels niveaux peut placer le système dans des conditions proches du Raman résonant. Enfin le dernier mécanisme, représenté sur la Figure I.3-8, est une version plus élaborée du mécanisme précédent. Lorsque la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du métal et l'orbital la plus haute occupée (HOMO) ou la plus basse inoccupée (LUMO) est proche de celle de la lumière excitatrice, le niveau de Fermi peut servir de canal. En effet, dans ce cas un électron peut être transféré entre de l'HOMO vers un niveau inoccupé du niveau de Fermi (ou d'un niveau occupé en dessous du niveau de Fermi vers la LUMO). Par conséquent, des conditions de résonance sont réunies pour accroître la diffusion Raman.

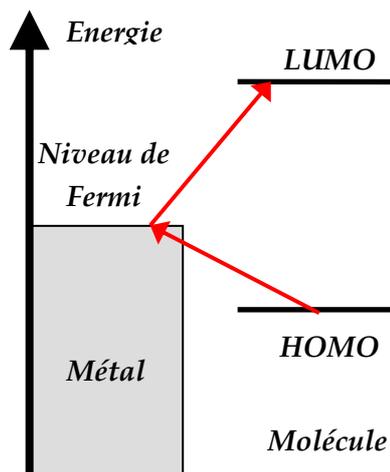


Figure I.3-8

Diagramme d'énergie illustrant l'énergie de bandes de la nanostructure du métal et l'espace HOMO-LUMO de la molécule adsorbée.

L'effet chimique est complexe et la description quantitative n'est pas triviale. De plus il est très difficile, même si certains travaux existent [65], de distinguer clairement par l'expérience l'effet chimique de l'effet électromagnétique. L'étude de ce type de phénomène nécessite donc l'assistance de méthodes de calculs de structures électroniques telles que la DFT (Density Functional Theory).

Les phénomènes physiques et chimiques qui interviennent dans l'effet SERS sont nombreux et interdépendants. De nombreux travaux expérimentaux et théoriques portent sur l'étude de l'effet électromagnétique et l'effet chimique. Cependant, rares sont les travaux

¹³ A l'instar des surfaces des semi-conducteurs.

qui portent sur une description de l'ensemble des phénomènes et des liens qui les unissent. D. J. Masiello et G. C. Schatz [67, 68] ont effectué un travail théorique qui livre une approche semi-quantique de l'effet SERS. L'approche qu'ils développent s'appuie sur la théorie des perturbations pour décrire le couplage entre une molécule quantique et le plasmon de surface classique du métal. Dans le même esprit, nous développerons une description quantique de l'interaction métal-molécule à la fin du chapitre suivant. Différents scénarios seront envisagés afin d'essayer d'établir un lien avec l'expérience.

I.3.3 Substrats expérimentaux et quelques applications

L'ensemble des discussions exposées précédemment montre l'importance de l'état de surface sur les mécanismes d'amplification de la diffusion Raman. La communauté de la Spectroscopie Raman Exaltée de Surface porte donc un effort particulier sur la conception de surfaces métalliques dites « SERS-actives ». Compte tenu de la diversité des substrats élaborés, leur classement n'est pas toujours aisé et plusieurs manières de procéder sont possibles. Nous pouvons, par exemple, distinguer deux familles de substrat, les substrats réalisés à partir de nanoparticules et les substrats rugueux.

Les colloïdes d'argent ou d'or (ou même parfois un mélange des deux [69]) sont souvent obtenus en solution aqueuse par une réaction de réduction. Souvent, leur stabilisation est assurée par répulsion coulombienne en greffant un agent chimique à la surface des nanoparticules [70-72]. Suivant les méthodes de synthèse, les expérimentateurs peuvent faire varier un certain nombre de paramètres [73], en particulier la forme, la taille [74, 75] et le taux d'agrégation des nanoparticules [76, 77]. La résonance des plasmons est facilement accessible grâce à une mesure d'absorption optique. Ces colloïdes peuvent être déposés sur des substrats plans, dans le but d'élaborer des substrats « 2D ». Une des techniques consiste à effectuer un greffage chimique des colloïdes sur un substrat de verre [78, 79].

D'autres voies d'élaboration de substrats « SERS-actifs » sont basées sur la formation de rugosité de surface. On peut en distinguer deux types. Les substrats métalliques rugueux et les substrats métalliques nano-structurés. Bon nombre de méthodes existent pour élaborer des surfaces rugueuses. Certaines sont réalisées par voie électrochimique [80]. Ce fût

d'ailleurs la méthode qui permis pour la première fois de mettre en évidence l'effet SERS [8-10]. D'autres sont rendues rugueuses par évaporation thermique [81-83]. La pulvérisation plasma s'avère être aussi un outil précieux pour générer de la rugosité de surface [84]. Bien souvent pour améliorer l'efficacité de ces substrats métalliques, les méthodes sont associées les unes avec les autres [85, 86]. Notons qu'en maîtrisant minutieusement les paramètres de fonctionnement, il est possible de maîtriser la géométrie de surface de ces substrats [82, 83]. Enfin, au vu du grand nombre de paramètres qui influencent l'effet SERS, les expérimentateurs ont mis au point des techniques pour contrôler encore plus finement la géométrie de surface. Ces surfaces nano-structurées, dont les intérêts sont aussi bien fondamentaux qu'applicatifs, combinent généralement une méthode de lithographie avec une technique de dépôt métallique [87, 88].

Fort de l'expérience acquise depuis la découverte de l'effet SERS, en terme de compréhension et de fabrication de substrats, un certain nombre d'applications ont émergées ces dernières années. La Spectroscopie Raman Exaltée de Surface s'avère être un outil de détection très intéressant. Beaucoup de dispositifs ont été mis en place, il existe même des systèmes de détection SERS intégrés et portables [89]. Les domaines de la biologie et de la médecine se sont appuyés sur cette spectroscopie pour identifier et caractériser les molécules du vivant. A titre d'exemples, nous pouvons citer l'utilisation du SERS pour le séquençage de l'ADN [90, 91], l'élaboration d'un procédé de vérification de la pureté de produits pharmaceutiques [92] ou encore des analyses cellulaires [93]. Dans le domaine de la sécurité un certain nombre de dispositifs ont été développés pour détecter de l'anthrax [94] ou encore des traces d'explosifs [95]. Bien évidemment l'intérêt pour cette spectroscopie s'étend à d'autres domaines tels que l'agroalimentaire [96] ou l'archéologie [97] etc. La haute sensibilité de la spectroscopie SERS a tout naturellement été exploitée pour la détection, mais d'autres applications sont possibles. Par exemple l'idée du codage basée sur l'exaltation du signal Raman a été émise. Une application directe pourrait être le codage de l'information dans les codes barres par effet SERS [98].

I.4 Diffusion Raman Exaltée par une sonde locale

I.4.1 Historique

I.4.1.a Premiers pas en microscopie optique en champ proche

L'idée de la microscopie optique en champ proche est née de l'envie de surpasser les limites imposées par la loi fondamentale de la diffraction de la lumière. Cette loi, exposée dans la première partie de ce chapitre, stipule qu'il est impossible de distinguer deux objets séparés d'une distance inférieure à la demi-longueur d'onde de la lumière excitatrice. Des progrès techniques ont permis de mettre en œuvre des moyens pour s'approcher voire même dépasser cette limite. La microscopie confocale en est un exemple. L'exploitation des phénomènes d'optique non-linéaire, tel que le CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering), notamment avec l'invention des lasers pulsés, a aussi permis la mise au point de spectroscopies de haute résolution.

En 1928 E. H. Synge [99] suggéra l'idée d'utiliser une sonde avec une ouverture dont les dimensions sont plus petites que la longueur d'onde d'excitation. Dans cet article précurseur, l'auteur imagina un appareil capable de collecter le signal optique en champ proche très près d'un échantillon. Il fallut attendre plus de quarante ans pour voir naître une réalisation pratique de l'idée de E. H. Synge. En 1972, sans avoir connaissance de l'article de E. H. Synge, E.A. Ash et G. Nicholls [100] élaborèrent un dispositif muni d'une sonde de 1,5 mm d'ouverture. En illuminant un échantillon avec une micro-onde (10 cm de longueur d'onde), ils montrèrent que leur dispositif pouvait atteindre des résolutions de l'ordre de $\lambda/60$. En 1984, D.W. Pohl, W. Denk et M. Lanz [101] s'appuyèrent sur l'invention toute récente de la microscopie à effet tunnel [102] pour élaborer le premier dispositif de résolution sub-longueur d'onde dans le domaine de l'optique. Dès lors une nouvelle technique à sonde locale était née. Ce fût en 1986 que E. Betzig [103] introduisit les acronymes NSOM et SNOM

(Near-field Scanning Optical Microscopy). Evidemment le potentiel qu'offrirait cette technique suscita l'intérêt et de nombreux travaux suivirent. E. Betzig *et al.* participèrent activement à son amélioration et son exploitation [104-106]. En France, D. Courjon *et al.* [107] et F. De Fornel *et al.* [108, 109] furent parmi les premiers à obtenir des résultats.

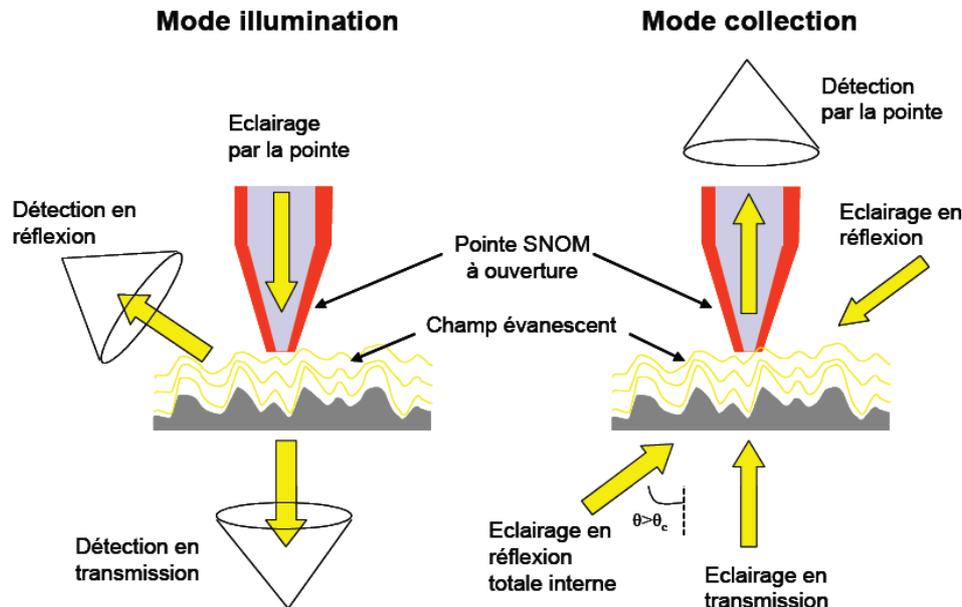


Figure I.4-1

Schéma du SNOM à ouverture en mode illumination et en mode collection (tiré de la référence [110])

Les premiers pas en microscopie NSOM se sont donc articulés autour de sondes avec une ouverture. Avec les progrès réalisés dans la maîtrise des matériaux piézoélectriques et l'apparition des fibres optiques, le contrôle de la distance sonde-surface a été considérablement amélioré. De plus la réalisation des sondes a bénéficié de la recherche dans le domaine des nanosciences. Un certain nombre de méthode d'élaboration de sonde à ouverture à base de fibres optiques sont exposées dans le rapport de thèse de Marc Chaigneau [110]. Aujourd'hui, nous pouvons distinguer deux modes principaux de fonctionnement de la microscopie NSOM à ouverture. Une représentation schématique de ces modes est livrée sur la Figure I.4-1. En mode « illumination », on contraint la lumière à passer par la nano-ouverture de la sonde. Lors de ce passage, une onde évanescente est générée. Lorsque la sonde est portée à une distance de quelques nanomètres d'une surface, l'onde évanescente est perturbée très localement. Cette perturbation contient l'information

de champ proche, et induit un changement en champ lointain. Ainsi une information locale d'un échantillon peut-être recueillie par un détecteur soit en transmission soit en réflexion. En mode « collection », la nano-sonde est illuminée par une source lumineuse lointaine. L'onde évanescente perturbée par l'échantillon est guidée par la sonde à ouverture vers un détecteur. La nano-sonde agit alors comme un nano-détecteur capable de recueillir directement l'information de champ proche. Enfin notons que des configurations combinant ces deux modes existent.

1.4.1.b Idée du TERS

En 1989, H. K. Wickramasinghe et C. C. Williams [111] soulevèrent deux contraintes majeures de la microscopie NSOM à ouverture. En effet, obtenir une résolution toujours plus fine nécessite d'être capable de réduire les dimensions de l'ouverture. A la fin des années 80 (et encore même aujourd'hui) la réalisation de telles ouvertures constituait un réel défi technologique. De plus, en s'appuyant sur des concepts théoriques, les auteurs expliquaient que même si nous étions capables de réduire indéfiniment la taille de l'ouverture, la résolution ne serait pas améliorée en conséquence¹⁴. Afin de contourner ces contraintes, H. K. Wickramasinghe et C. C. Williams [111] proposèrent en 1989 un dispositif avec une sonde locale métallique ou diélectrique sans ouverture. Cette idée fût tout d'abord mise en œuvre en spectroscopie de fluorescence par E.J. Sanchez [112]. En 2000, R.M. Stöckle et *al.* [113], M.S. Anderson et *al.* [114] et N. Hayazawa et *al.* [115] livrèrent les premiers résultats expérimentaux montrant une exaltation de la diffusion Raman par une pointe métallisée. Dans leur papier, R.M. Stöckle et *al.* qualifièrent cette spectroscopie par Tip Enhanced Raman Spectroscopy, aujourd'hui bien connue sous l'acronyme TERS. En exploitant les propriétés d'exaltation des métaux nobles dans une technique à sonde locale, cette équipe de recherche réussit à multiplier par 30 le signal de diffusion Raman avec une résolution de l'ordre de 50 nm. Cette étude portait sur du bleu de crésyl brillant et du fullerène, dont le signal Raman (récolté en transmission) était amplifié en approchant une pointe grâce à un Microscope à Force Atomique (AFM) en mode contact. De même M.S. Anderson et N. Hayazawa utilisèrent un AFM pour contrôler le positionnement d'une pointe métallisée en or ou en argent. Dans une configuration en réflexion, N. Hayazawa a étudié l'augmentation de la

¹⁴ La longueur d'absorption du métal limiterait la résolution de l'appareillage.

diffusion Raman de Rhodamine 6G déposée préalablement sur des îlots d'argent. M.S. Anderson, tout comme R.M. Stöckle, utilisa une configuration en transmission. Il mit en évidence l'exaltation du signal Raman de film de sulfure et de C60.

Le TERS est donc une technique de microscopie à sonde locale, qui combine l'effet SERS à la microscopie optique en champ proche. Des contraintes de fabrication des pointes moins lourdes que dans le cas des sondes à ouverture, une grande sensibilité, une résolution très performante, sont autant de points forts qui ont incité les chercheurs à développer le TERS ces dernières années. Néanmoins, les défis à relever restent nombreux, tant sur le plan de la technologie et de l'expérience que sur le plan de la théorie.

I.4.2 Dispositifs expérimentaux

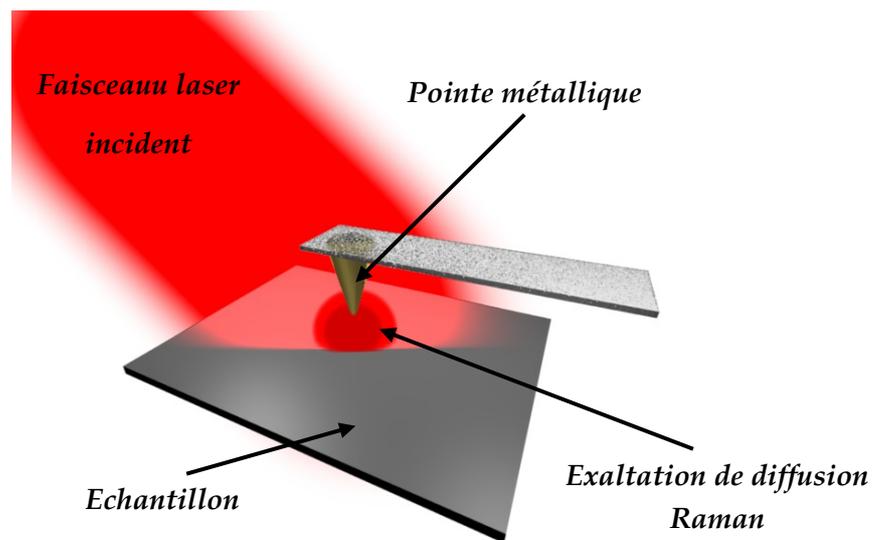


Figure I.4-2

Schéma de principe de la spectroscopie TERS

Tout comme le SERS, la spectroscopie TERS exploite les propriétés optiques des métaux nobles pour augmenter localement la diffusion Raman. L'ensemble des mécanismes d'exaltation qui ont été décrits précédemment s'applique donc au cas du TERS. Dans la pratique, le spectroscopiste doit pouvoir être capable de positionner sa pointe métallique tout en illuminant la zone de l'échantillon qu'il désire étudier. Le principe, illustré sur la

Figure I.4-2, est assez simple, mais la réalisation de tels procédés se heurte à plusieurs obstacles. Les difficultés sont liées aux dimensions nanométriques de la pointe et à la distance à laquelle la pointe doit s'approcher de l'échantillon. En effet, nous avons vu au paragraphe précédent que pour bénéficier de l'effet SERS, les objets métalliques doivent être de dimension nanométrique et que l'effet de peau des métaux nobles limite la zone d'exaltation à quelques dizaines de nanomètres. La communauté du TERS porte donc son attention sur la fabrication des pointes, sur le système de positionnement, la focalisation des lasers ainsi que la position et la performance des détecteurs de photons.

1.4.2.a Les pointes et leur positionnement

Actuellement, de nombreuses méthodes sont utilisées pour fabriquer les pointes métalliques. La diversité des moyens techniques dont disposent les laboratoires permet d'élaborer des pointes de plus en plus performantes, mais la reproductibilité reste toujours un challenge. La méthode de fabrication employée dépend notamment du métal que l'on souhaite utiliser. Nous l'avons souligné au paragraphe précédent, les métaux nobles sont les plus indiqués pour obtenir de grandes exaltations. Les pointes sont donc massivement fabriquées soit avec de l'or soit avec de l'argent. Le système de nano-positionnement peut aussi influencer le choix des équipes de recherche. En effet, pour beaucoup de systèmes il existe déjà des pointes commerciales qu'il suffit simplement d'adapter pour faire du TERS. La gravure électrochimique de fil métallique et le dépôt métallique par évaporation thermique sur une pointe AFM sont deux méthodes fréquemment employées. Ces deux méthodes sont très utilisées car elles sont relativement simples et rapides à mettre en œuvre. En ce qui concerne la gravure électrochimique, les modes opératoires sont variés. La composition de l'électrolyte, la forme de la contre-électrode ainsi que sa position par rapport au fil métallique sont autant de paramètres qui influencent la forme finale de la pointe. Pour l'or l'électrolyte le plus utilisé est l'acide chlorhydrique, il peut être pur, dilué [116], mélangé avec de l'acide sulfurique [117] ou de l'éthanol [118]. Pour l'argent la préparation est parfois un peu délicate, car certains électrolytes sont composés d'un mélange d'acide perchlorique et d'alcool [119]. Parfois un traitement par FIB (Focused Ion Beam) [112] peut être effectué avant le dépôt métallique. Cette technique est peu répandue car elle est onéreuse, mais elle permet notamment d'affiner la pointe ou encore de graver un nano-motif à l'extrémité de la pointe.

En microscopie à sonde locale, le contrôle de la distance sonde-échantillon constitue un des points clef. Au vu du confinement du champ électrique aux interfaces, la pointe-sonde doit se situer à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon d'analyse. Une maîtrise minutieuse de la distance qui sépare la pointe-sonde de la surface est donc nécessaire. En associant un système d'asservissement très réactif avec un matériau piézoélectrique, il est possible de contrôler cette distance avec une précision inférieure au nanomètre. En TERS, trois types de système de positionnement de la pointe sont utilisés. L'AFM est probablement le système le plus répandu [120-123]. Il fût d'ailleurs utilisé dès les débuts de la mise en œuvre du TERS [114]. L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'être utilisée sur tout type d'échantillon, notamment les échantillons isolants. De plus les images topographiques qu'elle délivre sont obtenues à l'aide des forces normales à la surface de l'échantillon. Ceci permet de réaliser des cartographies de la topographie de l'échantillon avec une très grande résolution et une très bonne stabilité. Le STM (Scanning Tunneling Microscope), qui est la plus ancienne spectroscopie à sonde locale, est aussi très utilisé. La différence essentielle entre l'AFM et le STM tient dans le fait que l'utilisation du STM nécessite des échantillons conducteurs. Généralement, métalliser le substrat avec de l'or et de l'argent augmente très fortement la diffusion Raman et ne constitue pas une limite de la technique. Seuls les échantillons qui ne peuvent pas être préparés sur substrat métallique sont inadaptés au STM. D'ailleurs, une étude comparative menée par G. Picardi *et al.* [121] a montré que, toute chose étant égale par ailleurs, le STM est plus efficace que l'AFM en spectroscopie TERS. Ceci a été attribuée aux différences entre les pointes STM et les pointes AFM. Enfin, le troisième type de nano-positionnement, nommé usuellement « shear force » est probablement le moins utilisé. Cette dernière technique [123] s'appuie sur les forces de cisaillement auxquelles la pointe est soumise. Certes ce système est moins stable et moins performant en termes de résolution, mais la détection des mouvements de la pointe ne s'opère pas à l'aide d'un laser optique. En effet, dans le cas de l'AFM, les forces qui s'appliquent sur la sonde sont évaluées grâce à un laser optique. Généralement le faisceau laser se réfléchit sur la sonde et est redirigé vers une photodiode qui enregistre la déflexion ou les oscillations du bras de levier. Il y a un risque important de noyer le signal de diffusion que l'on souhaite recueillir [124]. En mode « shear-force » (force de cisaillement), la position de la pointe est maintenue au dessus de l'échantillon à l'aide d'un diapason excité électriquement, dont l'amplitude des vibrations varie en fonction des forces de cisaillement

de la surface de l'échantillon. Cette technique ne nécessite pas l'utilisation de laser pour repérer les mouvements du diapason.

1.4.2.b Les différentes configurations

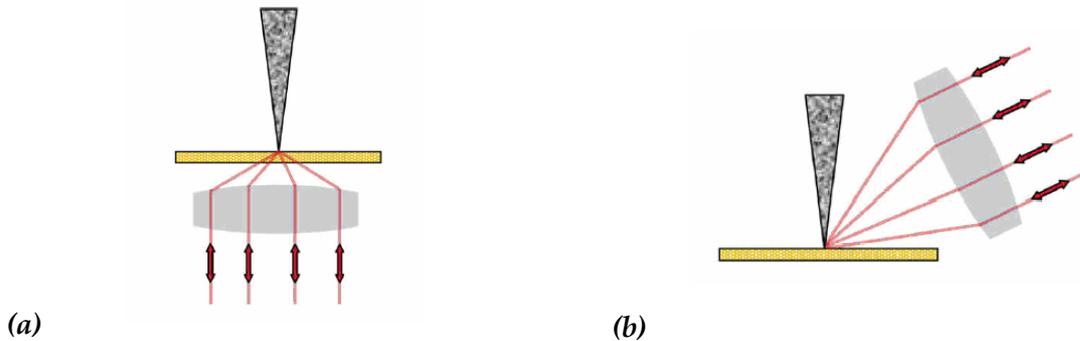


Figure I.4-3

Deux configurations de spectroscopie TERS ; (a) Illumination en transmission avec un microscope inversé ; (b) Mode en réflexion avec un objectif à longue distance de travail

Un des grands défis de la spectroscopie TERS est d'augmenter le contraste entre le signal de champ proche et de champ lointain. Par exemple W.X. Sun et Z.X. Shen [125] ont montré que environ 35% du signal est issu du champ proche et que tout le reste provient du champ lointain. Non seulement la dimension de la pointe joue un rôle important, mais la configuration générale du dispositif TERS a aussi une influence. Depuis le début des années 2000, aussi bien des configurations en transmission qu'en réflexion ont été développées. Différentes configuration sont représentées sur la Figure I.4-3.

La configuration en transmission a été la première à sortir des résultats [113, 114]. Dans cette configuration, l'échantillon est illuminé du côté opposé à la pointe. Le signal de diffusion est également récolté en dessous de l'échantillon. Un des avantages de cet agencement réside dans le fait qu'on puisse utiliser un objectif à forte ouverture numérique [126, 127], notamment avec un objectif à immersion. De ce fait, le faisceau laser peut être très focalisé, et la zone d'analyse Raman peut atteindre des diamètres de l'ordre de 300 à 400 nm. Ainsi la part de champ proche qui se trouve sous la pointe est augmentée vis-à-vis du champ lointain. Le mode réflexion présente l'inconvénient d'être contraint d'utiliser des objectifs à longue distance de travail. Ces objectifs, dont l'ouverture numérique est petite, ont une

moins bonne résolution que les objectifs utilisés dans une configuration en transmission. Néanmoins, le mode réflexion offre la possibilité d'étudier des échantillons épais et/ou opaques. Pour cette raison nous avons mis au point un dispositif fonctionnant dans cette configuration.

I.5 Conclusions/ Motivations

La spectroscopie Raman s'appuie sur un phénomène de diffusion inélastique (échange d'énergie) de la lumière lors de son interaction avec la matière. Cette spectroscopie, en sondant les niveaux vibrationnels, permet de recueillir une information très fine sur la nature chimique des matériaux. Son caractère non-destructif et la diversité des échantillons (molécules ou cristaux) analysables lui confèrent une large diffusion dans des domaines scientifiques diverses et variés (physique, chimie, biologie, médecine, archéologie etc.). Cependant, cette technique d'analyse présente quelques limites (résolution spatiale, signal faible) qui doivent être surpassées qu'elle constitue un outil adapté aux nouveaux matériaux issus du domaine des nanosciences.

En exploitant les propriétés optiques particulières des métaux nobles, la résolution spatiale ainsi que l'efficacité (en termes d'intensité du signal) de la spectroscopie Raman peuvent être significativement améliorées. Ainsi, il a été montré que l'effet SERS est capable d'augmenter l'intensité du signal Raman d'un facteur de 10^{14} à 10^{15} . Cette exaltation, dont les origines sont électromagnétiques et chimiques, a ouvert la voie de l'exploration de la molécule unique. L'avènement de la microscopie à sonde locale à la fin des années 80 a permis de mettre au point les premiers spectroscopes TERS, alliant la haute résolution des techniques d'imagerie à sonde locale et l'effet SERS. Aujourd'hui la compréhension des mécanismes liés à l'effet SERS et les contraintes technologiques qu'imposent le TERS constituent toujours de véritables défis scientifiques à relever.

Dans ce contexte, après avoir développé une approche quantique de la diffusion Raman d'une molécule en présence d'un métal, nous exposerons et analyserons les expériences SERS qui ont été réalisées au laboratoire. Ensuite, nous décrirons le spectroscopie TERS que nous avons mis en place et analyserons les premiers résultats obtenus.

Références bibliographiques :

1. C.V. Raman and K.S. Krishnan, *Nature* **121** (1928), p. 3048.
2. D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw–Hill, New York (1977).
3. D.A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, Wiley, Chichester (2002).
4. E. Abbe, *Archiv für Mikroskopische Anatomie* **9** (1873) (1), p. 413.
5. L. Rayleigh, *Philosophical Magazine* **8** (1879), p. 261.
6. R. Aroca, *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester (2007).
7. M. Moskovits, *Surface-Enhanced Raman Scattering* (2006), pp. 1-17.
8. M. Fleischmann, P.J. Hendra and A.J. McQuillan, *Chemical Physics Letters* **26** (1974) (2), p. 163.
9. D.L. Jeanmaire and R.P. Van Duyne, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **84** (1977) (1), p. 1.
10. M.G. Albrecht and J.A. Creighton, *Journal of the American Chemical Society* **99** (1977) (15), p. 5215.
11. K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, R.R. Dasari and M.S. Feld, *Physical Review Letters* **78** (1997) (9), p. 1667.
12. D.-Y. Wu, X.-M. Liu, S. Duan, X. Xu, B. Ren, S.-H. Lin and Z.-Q. Tian, *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) (11), p. 4195.
13. M. Moskovits, *The Journal of Chemical Physics* **69** (1978) (9), p. 4159.
14. J. Billmann, G. Kovacs and A. Otto, *Surface Science* **92** (1980) (1), p. 153.
15. S. Nie and S.R. Emory, *Science* **275** (1997) (5303), p. 1102.
16. E.J. Bjerneld, P. Johansson and M. Käll, *Single Molecules* **1** (2000) (3), p. 239.
17. W.E. Doering and S. Nie, *The Journal of Physical Chemistry B* **106** (2001) (2), p. 311.
18. C. Julien, Fluorescence et Diffusion Raman Exaltée de Surface (SERS) de molécules individuelles, Université Paris XI, Paris (2004), p. 239.
19. M. Lopes, Etude de nanoantennes optiques : application aux diffusions Raman Exaltées de Surface et par pointe, Université de Technologie de Troyes, Troyes (2008), p. 152.
20. D. Courjon and C. Bainier, *Le champ proche optique, théorie et applications*, Springer, Paris (2001).
21. E. Bailo and V. Deckert, *Chemical Society Reviews* **37** (2008), p. 921.
22. N. Calander and M. Willander, *Journal of Applied Physics* **92** (2002) (9), p. 4878.
23. K. Sendur and A. Sahinöz, *Opt. Express* **17** (2009) (13), p. 10910.
24. N. Anderson, A. Hartschuh and L. Novotny, *Materials Today* **8** (2005) (5), p. 50.

25. A.L. Demming, F. Festy and D. Richards, *The Journal of Chemical Physics* **122** (2005) (18), p. 184716.
26. W.-X. Sun and Z.-X. Shen, *Journal of the Optical Society of America A* **20** (2003), p. 2254.
27. E.C. Le Ru and P.G. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: And Related Plasmonic Effects*, Elsevier, Amsterdam (2009).
28. P.M. Platzman and P.A. Wolff, *Waves and interactions in solid state plasmas*, Academic press, New-York, London (1973).
29. D. Pines, *Reviews of Modern Physics* **28** (1956) (3), p. 184.
30. C. Kittel, M. Pommellec, R. Megy and C. Dupas, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris (1983).
31. R.H. Ritchie, *Physical Review* **106** (1957) (5), p. 874.
32. C.J. Powell and J.B. Swan, *Physical Review* **115** (1959) (4), p. 869.
33. B. Abderrahmane, Extension de la modélisation FDTD en nano-optique, Université de Franche-Comté (2008).
34. P.B. Johnson and R.W. Christy, *Physical Review B* **6** (1972) (12), p. 4370.
35. E.D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press, New-York (1998).
36. M.I. Mishchenko, L.D. Travis and A.A. Lacis, *Scattering, absorption, and emission of light by small particles*, Cambridge University Press, Cambridge (2002).
37. C.F.H. Bohren, D. R., *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley-Interscience, New-York (1983).
38. G. Mie, *Annals of Physics* **25** (1908), p. 377.
39. S.A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications*, Springer, New York (2007).
40. S. Corni and J. Tomasi, *The Journal of Chemical Physics* **114** (2001) (8), p. 3739.
41. S. Corni and J. Tomasi, *Chemical Physics Letters* **342** (2001) (1-2), p. 135.
42. S. Corni and J. Tomasi, *The Journal of Chemical Physics* **116** (2002) (3), p. 1156.
43. H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll and P. Apell, *Physical Review E* **62** (2000) (3), p. 4318.
44. H. Feilchenfeld and O. Siiman, *The Journal of Physical Chemistry* **90** (1986) (19), p. 4590.
45. O. Siiman and H. Feilchenfeld, *The Journal of Physical Chemistry* **92** (1988) (2), p. 453.
46. M.I. Stockman, V.M. Shalaev, M. Moskovits, R. Botet and T.F. George, *Physical Review B* **46** (1992) (5), p. 2821.
47. J. Beermann, S.M. Novikov, K. Leosson and S.I. Bozhevolnyi, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **11** (2009) (7), p. 075004.
48. S. Li, M.L. Pedano, S.H. Chang, C.A. Mirkin and G.C. Schatz, *Nano Letters* **10** (5), p. 1722.

49. J. McMahon, A.-I. Henry, K. Wustholz, M. Natan, R. Freeman, R. Van Duyne and G. Schatz, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **394** (2009) (7), p. 1819.
50. F. Le, D.W. Brandl, Y.A. Urzhumov, H. Wang, J. Kundu, N.J. Halas, J. Aizpurua and P. Nordlander, *ACS Nano* **2** (2008) (4), p. 707.
51. S.P. Centeno, I. Lopez-Tocon, J.F. Arenas, J. Soto and J.C. Otero, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) (30), p. 14916.
52. M. Moskovits, *Reviews of Modern Physics* **57** (1985) (3), p. 783.
53. F.J. Adrian, *The Journal of Chemical Physics* **77** (1982) (11), p. 5302.
54. J.F. Arenas, I. López-Tocón, J.L. Castro, S.P. Centeno, M.R. López-Ramírez and J.C. Otero, *Journal of Raman Spectroscopy* **36** (2005) (6-7), p. 515.
55. J.R. Lombardi and R.L. Birke, *The Journal of Chemical Physics* **126** (2007) (24), p. 244709.
56. J.R. Lombardi, R.L. Birke, T. Lu and J. Xu, *The Journal of Chemical Physics* **84** (1986) (8), p. 4174.
57. A. Champion and P. Kambhampati, *Chemical Society Reviews* **27** (1998), p. 241.
58. L. Yang, X. Jiang, W. Ruan, J. Yang, B. Zhao, W. Xu and J.R. Lombardi, *The Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) (36), p. 16226.
59. M. Sun, S. Wan, Y. Liu, Y. Jia and H. Xu, *Journal of Raman Spectroscopy* **39** (2008), p. 402.
60. C. Cat, L.B. Ronald and R.L. John, *ChemPhysChem* **9** (2008) (11), p. 1617.
61. W. De-Yin, D. Sai, R. Bin and T. Zhong-Qun, *Journal of Raman Spectroscopy* **36** (2005) (6-7), p. 533.
62. J.A. Creighton, *Surface Science* **173** (1986) (2-3), p. 665.
63. Jiang, K. Bosnick, M. Maillard and L. Brus, *The Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003) (37), p. 9964.
64. J.I. Gersten, R.L. Birke and J.R. Lombardi, *Physical Review Letters* **43** (1979) (2), p. 147.
65. Y. Xie, D.Y. Wu, G.K. Liu, Z.F. Huang, B. Ren, J.W. Yan, Z.L. Yang and Z.Q. Tian, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **554-555** (2003), p. 417.
66. A. Otto, *Light Scattering in Solids IV* (1984), pp. 289-418.
67. D.J. Masiello and G.C. Schatz, *Physical Review A* **78** (2008) (4), p. 042505.
68. D.J. Masiello and G.C. Schatz, *The Journal of Chemical Physics* **132** (6), p. 064102.
69. L. Rivas, S. Sanchez-Cortes, J.V. Garcia-Ramos and G. Morcillo, *Langmuir* **16** (2000) (25), p. 9722.
70. P.C. Lee and D. Meisel, *Journal of Chemical Physics* **86** (1982), p. 3391.
71. U. Nickel, K. Mansyreff and S. Schneider, *Journal of Raman Spectroscopy* **35** (2004) (2), p. 101.

72. C.H. Munro, W.E. Smith, M. Garner, J. Clarkson and P.C. White, *Langmuir* **11** (1995) (10), p. 3712.
73. M.V. Cañameres, J.V. Garcia-Ramos, S. Sanchez-Cortes, M. Castillejo and M. Oujja, *Journal of Colloid and Interface Science* **326** (2008) (1), p. 103.
74. Z.S. Pillai and P.V. Kamat, *The Journal of Chemical Physics* **108** (2004), p. 945.
75. C.J. Orendorff, L. Gearheart, N.R. Jana and C.J. Murphy, *Physical Chemistry Chemical Physics* **8** (2006), p. 165.
76. D.L. Van Hyning and C.F. Zukoski, *Langmuir* **14** (1998) (24), p. 7034.
77. K. Faulds, R.E. Littleford, D. Graham, G. Dent and W.E. Smith, *Anal. Chem.* **76** (2004) (3), p. 592.
78. O. Seitz, M.M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, S. Truong, N. Felidj, C. Perruchot, S.J. Greaves and J.F. Watts, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **218** (2003) (1-3), p. 225.
79. T. Makiabadi, A. Bouvrée, V. Le Nader, H. Terrisse and G. Louarn, *Plasmonics* **5** (2009) (1), p. 21.
80. B. Ren, X.f. Lin, J.w. Yan, B.w. Mao and Z.q. Tian, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) (4), p. 899.
81. K.L. Norrod, L.M. Sudnik, D. Rousell and K.L. Rowlen, *Applied Spectroscopy* **51** (1997), p. 994.
82. M. Baibarac, M. Cochet, M. Lapkowski, L. Mihut, S. Lefrant and I. Baltog, *Synthetic Metals* **96** (1998) (1), p. 63.
83. M. Baibarac, L. Mihut, G. Louarn, J.Y. Mevellec, J. Wery, S. Lefrant and I. Baltog, *Journal of Raman Spectroscopy* **30** (1999) (12), p. 1105.
84. Y. Chen and Y. Fang, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **In Press, Corrected Proof** (2007).
85. C.-C. Wang and J.-S. Chen, *Electrochimica Acta* **53** (2008) (18), p. 5615.
86. C.-C. Wang and Y.-C. Liu, *Electrochemistry Communications* **7** (2005) (12), p. 1199.
87. E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, J. Grand, N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, A. Hohenau and J.R. Krenn, *Current Applied Physics* **8** (2008) (3-4), p. 467.
88. M.L. Coluccio, G. Das, F. Mecarini, F. Gentile, A. Pujia, L. Bava, R. Tallerico, P. Candeloro, C. Liberale, F. De Angelis and E. Di Fabrizio, *Microelectronic Engineering* **86** (4-6), p. 1085.
89. F. Yan and T. Vo-Dinh, *Sensors and Actuators B: Chemical* **121** (2007) (1), p. 61.
90. R. Treffer and V. Deckert, *Current Opinion in Biotechnology* **21** (1), p. 4.
91. A. MacAskill, D. Crawford, D. Graham and K. Faulds, *Analytical Chemistry* **81** (2009) (19), p. 8134.
92. D.K. Corrigan, M. Cauchi, S. Piletsky and S. Mccrossen, *PDA Journal of Pharmaceutical Science and Technology* **63** (2009), p. 568.

93. Y. Huh, A. Chung and D. Erickson, *Microfluidics and Nanofluidics* **6** (2009) (3), p. 285.
94. N.C. Shah, O. Lyandres, C.R. Yonzon, X. Zhang and R.P.V. Duyne, *New Approaches in Biomedical Spectroscopy*, American Chemical Society, Washington, DC (2007), pp. 107-122.
95. X. Fang and S. Ahmad, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **97** (2009) (3), p. 723.
96. M. Lin, L. He, J. Awika, L. Yang, D.R. Ledoux, H. Li and A. Mustapha, *Journal of Food Science* **73** (2008) (8), p. T129.
97. E. Elsa Van, L. Sophie and H. Anne-Soleenn Le, *Journal of Raman Spectroscopy* **39** (2008) (8), p. 1001.
98. L. Qin, M.J. Banholzer, J.E. Millstone and C.A. Mirkin, *Nano Letters* **7** (2007) (12), p. 3849.
99. E.H. Synge, *Philosophical Magazine Series 7* **6** (1928) (35), p. 356
100. E.A. Ash and G. Nicholls, *Nature* **237** (1972) (5357), p. 510.
101. D.W. Pohl, W. Denk and M. Lanz, *Applied Physics Letters* **44** (1984) (7), p. 651.
102. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, *Applied Physics Letters* **40** (1982) (2), p. 178.
103. E. Betzig, A. Harootunian, A. Lewis and M. Isaacson, *Appl. Opt.* **25** (1986) (12), p. 1890.
104. E. Betzig, M. Isaacson and A. Lewis, *Applied Physics Letters* **51** (1987) (25), p. 2088.
105. E. Betzig and J.K. Trautman, *Science* **257** (1992), p. 189.
106. E. Betzig and R.J. Chichester, *Science* **262** (1993) (5138), p. 1422.
107. D. Courjon, J.-M. Vigoureux, M. Spajer, K. Sarayedine and S. Leblanc, *Applied Optics* **29** (1990), p. 3734.
108. F. De Fornel, J.P. Goudonnet, L. Salomon and E. Lesniewska, *Proc. SPIE* **1139** (1989), p. 77.
109. F. De Fornel, E. Lesniewska, L. Salomon and J.P. Goudonnet, *Optics Communications* **102** (1993) (1-2), p. 1.
110. M. Chaigneau, Imagerie et spectroscopies en champ proche optique : de la nano-sonde à la caractérisation des matériaux, Université de Nantes, Nantes (2007), p. 179.
111. H.K. Wickramasinghe and C.C. Williams, Apertureless near field optical microscope, *U. S. Patent* (1990).
112. E.J. Sánchez, L. Novotny and X.S. Xie, *Physical Review Letters* **82** (1999) (20), p. 4014.
113. R.M. Stockle, Y.D. Suh, V. Deckert and R. Zenobi, *Chemical Physics Letters* **318** (2000) (1-3), p. 131.
114. M.S. Anderson, *Applied Physics Letters* **76** (2000) (21), p. 3130.

115. N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat and S. Kawata, *Optics Communications* **183** (2000) (1-4), p. 333.
116. C. Williams and D. Roy, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **26** (2008) (5), p. 1761.
117. P.G. Gucciardi, F. Bonaccorso, M. Lopes, L. Billot and M.L. de la Chapelle, *Thin Solid Films* **516** (2008) (22), p. 8064.
118. B. Ren, G. Picardi and B. Pettinger, *Review of Scientific Instruments* **75** (2004) (4), p. 837.
119. W. Zhang, B.S. Yeo, T. Schmid and R. Zenobi, *The Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) (4), p. 1733.
120. C. Georgi, M. Hecker and E. Zschech, *Applied Physics Letters* **90** (2007) (17), p. 171102.
121. G. Picardi, Q. Nguyen, J. Schreiber and R. Ossikovski, *The European Physical Journal Applied Physics* **40** (2007), p. 197.
122. T.-a. Yano, T. Ichimura, A. Taguchi, N. Hayazawa, P. Verma, Y. Inouye and S. Kawata, *Applied Physics Letters* **91** (2007) (12), p. 121101.
123. S.S. Kharintsev and et al., *Nanotechnology* **18** (2007) (31), p. 315502.
124. L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, Cambridge (2006).
125. W.X. Sun and Z.X. Shen, *Materials Physics and Mechanics* **4** (2001), p. 17.
126. N. Anderson, A. Hartschuh and L. Novotny, *Nano Letters* **7** (2007) (3), p. 577.
127. P. Verma, K. Yamada, H. Watanabe, Y. Inouye and S. Kawata, *Physical Review B* **73** (2006) (4), p. 045416.

CHAPITRE II

Approche quantique de la
diffusion Raman en champ
lointain et en champ proche

II.1 Introduction

L'approche classique développée au chapitre I a permis de poser les fondements de la diffusion Raman. La répartition des raies de diffusion et une partie des règles de sélection sont expliquées par cette approche. Cependant certaines propriétés de la diffusion Raman ne peuvent être décrites par le point de vue classique. Dans le cadre de ce travail il nous semble pertinent de développer une approche quantique de la diffusion Raman et de l'étendre aux cas du SERS et du TERS.

La mécanique quantique livre une description très fine des propriétés de l'interaction rayonnement-matière. Cependant un traitement quantique complet s'accompagne souvent d'une résolution mathématique très complexe, dont les solutions ne sont pas nécessairement analytiques. Suivant les systèmes étudiés et les phénomènes physiques sondés, la théorie à appliquer doit être minutieusement choisie. Ce choix déterminant dépend des informations que l'on souhaite obtenir.

Les propriétés des diffusions Rayleigh et Raman sont parfois traitées en appliquant une théorie dite semi-quantique. D. A. Long [1, 2] détaille les résultats obtenus en appliquant la théorie semi-quantique. Dans cette approche, la lumière est considérée comme une source de perturbation des niveaux d'énergie de la molécule. La lumière est traitée de façon classique et la molécule de façon quantique. La théorie semi-classique livre l'essentiel des propriétés des diffusions Rayleigh et Raman en reliant le tenseur de polarisabilité aux fonctions d'onde et aux niveaux d'énergie de la molécule.

Dans cette partie, notre choix s'est porté vers une approche où le système est entièrement quantique. Ce traitement fait apparaître les phénomènes d'absorption, d'émission et de diffusion et permet d'en comparer les intensités. De plus cette approche offre la possibilité d'accès à certains aspects du champ proche. Les résultats reportés sont issus de plusieurs ouvrages [3-7] traitant de l'interaction rayonnement-matière et du cours de Physique atomique et moléculaire dispensé par C. Cohen-Tannoudji au Collège de France en 1974-1975 [8].

II.2 Théorie des perturbations

II.2.1 Hamiltonien d'interaction

Avant de pouvoir calculer des amplitudes de transitions, l'étape préliminaire consiste à construire l'hamiltonien du système. Le système considéré est constitué d'un ensemble de particules de charges électriques q_α , de masses m_α , d'impulsions \vec{p}_α et de positions \vec{r}_α en interaction avec un champ électromagnétique. Les développements mathématiques sont menés en jauge de Coulomb afin d'éliminer les redondances des variables dynamiques du lagrangien standard [3-6]. Ainsi, après quantification, le champ de rayonnement s'exprime uniquement en fonction de la partie transverse du potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}, t)$.

Après quantification de chaque variable dynamique¹, l'hamiltonien total \hat{H}_{tot} du système se décompose en trois termes.

$$\hat{H}_{tot} = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \hat{p}_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{|\hat{r}_{\alpha} - \hat{r}_{\beta}|} \\ + \\ \sum_{\ell} \hbar\omega_{\ell} \left(\hat{a}_{\ell}^{\dagger} \hat{a}_{\ell} + \frac{1}{2} \right) \\ + \\ \left(-\sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \hat{p}_{\alpha} \cdot \hat{A}(\hat{r}_{\alpha}) + \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} \left(\hat{A}(\hat{r}_{\alpha}) \right)^2 \right) \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_{particules} \\ + \\ \hat{H}_{rayonnement} \\ + \\ \hat{H}_{interaction} \end{array} \right\} \quad (\text{II.2.1-1})$$

Le premier terme, $\hat{H}_{particules}$, est relatif aux particules. Il décrit l'énergie cinétique des particules et leur énergie d'interaction coulombienne. L'hamiltonien du rayonnement $\hat{H}_{rayonnement}$ dépend des opérateurs annihilation \hat{a}_{ℓ} et création \hat{a}_{ℓ}^{\dagger} ainsi que de la fréquence angulaire ω_{ℓ} de chaque mode ℓ ². Le dernier terme, $\hat{H}_{interaction}$, exprime l'hamiltonien

¹ Dans le point de vue de Schrödinger, les opérateurs hermitiques issus de la quantification sont indépendant du temps. Dans le point de vue de Heisenberg ce sont les états du système qui évoluent au cours du temps, alors que dans le point de vue de Schrödinger ce sont les observables qui dépendent du temps.

² ℓ est défini par les trois composantes du vecteur d'onde et la polarisation.

d'interaction entre le rayonnement et les particules. L'opérateur $\hat{A}(\hat{r}_\alpha)$, explicité dans la relation (II.2.1-2), est l'opérateur potentiel vecteur en jauge de Coulomb.

$$\hat{A}(\hat{r}_\alpha) = \hat{A}_\perp(\hat{r}_\alpha) = \sum_\ell \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega_\ell L^3}} \vec{\varepsilon}_\ell \left(\hat{a}_\ell e^{i\vec{k}_\ell \cdot \hat{r}_\alpha} + \hat{a}_\ell^\dagger e^{-i\vec{k}_\ell \cdot \hat{r}_\alpha} \right) \quad (\text{II.2.1-2})$$

Où ε_0 est la permittivité du vide, $\vec{\varepsilon}_\ell$ et \vec{k}_ℓ sont respectivement le vecteur polarisation et le vecteur d'onde du mode ℓ . L^3 est un volume englobant le système. Ce volume est suffisamment grand pour permettre au rayonnement de se propager et concevoir une multitude de modes optiques [6].

Les comportements de la lumière et de l'atome lors des processus d'interaction sont contenus dans l'hamiltonien d'interaction $\hat{H}_{interaction}$. Suivant C. Cohen-Tannoudji [4, 5, 8] deux parties peuvent être distinguées. La première, \hat{H}_{I1} , est linéaire en $\hat{A}(\hat{r}_\alpha)$ et la seconde, \hat{H}_{I2} , est quadratique en $\hat{A}(\hat{r}_\alpha)$.

$$\hat{H}_{interaction} = -\sum_\alpha \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \hat{P}_\alpha \cdot \hat{A}(\hat{r}_\alpha) + \sum_\alpha \frac{q_\alpha^2}{2m_\alpha} \left(\hat{A}(\hat{r}_\alpha) \right)^2 = \hat{H}_{I1} + \hat{H}_{I2} \quad (\text{II.2.1-3})$$

Les termes \hat{H}_{I1} et \hat{H}_{I2} s'obtiennent en introduisant l'expression (II.2.1-2) de l'opérateur potentiel vecteur dans (II.2.1-3).

$$\hat{H}_{I1} = -\sum_\alpha \sum_\ell \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega_\ell L^3}} \vec{\varepsilon}_\ell \hat{P}_\alpha \left(\hat{a}_\ell e^{i\vec{k}_\ell \cdot \hat{r}_\alpha} + \hat{a}_\ell^\dagger e^{-i\vec{k}_\ell \cdot \hat{r}_\alpha} \right) \quad (\text{II.2.1-4})$$

$$\hat{H}_{I2} = \sum_{\alpha} \sum_j \sum_{\ell} \frac{q_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 L^3} \frac{\vec{\varepsilon}_j \cdot \vec{\varepsilon}_{\ell}}{\sqrt{\omega_j \omega_{\ell}}} \left[\begin{array}{l} \hat{a}_j \hat{a}_{\ell} e^{i(\vec{k}_j + \vec{k}_{\ell}) \cdot \hat{r}_{\alpha}} \\ + \\ \hat{a}_j \hat{a}_{\ell}^{\dagger} e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_{\ell}) \cdot \hat{r}_{\alpha}} \\ + \\ \hat{a}_j^{\dagger} \hat{a}_{\ell} e^{-i(\vec{k}_j - \vec{k}_{\ell}) \cdot \hat{r}_{\alpha}} \\ + \\ \hat{a}_j^{\dagger} \hat{a}_{\ell}^{\dagger} e^{-i(\vec{k}_j + \vec{k}_{\ell}) \cdot \hat{r}_{\alpha}} \end{array} \right] \quad (\text{II.2.1-5})$$

L'hamiltonien \hat{H}_{II} varie linéairement en fonction des opérateurs d'annihilation \hat{a}_{ℓ} et de création \hat{a}_{ℓ}^{\dagger} . Cet hamiltonien décrit des processus à un photon³, du type absorption ou émission. \hat{H}_{I2} exprime des processus à deux photons. Les termes en $\hat{a}_j \hat{a}_{\ell}$ et en $\hat{a}_j^{\dagger} \hat{a}_{\ell}^{\dagger}$ décrivent respectivement des phénomènes d'absorption à deux photons et d'émission à deux photons. Les termes croisés en $\hat{a}_j \hat{a}_{\ell}^{\dagger}$ et en $\hat{a}_j^{\dagger} \hat{a}_{\ell}$ correspondent à la diffusion d'un photon du mode j au mode ℓ (ou du mode ℓ au mode j).

II.2.2 Amplitudes de transition

En mécanique quantique, le système (atome + molécule) à un instant t est défini par son vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$. Un processus physique agit sur le système et le fait évoluer de son état initial $|\psi_i\rangle$, à un instant t_i , vers un état final $|\psi_f\rangle$ à un instant t_f . L'amplitude de transition (ou amplitude de probabilité) permet de décrire cette évolution. Dans le point de vue de Schrödinger, l'amplitude de probabilité S_{fi} d'observer une évolution du système d'un état $|\psi_i\rangle$ vers un état $|\psi_f\rangle$ est donnée par :

$$S_{fi} = \langle \psi_f | \hat{U}(t_f, t_i) | \psi_i \rangle \quad (\text{II.2.2-1})$$

L'opérateur d'évolution $\hat{U}(t_f, t_i)$ caractérise le processus physique agissant entre les instants t_i et t_f . En électrodynamique la détermination exacte de l'opérateur d'évolution est impossible, l'amplitude de transition est alors évaluée par la méthode des perturbations.

³ A l'ordre 1 de la théorie des perturbations.

Le calcul perturbatif de l'amplitude de transition, détaillé dans les ouvrages de références [4, 5, 8], décompose l'hamiltonien en deux parties, une partie non-perturbée \hat{H}_0 et une partie perturbée \hat{V} :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_0 + g(t) \times \hat{V} \quad \left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_0 = \hat{H}_{particules} + \hat{H}_{rayonnement} \\ \hat{V} = \hat{H}_{interaction} = \hat{H}_{I1} + \hat{H}_{I2} \end{array} \right. \quad (\text{II.2.2-2})$$

Cette écriture fait alors apparaître une fonction de branchement $g(t)$, dont l'allure est représentée sur la figure Figure II.2-1, adaptée aux problèmes où les collisions sont mis en jeu [4, 5]. Elle permet de brancher et débrancher adiabatement la perturbation \hat{V} pendant une durée T .

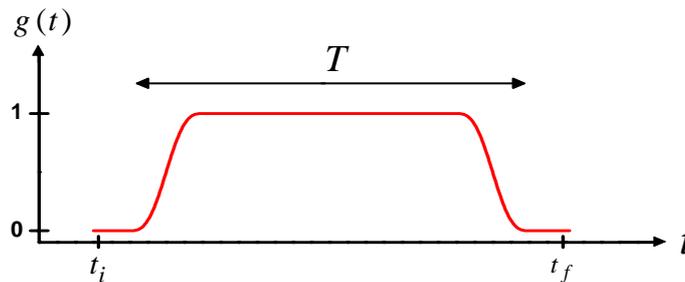


Figure II.2-1

Fonction de branchement : elle permet de décrire un phénomène collisionnel d'une durée T .

Ensuite, en considérant que les états du système $|\psi(t)\rangle$ peuvent être développés sur la base orthonormée des états propres $|\varphi_n\rangle$ de l'hamiltonien \hat{H}_0 , c'est-à-dire hors interaction, et en effectuant un développement perturbatif de l'opérateur [9], l'expression (II.2.2-3) de l'amplitude de transition développée jusqu'à l'ordre 2 devient :

$$\begin{aligned}
 S_{fi} &= S_{fi}^{(0)} + S_{fi}^{(1)} + S_{fi}^{(2)} + \dots \\
 &= \delta_{fi} - 2\pi i \hat{V}_{fi} \delta_{(E_{f_{tot}} - E_{i_{tot}})}^{(T)} \\
 &\quad - 2\pi i \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_k \frac{\hat{V}_{fk} \hat{V}_{ki}}{E_{i_{tot}} - E_{k_{tot}} + i\eta} \delta_{(E_{f_{tot}} - E_{i_{tot}})}^{(T)} + \dots
 \end{aligned} \tag{II.2.2-3}$$

Pour simplifier l'écriture, la notation $\hat{V}_{fi} = \langle \varphi_f | \hat{V} | \varphi_i \rangle$ est introduite. \hat{V}_{fi} , \hat{V}_{ff} et \hat{V}_{ji} sont des éléments de matrice de l'hamiltonien perturbé. Ils traduisent l'évolution du système de $|\varphi_i\rangle$ à $|\varphi_f\rangle$ sous l'action d'une perturbation (interaction de la matière avec la lumière par exemple). La fonction $\delta^{(T)}$ est la transformée de Fourier de $g(t)$ avec l'allure représentée sur la Figure II.2-2, proche de celle d'une fonction de diffraction. Elle dépend de la différence entre l'énergie du système à l'état initial $E_{i_{tot}}$ et l'énergie à l'état final $E_{f_{tot}}$.

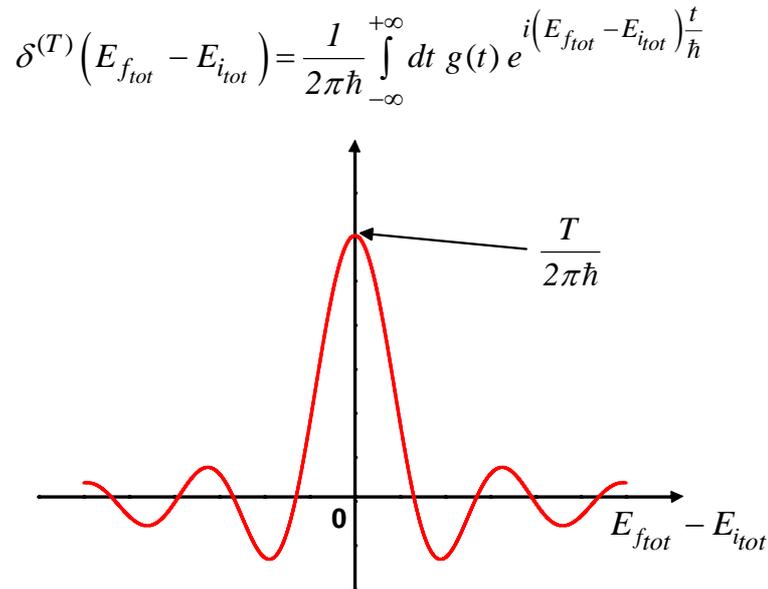


Figure II.2-2

Variations de la fonction $\delta^{(T)}$ en fonction de la différence d'énergie $E_{f_{tot}} - E_{i_{tot}}$.

L'amplitude de transition à l'ordre 0, exprimée en (II.2.2-4) ne fait pas intervenir l'hamiltonien perturbé. Il s'agit d'un terme qui décrit la diffusion élastique vers l'avant [8]. Lors d'un tel processus, aucune énergie n'est échangée entre le photon et l'atome.

$$S_{fi}^{(0)} = \delta_{fi} \quad (\text{II.2.2-4})$$

Par la suite, nous allons nous intéresser aux processus d'interaction d'ordre 1 et d'ordre 2. Lors de telles interactions des photons se créent ou s'annihilent (traduit mathématiquement par les opérateurs de création et d'annihilation de l'hamiltonien) puis se propagent, ce qui correspond à un champ rayonnant que l'on qualifiera également de champ lointain. Les phénomènes d'absorption, d'émission et de diffusion apparaissent en calculant l'amplitude de transition à l'ordre 1 et à l'ordre 2.

II.3 Champ lointain

II.3.1 Processus d'interaction

L'équation (II.2.2-3) et l'hamiltonien définis en (II.2.1-3) permettent le calcul de l'amplitude de transition relative à l'interaction d'un système d'atomes avec un ou plusieurs photons. Dans l'état initial, le système est à l'état $|i\rangle$ d'énergie E_i , de n_ℓ photons (de polarisation ε_ℓ et de vecteur d'onde \vec{k}_ℓ) dans un mode ℓ et de n_j photons (de polarisation ε_j et de vecteur d'onde \vec{k}_j) dans un mode j . Après interaction, le système atomique se trouve dans son état final $|f\rangle$ d'énergie E_f en présence de photons dans le mode ℓ dont le nombre n'_ℓ varie suivant le processus mis en jeu lors de l'interaction. Les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ de la partie matière peuvent être identiques ou différents, excités ou fondamentaux. En résumé, avant et après interaction les états du système sont les suivants :

$$\begin{aligned} \text{Etat initial :} & \quad |i, n_\ell, n_j\rangle \\ & \\ \text{Etat final :} & \quad |f, n'_\ell, n'_j\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.3.1-1})$$

II.3.1.a Absorption, émission et diffusion à l'ordre 1

En introduisant l'équation (II.2.1-3) dans l'expression de $S_{fi}^{(I)}$ de (II.2.2-3), l'amplitude de transition se décompose suivant deux termes :

$$S_{fi}^{(I)} = -2\pi i \delta(E_{f_{tot}} - E_{i_{tot}}) \left\{ \langle n'_j, n'_\ell, f | \hat{H}_{I1} | i, n_\ell, n_j \rangle + \langle n'_j, n'_\ell, f | \hat{H}_{I2} | i, n_\ell, n_j \rangle \right\} \quad (\text{II.3.1-2})$$

Le premier terme met en évidence les phénomènes d'absorption et d'émission. L'hamiltonien \hat{H}_{II} variant linéairement avec les opérateurs d'annihilation et de création, il induit des transitions entre états où la variation du nombre de photons est d'une unité.

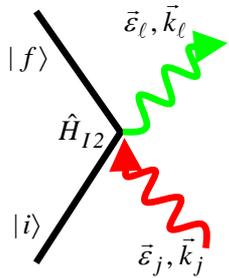
$$\begin{aligned} & \langle n'_\ell = n_\ell - 1, f | \hat{H}_{I1} | i, n_\ell \rangle \\ & = -\sqrt{n_\ell} \langle f | \sum_\alpha \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 \omega_\ell L^3}} \vec{e}_\ell e^{i\vec{k}_\ell \hat{r}_\alpha} \hat{P}_\alpha | i \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.3.1-3})$$

$$\begin{aligned} & \langle n_j + 1, f | \hat{H}_{I1} | i, n_j \rangle \\ & = -\sqrt{n_j + 1} \langle f | \sum_\alpha \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 \omega_j L^3}} \vec{e}_j e^{-i\vec{k}_j \hat{r}_\alpha} \hat{P}_\alpha | i \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.3.1-4})$$

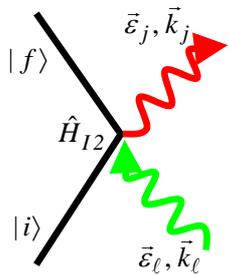
Les diagrammes ci-dessus se lisent de bas en haut (lecture chronologique). Les traits pleins sont relatifs à l'état du système atomique à un instant donné et les flèches ondulées font référence au photon impliqué dans le processus d'interaction. Les nœuds symbolisent

l'interaction. Lors d'un phénomène d'absorption, la molécule ou l'atome change d'état⁴ (excitation) en absorbant un photon. L'émission est le processus opposé, la désexcitation de $|i\rangle$ vers $|f\rangle$ donne l'émission d'un photon. Ces deux phénomènes respectent la balance énergétique entre l'état initial et l'état final. Enfin d'après l'expression (II.3.1-4), l'amplitude d'émission ne s'annule pas en l'absence de photon à l'état initial. Un atome isolé et dans le vide peut émettre spontanément un photon.

Le second terme de l'équation (II.3.1-2) dépend de l'hamiltonien \hat{H}_{I2} . Comme le montre l'équation (II.2.1-5), celui-ci comporte plusieurs contributions. Les termes en $\hat{a}_j\hat{a}_\ell$ et en $\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_\ell^\dagger$ décrivent l'absorption et l'émission à deux photons. Ces processus, ont une probabilité très faible de se réaliser et ne seront pas explicités. Les termes en $\hat{a}_j\hat{a}_\ell^\dagger$ et en $\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_\ell$ expriment des phénomènes de diffusion. Il y a émission et absorption instantanées d'un photon du mode ℓ au mode j . Avant et après interaction, il y a conservation de l'énergie totale du système. La probabilité associée est donc non-négligeable.



$$\begin{aligned}
 & \langle n_\ell + 1, n_j - 1, f | \hat{H}_{I2} | i, n_j, n_\ell \rangle \\
 &= \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 L^3} \frac{\vec{\varepsilon}_j \vec{\varepsilon}_\ell}{\sqrt{\omega_j \omega_\ell}} \sqrt{(n_\ell + 1)n_j} \left(\sum_\alpha \frac{q_\alpha^2}{2m_\alpha} e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_\ell)\hat{r}_\alpha} \right)_{fi}
 \end{aligned} \tag{II.3.1-5}$$



$$\begin{aligned}
 & \langle n_\ell - 1, n_j + 1, f | \hat{H}_{I2} | i, n_j, n_\ell \rangle \\
 &= \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 L^3} \frac{\vec{\varepsilon}_j \vec{\varepsilon}_\ell}{\sqrt{\omega_j \omega_\ell}} \sqrt{n_\ell(n_j + 1)} \left(\sum_\alpha \frac{q_\alpha^2}{2m_\alpha} e^{-i(\vec{k}_j - \vec{k}_\ell)\hat{r}_\alpha} \right)_{fi}
 \end{aligned} \tag{II.3.1-6}$$

Les deux processus de diffusion décrits ci-dessus sont équivalents et mettent en évidence l'annihilation d'un photon et la création d'un photon dans un autre mode au même instant.

⁴ Les éléments diagonaux de \hat{p}_α sont nuls, ce qui impose un changement d'état de l'atome.

Dans le cadre de cette étude, nous souhaitons décrire un phénomène de diffusion de la lumière faisant évoluer une molécule d'un état vibrationnel à un autre. Une attention toute particulière doit être portée au domaine d'énergie du visible. Les dimensions des molécules étant très inférieures aux longueurs d'onde de cette gamme du spectre électromagnétique, plaçons nous dans l'approximation des grandes longueurs d'onde. Dans le domaine optique cette approximation revient à négliger le déphasage spatial de l'onde sur l'espace moléculaire effectif ; on l'appelle aussi approximation dipolaire électrique.

$$\begin{aligned} \|\vec{k}_j\| a_0 \ll 1 \\ \|\vec{k}_\ell\| a_0 \ll 1 \end{aligned} \quad (\text{II.3.1-7})$$

En considérant cette approximation, toutes les exponentielles de l'équation (II.2.1-5) exprimant l'hamiltonien \hat{H}_{I2} sont égales à 1. Ainsi l'hamiltonien \hat{H}_{I2} n'agit que sur le rayonnement. Dans le domaine du visible, les transitions associées à \hat{H}_{I2} s'opèrent sans changement de l'état atomique, et correspondent à la diffusion élastique.

Aux grandes longueurs d'onde, l'ordre 1 de la théorie des perturbations décrit les phénomènes d'absorption, d'émission et de diffusion élastique. Les processus de diffusion inélastique Raman sont plus sophistiqués. Leur description nécessite d'explorer la théorie des perturbations jusqu'à l'ordre 2.

II.3.1.b Diffusion à l'ordre 2

De manière analogue aux calculs développés précédemment, l'amplitude de transition à l'ordre 2 se détermine en injectant l'équation (II.2.1-3) dans (II.2.2-3). Les hamiltonien \hat{H}_{I1} et \hat{H}_{I2} apportent tous les deux leur contribution.

$$S_{fi}^{(2)} = -2\pi i \delta^{(T)}(E_{f_{tot}} - E_{i_{tot}}) \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{k, n_j, n_\ell} \frac{\langle n'_\ell, n'_j, f | \hat{H}_{I1} + \hat{H}_{I2} | k, n''_j, n''_\ell \rangle \langle n''_\ell, n''_j, k | \hat{H}_{I1} + \hat{H}_{I2} | i, n_j, n_\ell \rangle}{E_{i_{tot}} - E_{k_{tot}} + i\eta} \quad (\text{II.3.1-8})$$

Le développement de cette équation fait apparaître un terme en $\langle | \hat{H}_{I1} | \rangle \langle | \hat{H}_{I1} | \rangle$, deux termes croisés en $\langle | \hat{H}_{I1} | \rangle \langle | \hat{H}_{I2} | \rangle$ et un terme en $\langle | \hat{H}_{I2} | \rangle \langle | \hat{H}_{I2} | \rangle$. Ce dernier et les termes croisés décrivent respectivement des processus où quatre et trois photons sont impliqués. La probabilité d'observer de tels phénomènes est très faible, ainsi nous ne retiendrons que le premier terme, exprimé en (II.3.1-9). Ce terme décrit des processus de diffusion au cours duquel le système passe par un état intermédiaire $|k, n_j'', n_\ell''\rangle$. L'existence de cet état intermédiaire suggère le caractère non-instantané de l'interaction. Pour améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu, l'hamiltonien \hat{H}_{I1} est souvent proposé [4, 5, 7, 8] sous la forme suivante :

$$\hat{H}_{I1} = \hat{h}_{I1} + \hat{h}_{I1}^\dagger \quad (\text{II.3.1-9})$$

Où \hat{h}_{I1}^\dagger est le conjugué hermitique de \hat{h}_{I1} . Le terme en $\langle | \hat{H}_{I1} | \rangle \langle | \hat{H}_{I1} | \rangle$ se décompose ainsi en quatre termes :

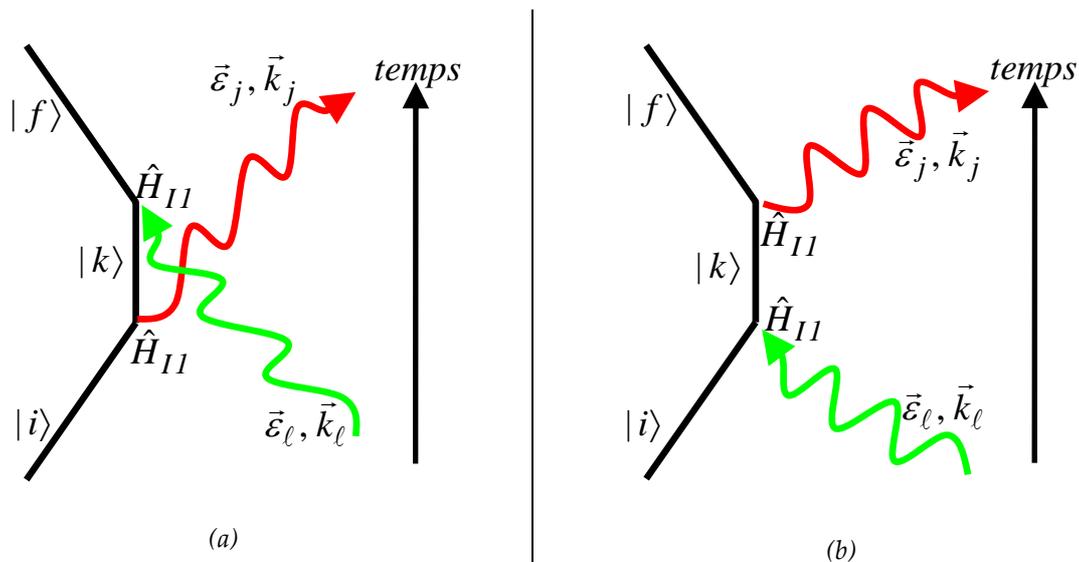
$$\begin{aligned} \langle n_j', n_\ell', f | \hat{H}_{I1} | k, n_\ell'', n_j'' \rangle \langle n_j'', n_\ell'', k | \hat{H}_{I1} | i, n_\ell, n_j \rangle = \\ \langle n_j', n_\ell', f | \hat{h}_{I1} | k, n_\ell'', n_j'' \rangle \langle n_j'', n_\ell'', k | \hat{h}_{I1} | i, n_\ell, n_j \rangle \\ + \\ \langle n_j', n_\ell', f | \hat{h}_{I1} | k, n_\ell'', n_j'' \rangle \langle n_j'', n_\ell'', k | \hat{h}_{I1}^\dagger | i, n_\ell, n_j \rangle \\ + \\ \langle n_j', n_\ell', f | \hat{h}_{I1}^\dagger | k, n_\ell'', n_j'' \rangle \langle n_j'', n_\ell'', k | \hat{h}_{I1} | i, n_\ell, n_j \rangle \\ + \\ \langle n_j', n_\ell', f | \hat{h}_{I1}^\dagger | k, n_\ell'', n_j'' \rangle \langle n_j'', n_\ell'', k | \hat{h}_{I1}^\dagger | i, n_\ell, n_j \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.3.1-10})$$

Où n_j'' et n_ℓ'' sont les nombres quantiques associés aux photons de modes j et ℓ lorsque le système est dans l'état intermédiaire. Le premier et le dernier terme de l'équation (II.3.1-10) décrivent respectivement des phénomènes d'absorption et d'émission à deux photons. Les probabilités associées sont très faibles et nous négligerons ces phénomènes. Les deux autres termes de l'équation (II.3.1-10) sont développés dans les équations (II.3.1-11) et (II.3.1-12).

$$\begin{aligned}
 & \langle n_j + 1, n_\ell - 1, f | \hat{h}_{II} | k, n_\ell, n_j + 1 \rangle \langle n_j + 1, n_\ell, k | \hat{h}_{II}^\dagger | i, n_\ell, n_j \rangle = \\
 & \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 L^3} \frac{\sqrt{n_\ell(n_j + 1)}}{\sqrt{\omega_\ell \omega_j}} \left\{ \sum_{\alpha'} \frac{q_{\alpha'}}{m_{\alpha'}} \vec{\varepsilon}_\ell \hat{p}_\alpha e^{i\vec{k}_\ell \hat{r}_\alpha} \right\}_{fk} \left\{ \sum_{\alpha} \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \vec{\varepsilon}_j \hat{p}_\alpha e^{-i\vec{k}_j \hat{r}_\alpha} \right\}_{ki} \quad (\text{II.3.1-11})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \langle n_j + 1, n_\ell - 1, f | \hat{h}_{II}^\dagger | k, n_\ell - 1, n_j \rangle \langle n_j, n_\ell - 1, k | \hat{h}_{II} | i, n_\ell, n_j \rangle = \\
 & \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 L^3} \frac{\sqrt{n_\ell(n_j + 1)}}{\sqrt{\omega_\ell \omega_j}} \left\{ \sum_{\alpha} \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \vec{\varepsilon}_j \hat{p}_\alpha e^{-i\vec{k}_j \hat{r}_\alpha} \right\}_{fk} \left\{ \sum_{\alpha'} \frac{q_{\alpha'}}{m_{\alpha'}} \vec{\varepsilon}_\ell \hat{p}_\alpha e^{i\vec{k}_\ell \hat{r}_\alpha} \right\}_{ki} \quad (\text{II.3.1-12})
 \end{aligned}$$

Ces équations décrivent toutes les deux des phénomènes de diffusion du mode ℓ vers le mode j . La formule (II.3.1-11), illustrée sur la Figure II.3-1(a), décrit un processus de diffusion au cours duquel le système émet tout d'abord un photon puis en absorbe un autre. Le système passe par un état intermédiaire où la matière est excitée en présence d'un photon supplémentaire. Lors d'un tel phénomène la conservation de l'énergie entre l'état initial et l'état final est respectée. En revanche, dans l'état intermédiaire l'énergie du système est beaucoup plus grande que celle de l'état initial, le système est alors excité et instable. Il se désexcite très rapidement pour retomber vers un état final dont le niveau d'énergie est plus faible. Ce processus est fortement non-résonant. Le deuxième type de diffusion, décrit par l'équation (II.3.1-12) et schématisé sur la Figure II.3-1(b), est plus intuitif. L'atome, la molécule passe par un état intermédiaire excité $|k\rangle$ en absorbant un photon ℓ et retombe sur un état de niveau d'énergie plus bas $|f\rangle$ en émettant un photon j .


Figure II.3-1

Processus de diffusion du mode ℓ vers j sous l'action de \hat{H}_{II} au deuxième ordre.

- (a) L'atome passe par un état intermédiaire en émettant un photon dans le mode j puis en absorbant un photon dans le mode ℓ ; (b) L'atome absorbe un photon ℓ puis émet un photon j .

A l'ordre 2 de la théorie des perturbations, l'absorption et l'émission ne s'effectuent pas au même instant lors d'un événement de diffusion. Le système passe par un état intermédiaire instable. Cet état dont la durée de vie est très courte est parfois qualifié d'« état virtuel » dans la littérature. Souvent celui-ci est nommé « état intermédiaire » notamment parce qu'il a une durée de vie. Nous retiendrons ce terme. A l'ordre 2, les transitions s'opèrent sous l'impulsion de l'hamiltonien \hat{H}_{II} . Celui-ci agit aussi bien sur le rayonnement que sur les états atomiques-moléculaires. L'atome ou la molécule voit son état évoluer et les processus de diffusion décrits par la théorie des perturbations à l'ordre 2 sont inélastiques.

En résumé, lorsqu'on ne tient pas compte des effets multi-photons et des phénomènes d'absorption et d'émission à deux photons, l'amplitude de transition fait apparaître un terme de diffusion vers l'avant, un terme d'absorption, un terme d'émission et un terme de diffusion. Dans l'équation (II.3.1-13), nous avons considéré que les particules α (les électrons) ont toutes la même masse m et la même charge e . Chaque phénomène est décrit par sa matrice de transition τ . Leurs expressions sont exposées dans les équations (II.3.1-14),

(II.3.1-15) et (II.3.1-16). Lorsqu'on se place dans l'approximation dipolaire les exponentielles des matrices de transition sont égales à 1.

$$S_{fi} = \delta_{fi} \delta_{n_j n_\ell}$$

$$-2\pi i \left\{ \begin{array}{l} \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 \omega_\ell L^3}} \left[-\sqrt{n_\ell} \delta_{(E_f - E_i - \hbar\omega_\ell)}^{(T)} \tau_{abs} - \sqrt{n_\ell + 1} \delta_{(E_f - E_i + \hbar\omega_\ell)}^{(T)} \tau_{em} \right] \\ + \\ \frac{e^2}{m} \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 L^3} \sqrt{\frac{(n_j + 1)n_\ell}{\omega_j \omega_\ell}} \delta_{(E_f - E_i + \hbar(\omega_j - \omega_\ell))}^{(T)} \tau_{diff} \end{array} \right\} \quad (\text{II.3.1-13})$$

$$\tau_{abs} = \left(\sum_{\alpha} \vec{\varepsilon}_\ell \hat{p}_\alpha e^{i\vec{k}_\ell \hat{r}_\alpha} \right)_{fi} \quad (\text{II.3.1-14})$$

$$\tau_{em} = \left(\sum_{\alpha} \vec{\varepsilon}_\ell \hat{p}_\alpha e^{-i\vec{k}_\ell \hat{r}_\alpha} \right)_{fi} \quad (\text{II.3.1-15})$$

$$\tau_{diff} = \left(\sum_{\alpha} \vec{\varepsilon}_\ell \vec{\varepsilon}_j e^{i(\vec{k}_\ell - \vec{k}_j) \hat{r}_\alpha} \right)_{fi} + \frac{1}{m} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\substack{k, \\ \alpha, \alpha'}} \left[\frac{\left(\vec{\varepsilon}_\ell \hat{p}_\alpha e^{i\vec{k}_\ell \hat{r}_\alpha} \right)_{fk} \left(\vec{\varepsilon}_j \hat{p}_\alpha e^{-i\vec{k}_j \hat{r}_\alpha} \right)_{ki}}{E_i - E_k - \hbar\omega_j + i\eta} + \frac{\left(\vec{\varepsilon}_j \hat{p}_\alpha e^{-i\vec{k}_j \hat{r}_\alpha} \right)_{fk} \left(\vec{\varepsilon}_\ell \hat{p}_\alpha e^{i\vec{k}_\ell \hat{r}_\alpha} \right)_{ki}}{E_i - E_k + \hbar\omega_\ell + i\eta} \right] \quad (\text{II.3.1-16})$$

La présence de $\delta^{(T)}$ dans l'équation (II.3.1-13) montre que la probabilité de chaque phénomène est centrée autour d'un domaine d'énergie. Pour l'absorption et l'émission, la probabilité est maximale lorsque $|E_f - E_i| \sim \hbar\omega_\ell$. Lorsqu'on souhaite sonder les niveaux vibrationnels de la matière grâce au phénomène d'absorption, l'énergie de la lumière excitatrice doit être du même ordre de grandeur que la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels (domaine de l'infrarouge). C'est sur ce principe que s'appuie la

spectroscopie d'absorption infrarouge. En revanche pour sonder les mêmes niveaux par diffusion, l'énergie de l'onde incidente doit être du même ordre de grandeur que la différence d'énergie entre l'état intermédiaire et un niveau vibrationnel. L'état intermédiaire peut être très proche du 1^{er} niveau électronique. La spectroscopie Raman s'appuie sur ce principe en utilisant des sources excitatrice du domaine du visible.

II.3.2 Section efficace différentielle de diffusion

La section efficace est une quantité qui permet d'évaluer le nombre de photons diffusés par rapport au nombre de photons incidents. Elle peut être mesurée expérimentalement en plaçant un détecteur dans une position bien précise par rapport à l'axe du faisceau incident et un objet diffusant. Le nombre de photons qui atteignent le détecteur dépend de la position du détecteur et de son ouverture. Le détecteur ne capte donc qu'une partie des photons diffusés, les photons dont la trajectoire se trouve dans un angle solide $d\Omega$. Le nombre de photons diffusés est directement lié à la probabilité de diffusion P^5 .

$$P_{fi}^{diff} = \left| S_{fi}^{diff} \right|^2 = 4\pi^2 \frac{e^4}{m^2} \frac{\hbar^2}{4\varepsilon_0^2 L^6} \frac{1}{\omega_j \omega_\ell} \frac{T}{2\pi\hbar} \delta_{(E_f - E_i + \hbar(\omega_j - \omega_\ell))}^{(T)} \left| \tau_{diff} \right|^2 \quad (\text{II.3.2-1})$$

La probabilité de transition est proportionnelle à la durée de collision T^6 . L'expression (II.3.2-2) de la section efficace différentielle, pour un atome, $d\sigma/d\Omega$ en divisant la probabilité de diffusion par unité de temps d'un photon dans un angle solide $d\Omega$ par la densité de courant de photons incidents $\phi_i = c/L^3$. Compte tenu de l'imprécision sur la connaissance de l'énergie des photons, le calcul doit tenir compte de la densité d'états finaux (cf. la règle d'or de Fermi) autour de l'énergie $E = \hbar\omega_j = E_i - E_f + \hbar\omega_\ell$.

⁵ Le calcul est effectué avec un état initial dans lequel seul un photon dans le mode ℓ est en présence de l'atome.

⁶ La durée de collision apparaît lorsqu'on élève la fonction $\delta^{(T)}$ au carré. L'énergie n'est connue qu'avec une précision de l'ordre de $\frac{2\pi\hbar}{T}$.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{P_{fi}^{diff}}{T} \times \frac{1}{\phi_i} = r_0^2 \frac{\omega_j}{\omega_\ell} \left| \tau_{diff} \right|^2 \quad (\text{II.3.2-2})$$

Où le rayon classique de l'électron r_0 est de l'ordre de $2,8 \cdot 10^{-15}$ mètres. Comme le suggère le carré du rayon classique de l'électron dans l'équation (II.3.2-2), la section efficace différentielle est homogène à une surface. Pour se représenter son sens physique, cette quantité peut être assimilée à une surface effective. Chaque photon du faisceau incident qui passe à travers cette surface est diffusé du mode ℓ vers le mode j .

II.3.2.a Diffusion Rayleigh et diffusion Raman

L'expression donnée ci-dessus permet de déterminer les sections efficaces différentielles de plusieurs types de diffusion. Dans le domaine des très hautes énergies où la longueur d'onde est petite devant les dimensions atomiques, la formule (II.3.2-2) donne accès à la section efficace différentielle de la diffusion Compton. Lorsque l'énergie du rayonnement est grande par rapport à l'énergie d'ionisation de l'atome mais que la longueur d'onde est grande devant ses dimensions, c'est essentiellement de la diffusion Thomson. Enfin, pour ce qui nous intéresse ici, le domaine des énergies très faibles correspond aux diffusions Rayleigh et Raman. Dans la suite du paragraphe nous allons évaluer les sections efficaces différentielles dans ce domaine d'énergie.

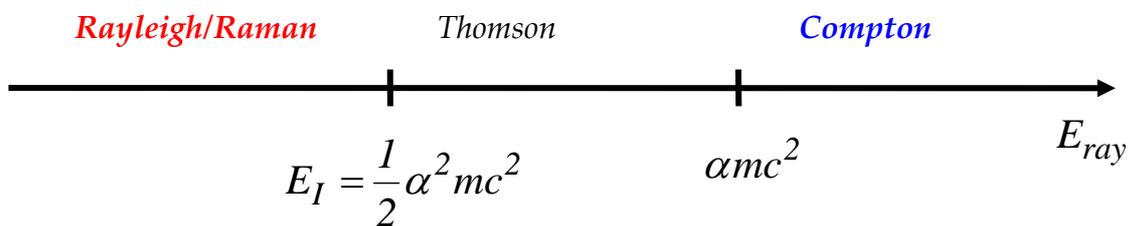


Figure II.3-2

Identification des Processus de diffusion en fonction de l'énergie du rayonnement E_{ray}

α , la constante de structure fine, caractérise l'intensité du couplage entre deux particules de charge e . L'approximation dipolaire n'est valable que pour la diffusion dans le domaine des énergies inférieures à αmc^2 . Dans le cadre de cette approximation, la matrice de transition correspondant à la diffusion peut s'exprimer sous une forme simple. Cette transformation est détaillée dans le cours de C. Cohen Tannoudji [8].

$$\tau_{diff} = m\omega_\ell\omega_j \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\substack{k \\ \alpha, \alpha'}} \left\{ \frac{(\bar{\epsilon}_\ell \hat{r}_{\alpha'})_{fk} (\bar{\epsilon}_j \hat{r}_\alpha)_{ki}}{E_i - E_k - \hbar\omega_j + i\eta} + \frac{(\bar{\epsilon}_j \hat{r}_\alpha)_{fk} (\bar{\epsilon}_\ell \hat{r}_{\alpha'})_{ki}}{E_i - E_k + \hbar\omega_\ell + i\eta} \right\} \quad (\text{II.3.2-3})$$

Les termes entre parenthèses correspondent à des moments de transitions (de type $\langle f | \hat{r} | k \rangle$ et $\langle k | \hat{r} | i \rangle$). Le tenseur τ_{diff} qui résulte des « produits » des moments de transitions dépend des positions des particules α et α' , c'est-à-dire de la forme du nuage électronique qui englobe la molécule. La symétrie de la molécule joue alors un rôle prépondérant dans les règles de sélection de la diffusion, d'où l'intérêt d'utiliser la théorie des groupes pour déterminer l'activité de la diffusion Raman. Pour observer de la diffusion élastique Rayleigh ou de la diffusion inélastique Raman, l'énergie du rayonnement doit satisfaire les conditions suivantes :

$$\text{Diffusion Rayleigh} \quad \begin{cases} E_{ray} = \hbar\omega_\ell = \hbar\omega_j \ll E_k - E_i \\ |\varphi_i\rangle = |\varphi_f\rangle \end{cases} \quad (\text{II.3.2-4})$$

$$\text{Diffusion Raman} \quad \begin{cases} E_{ray} = \hbar\omega_\ell = E_f - E_i + \hbar\omega_j \ll E_k - E_i \\ |\varphi_i\rangle \neq |\varphi_f\rangle \end{cases} \quad (\text{II.3.2-5})$$

En négligeant $\hbar\omega$ aux dénominateurs de la matrice de transition, le calcul des sections efficaces différentielles aboutit aux expressions (II.3.2-6).

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|^{Rayleigh} = \frac{\omega_\ell^4}{16\pi^2 c^4} \left(\sum_{m,n} \alpha_{ii}^{mn} \varepsilon_{\ell,m} \varepsilon_{j,n} \right)^2 = r_0^2 \frac{m^2}{c^4} \varepsilon_0^2 \left(\sum_{m,n} \alpha_{ii}^{mn} \varepsilon_{\ell,m} \varepsilon_{j,n} \right)^2 \quad (\text{II.3.2-6})$$

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|^{Raman} = \frac{\omega_j^3 \omega_\ell}{16\pi^2 c^4} \left(\sum_{m,n} \alpha_{fi}^{mn} \varepsilon_{\ell,m} \varepsilon_{j,n} \right)^2 = r_0^2 \frac{m^2}{c^4} \varepsilon_0^2 \left(\sum_{m,n} \alpha_{fi}^{mn} \varepsilon_{\ell,m} \varepsilon_{j,n} \right)^2 \quad (\text{II.3.2-7})$$

$$\alpha_{fi}^{mn} = -\frac{e^2}{\varepsilon_0} \sum_{\alpha, \alpha'} \frac{(\hat{r}_{\alpha',m})_{fk} (\hat{r}_{\alpha,n})_{ki} + (\hat{r}_{\alpha,n})_{fk} (\hat{r}_{\alpha',m})_{ki}}{E_i - E_k} \quad (\text{II.3.2-8})$$

$\varepsilon_{\ell,m}$ et $\varepsilon_{j,n}$ représentent les composantes des polarisations des photons dans les modes ℓ et j suivant les axes $m = x, y, z$ et $n = x, y, z$. Les équations (II.3.2-6) et (II.3.2-7) montrent que la section efficace différentielle de diffusion dépend des éléments α_{fi}^{mn} du tenseur de polarisabilité statique $\bar{\bar{\alpha}}_{fi}$ relatif à la transition $i \rightarrow f$. Notons tout d'abord que la section efficace différentielle de la diffusion varie en ω^4 . Cela signifie que la lumière bleue est diffusée beaucoup plus efficacement que la lumière rouge⁷. Lorsqu'un flux de photons incident d'énergie faible interagit avec un atome, les deux types de diffusion ont lieu. Ces deux intensités. La section efficace différentielle est directement liée à l'intensité et est un moyen de comparer les deux phénomènes. Les équations (II.3.2-6) et (II.3.2-7) montrent que le rapport de la section efficace de la diffusion Rayleigh sur celle de la diffusion Raman est variable. En effet, ce rapport varie avec plusieurs paramètres tels que l'énergie et la polarisation des photons incidents et diffusés, la nature des atomes et leur nombre... Il est donc très difficile d'être catégorique. De manière qualitative, la diffusion Rayleigh est beaucoup plus intense que la diffusion Raman. La section efficace de diffusion Rayleigh, c'est à dire l'intégrale de la section efficace sur tout l'espace, est de 10 à 1000 fois supérieure à la section efficace de

⁷ Ce phénomène est à l'origine de la couleur bleue du ciel car la diffusion de la lumière du Soleil par les molécules de l'atmosphère est de type Rayleigh.

l'espace, est de 10 à 1000 fois supérieure à la section efficace de diffusion Raman. Selon la référence [10], la section efficace de diffusion Rayleigh est de l'ordre de 10^{-26} cm²/molécule tandis que celle de la diffusion Raman est de l'ordre de 10^{-29} cm²/molécule. Comparée à l'absorption dans l'infrarouge ou à l'émission de fluorescence, la diffusion est un phénomène peu efficace ; sept à dix ordres de grandeur séparent leurs sections efficaces.

II.3.2.b Effets de résonance

Certes la diffusion est un phénomène dont l'intensité est très faible devant les autres processus d'interaction. Cependant, dans les conditions de résonance, la section efficace de diffusion peut augmenter significativement. Ce cas nous intéresse particulièrement car une grande partie des expériences Raman exposées dans ce manuscrit ont été menées dans les conditions de résonance.

De telles conditions sont réunies lorsque l'énergie $\hbar\omega_\ell$ du photon incident est proche de la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité de l'atome. L'état intermédiaire $|k\rangle$ de l'atome correspond alors au premier état électronique excité $|e\rangle$. Selon l'équation (II.3.1-16), la matrice de transition relative à la diffusion diverge lorsque $E_i - E_k = \hbar\omega_\ell$ ou $E_i - E_k = -\hbar\omega_j$. Cette dernière condition correspondrait à un cas où l'énergie du premier état excité serait inférieure à celle de l'état fondamental. Ce terme est fortement anti-résonant. La diffusion résonante est essentiellement issue des deux phénomènes illustrés en (II.3.1-5), (II.3.1-6) et en Figure II.3-1(b). La divergence apparaît car les états vibrationnels du premier niveau excité sont si proches qu'ils constituent un quasi-continuum. La théorie des perturbations à l'ordre 2 est insuffisante pour traiter le couplage entre un état discret du niveau fondamental et le quasi-continuum du premier état excité. Pour décrire les effets de résonance il faut adopter un traitement non perturbatif [5] qui tient compte de la largeur naturelle Γ de l'état excité. Γ correspond à l'intégrale de la probabilité d'émission spontanée de l'état excité. En appliquant la règle d'or de Fermi, Γ s'écrit :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \int \left| \langle l_j, k | \hat{H}_{II} | i, 0_j \rangle \right|^2 \rho(E = \hbar\omega_j) d\Omega = \frac{\omega_j}{3\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hbar c^3} \left| \left(\sum_{\alpha} e \hat{r}_{\alpha} \right)_{ei} \right|^2 \quad (\text{II.3.2-9})$$

Le résultat du traitement non perturbatif montre qu'il faut introduire le terme $i\hbar\Gamma/2$ au dénominateur du terme résonant de l'équation (II.3.2-3). Tout calcul fait, en considérant que l'opérateur moment dipolaire $e\hat{r}$ est dirigé suivant la direction z , l'expression de la section efficace différentielle de la diffusion résonante prend la forme suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}\Big|^{rés} = \frac{9}{16\pi^2} \left(\frac{2\pi c}{\omega_j}\right)^2 \frac{\omega_\ell}{\omega_j} \varepsilon_{\ell,z}^2 \varepsilon_{j,z}^2 \frac{\frac{\Gamma^2}{4}}{(\omega_\ell - \omega_{ei})^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \frac{\left| \sum_{e,\alpha,\alpha'} (e\hat{z}_\alpha)_{fe} (e\hat{z}_{\alpha'})_{ei} \right|^2}{\left| \sum_{\alpha} (e\hat{z}_\alpha)_{ei} \right|^2} \quad (\text{II.3.2-10})$$

Où ω_{ei} est la fréquence associée à la différence d'énergie entre le premier niveau excité et le niveau fondamental. Notons que le coefficient de l'expression de la section efficace différentielle de diffusion résonante peut être simplifié en considérant que : $\hbar\omega_\ell \approx \hbar\omega_j \approx \hbar\omega_{ei}$. Ainsi, ce coefficient ne dépend plus que de ω_{ei} , faisant apparaître le paramètre $\lambda_{ei} = 2\pi c / \omega_{ei}$ homogène à une longueur d'onde. Comparé à $r_0 \sim 2,8.10^{-15} m$, le paramètre $\lambda_{ei} \sim 10^{-6} m$ est beaucoup plus grand. Par conséquent dans les conditions de résonance, la diffusion est drastiquement augmentée ; six à sept ordres de grandeur sont parfois atteints sur les intensités diffusées :

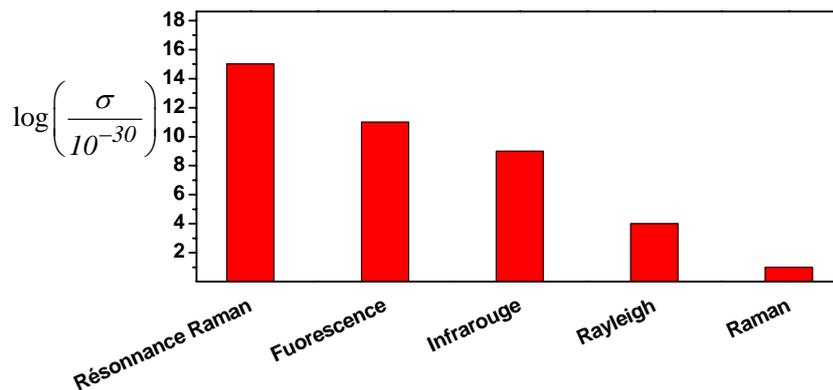


Figure II.3-3

Représentation graphique de l'efficacité de quelques processus d'interaction rayonnement matière. Les valeurs de la section efficace σ (en $\text{cm}^2\text{molécule}^{-1}$) sont tirées de la référence [10].

Dans l'optique d'explorer les voies d'exaltation de la diffusion Raman, la diffusion Raman résonante est une piste très intéressante. Elle permet d'augmenter significativement l'intensité du signal. Cependant ce phénomène physique ne peut avoir lieu dans tous les cas. En effet, un événement de diffusion résonante ne peut se produire que si l'énergie des photons incidents est de l'ordre de grandeur de la différence d'énergie entre le niveau excité et le niveau fondamental de la molécule d'étude. Ce type d'exaltation se limite donc à un nombre restreint de matériaux ou de molécules associés à une longueur d'onde de la lumière excitatrice bien précise. C'est pour cela que nous visiterons ultérieurement d'autres moyens d'exaltation de l'intensité de la diffusion Raman.

II.3.2.c Lien avec la puissance diffusée

La section efficace différentielle établit un lien de proportionnalité entre la puissance diffusée P^{diff} dans un angle solide $d\Omega$ et la puissance lumineuse P^{lum} . Or la puissance lumineuse est elle même proportionnelle au module carré $|E_0|^2$ du champ électrique incident.

$$P^{diff} = \frac{d\sigma}{d\Omega} P^{lum} \propto \frac{d\sigma}{d\Omega} |E_0|^2 \quad (\text{II.3.2-11})$$

Par conséquent l'intensité de la diffusion Raman dépend d'une part des propriétés chimiques de la molécule irradiée et d'autre part du carré du module du champ électrique qui règne dans son environnement local.

Dans la suite, nous allons détailler quels sont les différents moyens d'augmenter l'intensité de la diffusion Raman. Comme le suggère l'équation (II.3.2-11), l'exaltation peut se faire par voie électromagnétique ou par voie chimique, dont un aspect a déjà été abordé avec le cas de la résonance. Nous verrons que les métaux nobles tels que l'argent et l'or ont des propriétés optiques particulières susceptibles d'augmenter significativement le champ électrique local. Nous aborderons en second lieu, les mécanismes physico-chimiques qui agissent sur la section efficace de diffusion.

II.4 Vers le champ proche

L'approche quantique de la partie précédente dans l'approximation dipolaire a mis en évidence les différents processus de diffusion qui se produisent lorsqu'un atome ou une molécule est illuminé par une onde monochromatique. Dans le cas qui a été traité, le système atomique interagit avec une onde monochromatique incidente pour diffuser de la lumière (avec échange d'énergie ou non) dans toutes les directions de l'espace. La lumière ainsi diffusée se propage « loin » de la molécule et est accessible à un détecteur placé en champ lointain. Dès que l'on approche cette molécule près d'une surface des phénomènes de champ proche apparaissent. Les ondes contenant les informations relatives à l'interaction entre l'atome et l'interface sont non-propagatives et ne sont pas accessibles à un détecteur placé en champ lointain. Tout l'enjeu de la microscopie en champ proche réside dans la conversion de ces ondes non-propagatives en ondes propagatives. Cette conversion est possible en perturbant le système avec un objet métallique de dimensions sub-longueur d'onde pour « frustrer » les ondes évanescentes. Le SERS, le TERS ou le champ proche optique à ouverture s'appuie sur cette idée. Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux phénomènes de diffusion qui apparaissent lorsqu'un ou plusieurs atomes sont proches d'une surface métallique. Cette discussion sera menée en prenant le système le plus simple, un atome A et un atome M (Métal) sans interaction de nature chimique. Nous verrons quelle est l'influence de la distance qui sépare ces deux atomes et nous discuterons plusieurs cas suivant la nature de l'atome A. Enfin nous proposerons plusieurs mécanismes possibles susceptibles d'intervenir dans l'effet SERS et le TERS.

II.4.1 Historique

Dans la littérature, quelques travaux reportent une description des conséquences des interactions d'un ou plusieurs atomes proches d'une surface. Ces interactions affectent la polarisabilité et induisent des changements des propriétés optiques. Au cours des années 70 et au début des années 80, les travaux de R. P. Antoniewicz [11, 12], de L. Galatry et C. Girard [13, 14], de D. Van Labeke, de S. Efrima et H. Metiu [15] ainsi que ceux de P. Grossel et J. M. Vigoureux [16] se sont concentrés sur l'étude de ce genre de système. Ces travaux, de nature classique, montrent les modifications de la polarisabilité d'un atome proche d'une surface. D'un point de vue quantique la polarisabilité d'un atome (sans surface) a été étudiée

dans la première partie du XXème siècle par L. Silberstein [17], G. Kirkwood [18] et X. Brown [19]. Le traitement quantique de la polarisabilité entre deux atomes identiques [20-26] et deux atomes différents (ou molécule chirale) [27, 28] s'est développé dans la deuxième moitié du XXème siècle. En 1987, J. M. Vigoureux *et al.* introduisirent le formalisme de l'électrodynamique quantique pour un système de deux atomes identiques en présence d'une surface métallique ou diélectrique. Ce formalisme, issu de la physique moléculaire, leur permit d'inclure les propriétés de la surface (notamment les plasmons de surface) dans la définition du champ électromagnétique, réduisant leur problème à trois corps à un problème à deux corps. Ces dernières années certains travaux, s'appuyant sur le calcul de matrices densité, ont permis de livrer une approche quantique fine de l'effet SERS. Par exemple, P. Johansson [29] décrit une molécule à deux états électroniques placée entre deux nano-sphères d'argent. Son modèle lui a notamment permis de montrer une augmentation de la section efficace de diffusion Raman exaltée de 10^{10} par rapport à la diffusion Raman conventionnelle. Le modèle utilisé par A. M. Kelley prédit que l'exaltation de la diffusion Raman se produit dans le cas où une molécule, qui absorbe loin de la résonance des plasmons du métal, est justement illuminée à la fréquence de résonance des plasmons. Un réarrangement, dû à l'interaction avec le métal, des niveaux électroniques de la molécule serait responsable de cette exaltation. Enfin, récemment D. J. Masiello et G. Schatz [30], ont exposé une théorie « multi-corps » de l'effet SERS s'appuyant sur les fonctions de Green. Les auteurs présentent une approche générale leur permettant de décrire les interactions entre le système électronique de la molécule et les électrons de conduction du métal sous l'impulsion d'un champ électrique externe.

En s'inscrivant dans la continuité de ce qui été présenté dans la première partie de ce chapitre et en conservant l'esprit des derniers travaux, nous proposerons dans la suite une description quantique de l'effet SERS en étudiant le cas d'un système constitué d'un atome métallique M et un atome A.

II.4.2 Hamiltonien du système

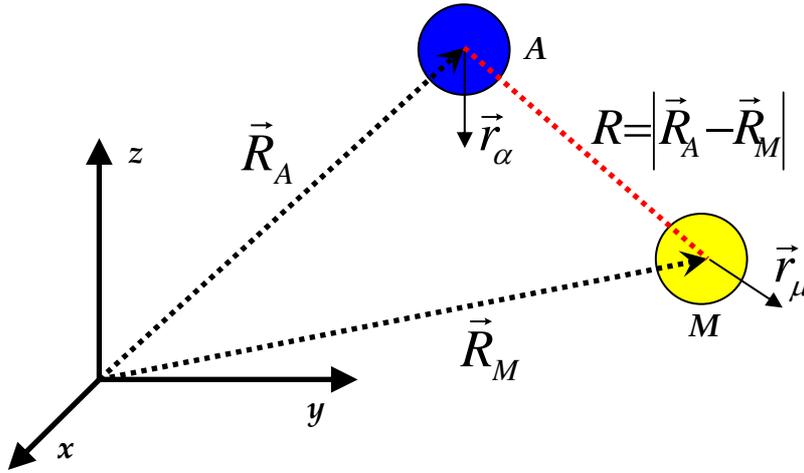


Figure II.4-1

Schéma d'un système constitué d'un atome de métal M et d'un atome A séparés d'une distance R

$$\hat{H}_{tot} = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \hat{p}_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha \neq \alpha'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_{\alpha}q_{\alpha'}}{|\hat{r}_{\alpha} - \hat{r}_{\alpha'}|} \\ + \\ \sum_{\mu} \frac{1}{2m_{\mu}} \hat{p}_{\mu}^2 + \sum_{\mu \neq \mu'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_{\mu}q_{\mu'}}{|\hat{r}_{\mu} - \hat{r}_{\mu'}|} \\ + \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left(\hat{D}_A \hat{D}_M - 3 \frac{\hat{D}_A \hat{R} \hat{D}_M \hat{R}}{R} \right) \\ + \\ \sum_{\ell} \hbar\omega_{\ell} \left(\hat{a}_{\ell}^{\dagger} \hat{a}_{\ell} + \frac{1}{2} \right) \\ + \\ \left(- \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \hat{p}_{\alpha} \cdot \hat{A}(\hat{R}_A + \hat{r}_{\alpha}) + \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} \left(\hat{A}(\hat{R}_A + \hat{r}_{\alpha}) \right)^2 \right) \\ + \\ \left(- \sum_{\mu} \frac{q_{\mu}}{m_{\mu}} \hat{p}_{\mu} \cdot \hat{A}(\hat{R}_M + \hat{r}_{\mu}) + \sum_{\mu} \frac{q_{\mu}^2}{2m_{\mu}} \left(\hat{A}(\hat{R}_M + \hat{r}_{\mu}) \right)^2 \right) \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_{particules}^A \\ + \\ \hat{H}_{particules}^M \\ + \\ W_{AM} \\ + \\ \hat{H}_{rayonnement} \\ + \\ \hat{H}_{interaction}^A \\ + \\ \hat{H}_{interaction}^M \end{array} \right\} \quad (\text{II.4.2-1})$$

Considérons un atome A, symbolisant le nuage électronique de notre molécule (isotropie de ce nuage supposée) placé à une distance R d'un atome métallique. Le schéma de la Figure II.4-1 expose les notations que nous allons employer. Chaque atome ne constitue

pas un système isolé car ils sont couplés au champ de rayonnement. Par conséquent, même en l'absence de photon incident, chacun d'eux a la possibilité d'émettre ou d'absorber un photon. L'hamiltonien total du système doit donc tenir compte des atomes A et M ainsi que du rayonnement quantifié. En jauge de Coulomb, celui-ci prend la forme explicitée en (II.4.2-1). La comparaison de cette expression à l'hamiltonien (paragraphe II.2.1) d'un système à un atome, montre que : (i) la partie rayonnement $H_{\text{rayonnement}}$ reste identique, (ii) les interactions rayonnement-atome ($H_{\text{interaction}}^A$ et $H_{\text{interaction}}^M$) et les interactions coulombiennes intra-atomiques ($H_{\text{particules}}^A$ et $H_{\text{particules}}^M$) sont décrites pour chaque atome (iii) la seule différence est l'interaction coulombienne W_{AM} ⁸ entre les deux atomes. Celle-ci dépend des moments dipolaires électriques $\hat{D}_A = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \hat{r}_{\alpha}$ et $\hat{D}_M = \sum_{\mu} q_{\mu} \hat{r}_{\mu}$ des deux systèmes A et M et ne traduit que le terme statique (interaction instantanée) de l'interaction entre atomes. En réalité l'interaction entre les deux atomes ne se limite pas qu'à ce terme. En effet, il existe un couplage indirect véhiculé par la lumière entre les deux atomes. L'expression (II.4.2-1) de l'hamiltonien ne l'explicite pas directement. Une manière élégante de faire apparaître l'interaction indirecte entre les deux atomes consiste à changer de représentation en appliquant une transformation unitaire $\hat{S} \hat{H}_{\text{tot}} \hat{S}^{\dagger}$ [7, 8].

$$\hat{S} = e^{\frac{1}{i\hbar} [\hat{D}_A \hat{A}(\hat{R}_A) + \hat{D}_M \hat{A}(\hat{R}_M)]} \quad (\text{II.4.2-2})$$

Cette opération mathématique peut être vue comme un changement de repère dans l'espace des énergies. En développant les calculs, on peut montrer que l'énergie d'interaction coulombienne W_{AM} (invariante par rapport à cette transformation) est exactement compensée par un des termes de $\hat{S} \hat{H}_{\text{rayonnement}} \hat{S}^{\dagger}$. Le changement de représentation fait apparaître deux termes $\varepsilon(A)$ et $\varepsilon(M)$ (une partie de la « self-énergie ») qui ne dépendent que des variables atomiques et deux termes ($-\hat{D}_A \hat{E}(\hat{R}_A)$ et $-\hat{D}_M \hat{E}(\hat{R}_M)$) qui traduisent l'interaction des deux atomes par l'intermédiaire du champ. Les détails de ce changement de représentation sont donnés dans les références [4-8]. Tout calcul fait, la transformation unitaire donne le résultat suivant :

⁸ On se limite aux termes d'interaction dipole-dipole.

$$\hat{S}H_{tot}\hat{S}^\dagger = H_{particule}^A + H_{particule}^M + H_{rayonnement} + \varepsilon(A) + \varepsilon(M) - \hat{D}_A \hat{E}(\hat{R}_A) - \hat{D}_M \hat{E}(\hat{R}_M) \quad (\text{II.4.2-3})$$

Où $\hat{E}(\hat{R}_A)$ et $\hat{E}(\hat{R}_M)$ sont les champs électriques de la nouvelle représentation. Ils correspondent aux champs électriques de l'ancienne représentation retranchés des champs électrostatiques instantanés créés aux points \vec{R}_A et \vec{R}_M . Dans cette nouvelle représentation, l'interaction mutuelle des atomes s'effectue par l'intermédiaire du champ (échange de photon) et on doit s'attendre à des effets de retard qui dépendent de la distance R lors de telles interactions.

II.4.3 Interaction par échange de photon

Considérons que le sous-système M se trouve dans un état excité et que le sous-système A se trouve dans son état fondamental à l'instant initial, situation pouvant avoir lieu lorsqu'un photon est absorbé par le plasmon de surface. Plusieurs possibilités de désexcitation s'offrent à M.

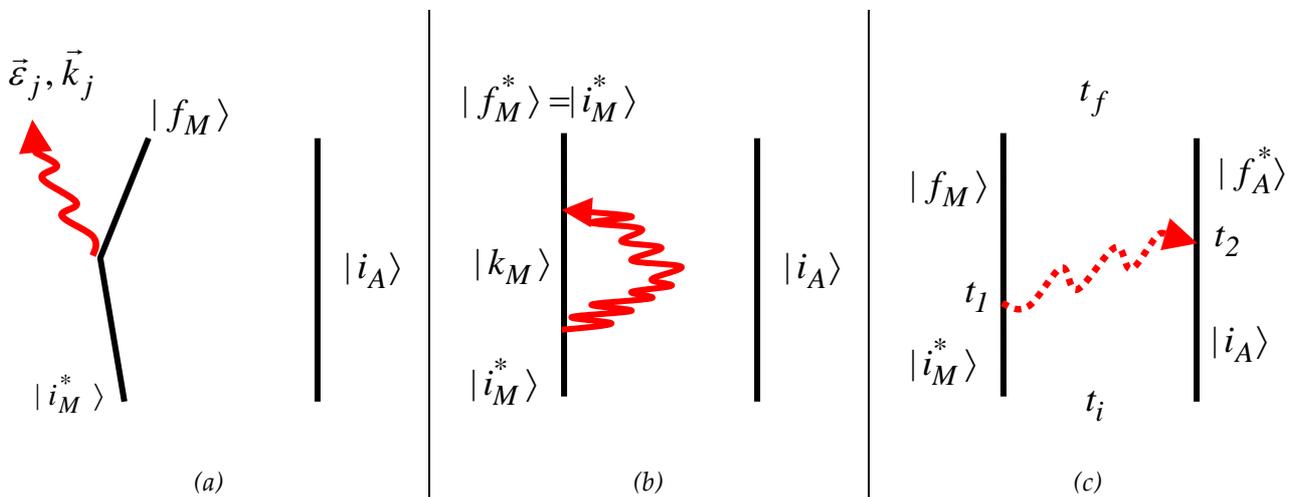


Figure II.4-2

Diagrammes des processus envisageables dans le cas de M initialement excité. (a) Emission spontanée d'un photon réel par M (A reste spectateur); (b) M émet et réabsorbe un photon; (c) Transfert de l'excitation de M vers A par un échange de photon virtuel. (les étoiles font référence à un état excité)

Les amplitudes de probabilités de trois phénomènes sont liées à la distance qui sépare les deux sous-systèmes A et M. Pour décrire des phénomènes de type champ proche, A et M doivent être suffisamment proches pour communiquer l'un avec l'autre. Le diagramme de la Figure II.4-2(c), devient alors le plus probable dans ces conditions. Cette interaction entre A et M par échange de photon virtuel permet de transférer l'excitation de M vers A. Comme le diagramme le montre, il y a tout d'abord une émission du photon par M puis une absorption de celui-ci par A, sans que le photon n'ait eu la possibilité de se propager. Les conditions aux limites de Feynman proviennent comme le montre la figure(c), de 2 lignes entrantes, 2 lignes sortantes, 2 vertex et une ligne interphotonique. Pour étudier ce processus, qui est donc du même ordre que la diffusion, il est nécessaire de définir son opérateur d'évolution au deuxième ordre :

$$\tilde{U}^{(2)}(t_f, t_i) = \iint_{t_2 > t_1} dt_1 dt_2 e^{iH_0 \frac{t_2}{\hbar}} V(t_2) e^{-iH_0 \frac{(t_2-t_1)}{\hbar}} V(t_1) e^{-iH_0 \frac{t_1}{\hbar}} \quad (\text{II.4.3-1})$$

Où $H_0 = H_{particule}^A + H_{particule}^M + H_{rayonnement} + \varepsilon(A) + \varepsilon(M)$ et $V = -\hat{D}_A \hat{E}(\hat{R}_A) - \hat{D}_M \hat{E}(\hat{R}_M)$ est l'hamiltonien d'interaction du système. A l'instant t_1 , M émet le photon et l'hamiltonien d'interaction est défini par $V(t_1) = -\hat{D}_M \hat{E}(\hat{R}_M)$. De même à l'instant t_2 , l'hamiltonien d'interaction est $V(t_2) = -\hat{D}_A \hat{E}(\hat{R}_A)$ car A absorbe le photon virtuel émis par M. Tandis qu'à t_1 le processus d'émission considéré impose à ne considérer que le terme en \hat{a}_ℓ^\dagger du champ électrique $\hat{E}(\hat{R}_M)$ pour le calcul de l'amplitude de transition, à t_2 l'absorption par A du photon virtuel, impose à ne prendre en compte que la partie en \hat{a}_ℓ de $\hat{E}(\hat{R}_A)$. Dans ces hypothèses et en appliquant les conditions aux limites de Feynman [8], l'amplitude de probabilité liée à cette transition en fonction du propagateur de Feynman D_{ij}^F s'exprime comme :

$$S_{fi}^{(2)} = \left(\frac{e}{i\hbar}\right)^2 \iint dt_1 dt_2 e^{i\frac{E_f t_2}{\hbar}} e^{-i\frac{E_i t_1}{\hbar}} \left(\sum_{\alpha, i} \hat{r}_{\alpha, i} \right)_{f_A^* i_A} \left(\sum_{\mu, j} \hat{r}_{\mu, j} \right)_{f_M i_M^*} D_{ij}^F \quad (\text{II.4.3-2})$$

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \left(\sum_{\mu,j} \hat{r}_{\mu,j} \right)_{f_M i_M^*} = \langle f_M, i_A | \sum_{\mu,j} \hat{r}_{\mu,j} | i_M^*, i_A \rangle \\
 \left(\sum_{\alpha,i} \hat{r}_{\alpha,i} \right)_{f_A^* i_A} = \langle f_M, f_A^* | \sum_{\alpha,i} \hat{r}_{\alpha,i} | f_M, i_A \rangle \\
 D_{ij}^F = -\frac{1}{2} \frac{i\hbar c}{\varepsilon_0 (2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_0 e^{-ick_0(t_2-t_1)} e^{ik_0 R} h_{ij}^F(k_0, R) \\
 h_{ij}^F(k_0, R) = |k_0|^3 \left[\frac{1}{|k_0| R} \left(\delta_{ij} - \frac{R_i R_j}{R^2} \right) + \frac{i}{|k_0|^2 R^2} \left(\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2} \right) - \frac{1}{|k_0|^3 R^3} \left(\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2} \right) \right]
 \end{array} \right. \quad (\text{II.4.3-3})$$

Où E_f et E_i sont respectivement les énergies du système à l'instant initial et à l'instant final. Les indices i et j font référence aux composantes sur les axes de l'espace. Le terme $e^{ik_0 R}$ représente un déphasage qui correspond au temps de vol du photon virtuel entre M et A. Plus la distance R est grande, plus ce déphasage est important ou plus le parcours du photon virtuel est long ou encore moins la distribution sur k_0 est large. Lorsque cette distance devient très grande, le terme $e^{ik_0 R} h_{ij}^F$ se réduit à un terme en $1/R$ qui correspond au champ rayonné (la notion de photon virtuel perd alors son sens) au loin par un dipôle oscillant. En revanche lorsque R tend vers 0, cette exponentielle tend vers 1 et le dernier terme de h_{ij}^F devient prépondérant. On retrouve ainsi le champ électrostatique correspondant aux interactions instantanées entre les deux atomes. Le calcul peut être mené un petit peu plus loin en considérant des distances relativement longues ($R \gg 2\pi/k_f$) par rapport à la taille de nos sous systèmes M et A mais toujours courtes par rapport aux longueurs d'onde de propagation habituelles. On imagine très bien que dans le cas du TERS et du champ proche optique à ouverture, les atomes métalliques sont plus éloignés des molécules que dans le cas du SERS. L'effet de retard dans le cas du TERS est probablement non négligeable. En prenant en compte ces conditions et en intégrant sur les temps t_1 et t_2 , l'amplitude de transition peut s'écrire de la manière suivante :

$$S_{fi}^{(2)} = i\alpha c \left(\sum_{\alpha,i} \hat{r}_{\alpha,i} \right)_{f_A^* i_A} \left(\sum_{\mu,j} \hat{r}_{\mu,j} \right)_{f_M i_M^*} h_{ij}(k_0, R) e^{ik_f R} \left(t - \frac{R}{c} \right) \theta \left(t - \frac{R}{c} \right) \quad (\text{II.4.3-4})$$

α est la constante de structure fine ; $k_f = E_f / (\hbar c)$ et $\theta(t - R/c)$ est la fonction de Heaviside, fonction nulle lorsque le temps t est inférieur à R/c . L'expression ci-dessus n'est valable que pour des temps $t > \pi / (ck_f)$. L'expression (II.4.3-4) montre que l'amplitude de transition est nulle lorsque le temps est inférieur à R/c . Au-delà, l'amplitude de trouver A dans un état excité augmente linéairement avec le temps. Ceci exprime un effet de retard, dû au temps de vol du photon virtuel de l'atome M vers l'atome A.

Enfin, on retrouve dans cette expression une partie du produit des polarisabilités de A et de M. En considérant que M (le métal) possède des propriétés de résonance (plasmon de surface), celui-ci doit pouvoir agir comme un capteur de photon pour la molécule A, le transfert d'informations étant assuré par échange de photon virtuel.

II.4.4 Processus d'interaction envisageables

II.4.4.a Règles de construction

Nous disposons maintenant de tous les outils pour étudier des processus de diffusion faisant intervenir une interaction entre deux sous-systèmes simples. Les processus que nous devons envisager pour décrire nos expériences TERS, SERS ou de champ proche sont au moins à l'ordre 4. La détermination des amplitudes de transition se complique. Afin de déterminer plus aisément ces amplitudes de transition nous allons introduire quelques règles qui permettent de les construire à partir des diagrammes de Feynman [8]. L'idée consiste à construire l'amplitude de transition en suivant les lignes et les vertex qui composent les diagrammes. Les lignes entrantes correspondent aux états initiaux des particules. Le facteur d'évolution d'une particule à l'état initial peut être écrit :

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \times \text{energie de la particule} \times \text{temps où la ligne aboutie}} \quad (\text{II.4.4-1})$$

Les lignes sortantes sont quant à elles associées aux états finaux des particules. On leur affecte donc le facteur d'évolution suivant :

$$e^{\frac{i}{\hbar} \times \text{energie de la particule} \times \text{temps d'où la ligne part}} \quad (\text{II.4.4-2})$$

Les lignes internes sont forcément comprises entre deux vertex et correspondent aux états intermédiaires des particules. Ces particules n'existent que pendant des temps très courts et sont parfois qualifiées de virtuelles en électrodynamique quantique. Ces particules peuvent se propager sur tous les états libres possibles, il faut donc effectuer une sommation sur tous ces états. Il faut considérer différemment la propagation de l'atome de celle du photon. Pour l'atome, il faut lui interdire la possibilité de retourner dans le passé et nous prendrons comme propagateur de l'atome :

$$e^{-\frac{i}{\hbar} H_{0, \text{particule}} (t_{\text{vertex final}} - t_{\text{vertex initial}})} \theta(t_{\text{vertex final}} - t_{\text{vertex initial}}) \quad (\text{II.4.4-3})$$

La fonction Heaviside impose un ordre aux temps et permet d'intégrer indépendamment sur chaque temps. La propagation des photons virtuels entre les atomes est décrite par le propagateur de Feynman D_{ij}^F . Enfin on associe à chaque vertex le facteur $V(\text{temps de l'interaction})/(i\hbar)$.

II.4.4.b Processus de diffusion en champ proche

Considérons la situation où un métal est illuminé par une lumière dont l'énergie est proche de l'excitation des plasmons. Le sous-système M représentant le métal peut alors passer de son état fondamental à un état excité. Si le sous-système A est proche de celui-ci, nous l'avons vu précédemment, il y a une possibilité pour que les deux interagissent par échange de photon virtuel. A passe alors de son état fondamental à un état excité en absorbant le photon virtuel. A se désexcite ensuite en émettant à son tour un photon propagatif, dont l'énergie n'est pas nécessairement la même que celle du photon virtuel

(phénomènes élastique ou inélastique). Le schéma de la Figure II.4-3 expose ce processus. Dans une telle situation, le sous-système métallique joue le rôle de capteur (ou d'antenne).

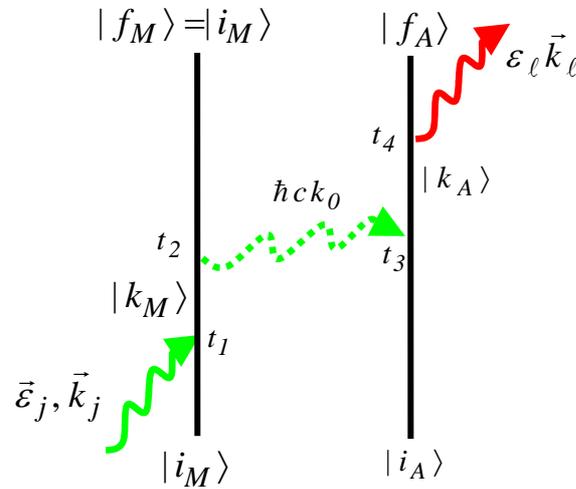


Figure II.4-3

Schéma d'un processus d'ordre 4. A l'instant t_1 , M s'excite (excitation du plasmon) en absorbant un photon $\varepsilon_j \vec{k}_j$. Puis à t_2 , celui-ci émet un photon « virtuel » pour retomber sur son niveau fondamental. Le photon est transféré vers A qui s'excite en l'absorbant à t_3 , puis se déexcite à t_4 en émettant un photon $\varepsilon_\ell \vec{k}_\ell$.

Exprimons l'amplitude de transition d'un tel mécanisme en appliquant les règles mentionnées ci-dessus. Il y a trois lignes entrantes (une pour le photon $\varepsilon_j \vec{k}_j$, et deux pour les atomes dans leurs états initiaux), trois lignes sortantes (une pour le photon $\varepsilon_\ell \vec{k}_\ell$, et deux pour les atomes dans leurs états finaux), trois lignes internes (le photon virtuel, et les états intermédiaires des deux atomes) et enfin quatre vertex aux quatre temps d'interaction.

Bilan:

Lignes entrantes :

$$e^{-i\frac{E_{iM}t_1}{\hbar}} e^{-i\omega_j t_1} e^{-i\frac{E_{iA}t_3}{\hbar}}$$

Lignes sortantes :

$$e^{i\frac{E_{fM}t_2}{\hbar}} e^{i\frac{E_{fA}t_4}{\hbar}} e^{i\omega_\ell t_4}$$

Lignes internes atomiques :

$$e^{-\frac{i}{\hbar}H_{0,M}(t_2-t_1)} \theta(t_2-t_1) e^{-\frac{i}{\hbar}H_{0,A}(t_4-t_3)} \theta(t_4-t_3)$$

Ligne interne du photon :

$$D_{ij}^F(k_0, R, t_3-t_2)$$

Vertex :

$$\hat{D}_A \hat{E}(\hat{R}_A) g(t_4) \quad \hat{D}_A \hat{E}(\hat{R}_A) g(t_3) \quad \hat{D}_M \hat{E}(\hat{R}_M) g(t_2) \quad \hat{D}_M \hat{E}(\hat{R}_M) g(t_1)$$

Où E_{iM} et E_{iA} sont les énergies initiales des atomes M et A, E_{fM} et E_{fA} les énergies finales des deux atomes. $H_{0,M}$ et $H_{0,A}$ sont les hamiltonien H_0 associés à chaque atome. L'amplitude de transition s'obtient en regroupant tous ces termes dans une intégrale sur tous les temps. Ainsi en intégrant sur les quatre temps on obtient l'amplitude de transition sous la forme suivante :

$$S_{fi}^{(4)} \approx -2i\alpha \frac{e^2}{\pi} \delta_{(E_{fA} + \hbar\omega_\ell - E_{iM} - \hbar\omega_j)}^{(T)} \alpha_A \alpha_M \int dk_0 \left[\frac{\sin \left[c(k_a - k_0) \frac{t}{2} \right]}{k_a - k_0} \right]^2 e^{ik_0 R} h_{ij}^F(k_0, R)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hbar c k_a = E_{k_M} - E_{iM} \sim E_{k_A} - E_{fA} \\ \alpha_A = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{k_A} \frac{\left(\sum_{\alpha,i} r_{\alpha,i} \right)_{f_A k_A} \left(\sum_{\alpha,i} r_{\alpha,i} \right)_{k_A i_A}}{E_{f_A} + \hbar\omega_\ell + i\eta - E_{k_A}} \\ \alpha_M = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{k_M} \frac{\left(\sum_{\mu,j} r_{\mu,j} \right)_{f_M k_M} \left(\sum_{\mu,j} r_{\mu,j} \right)_{k_M i_M}}{E_{i_M} + \hbar\omega_j + i\eta - E_{k_M} + i\hbar \frac{\Gamma_M}{2}} \end{array} \right. \quad (\text{II.4.4-4})$$

Globalement, l'ensemble du phénomène décrit un processus de diffusion. En effet, un photon est absorbé, puis un autre est émis. Cependant la nature de ce processus est différente de celui exposé précédemment (paragraphe II.3.1.b). L'expression (II.4.4-4) fait apparaître le produit des polarisabilités α_M de M et α_A de A. Compte tenu que les niveaux d'énergie du métal forment un continuum, nous pouvons introduire le terme $i\hbar\Gamma_M/2$ au dénominateur de α_M . L'expression de l'amplitude de transition met en évidence un phénomène de résonance. En effet lorsque le photon incident a une énergie $\hbar\omega_j$ proche de l'énergie d'excitation des plasmons, le terme α_M augmente significativement. L'intérêt de placer un métal noble (dont les plasmons absorbent dans le domaine du visible) près de la molécule que l'on souhaite étudier est mis en évidence par ce processus. De plus, si la différence d'énergie entre le premier état excité de la molécule et son état fondamental est du même ordre de grandeur, un deuxième effet de résonance peut avoir lieu (dans ce cas il faudrait ajouter un terme $i\hbar\Gamma_A/2$ au dénominateur de α_A). Dans ce cas les deux effets de résonance se multiplient et augmentent drastiquement le phénomène de diffusion. Le processus de diffusion est intimement lié à la distance qui sépare les deux sous-systèmes. Comme nous l'avons évoqué au paragraphe précédent, le terme $e^{ik_0R}h_{ij}^F$ correspond au champ rayonné au loin par un dipôle oscillant lorsque la distance R devient grande. Dans ce cas les deux sous-systèmes n'interagissent plus entre eux. A diffuse la lumière comme dans le cas du Raman conventionnel. En revanche, lorsque les deux sont proches, M sert de capteur de photon pour le transférer vers A. En définitive M joue le rôle d'une source lumineuse très intense pour A (due à leur proximité) et la section efficace de diffusion impliquant A est augmentée. Ce type de mécanisme se rapprocherait du TERS. En effet, la pointe métallique est souvent approchée à un ou deux nanomètres des molécules. Le métal qui est excité aisément peut transférer un photon vers la molécule car la durée de vie de ses états excités est relativement longue. Pour la molécule il y a deux possibilités de se désexciter. Elle peut soit émettre un photon non-virtuel (mécanisme que nous venons d'exprimer) ou transmettre un photon virtuel vers l'atome métallique. Or la durée de vie des états intermédiaires (d'autant plus quand ceux-ci ne correspondent pas au premier niveau excité) de la molécule sont très faibles. Donc lorsque la partie métallique est trop loin, la probabilité de retransférer un photon vers le métal est quasi-nulle.

Plaçons nous maintenant dans des conditions que l'on pourrait assimiler à celle du SERS. Dans ce cas A et M sont très proches. La distance qui les sépare est de l'ordre de

grandeur des longueurs de liaison. Dans cette situation la possibilité de réémettre un photon vers le métal est envisageable. Le schéma de la Figure II.4-4 représente le mécanisme envisagé.

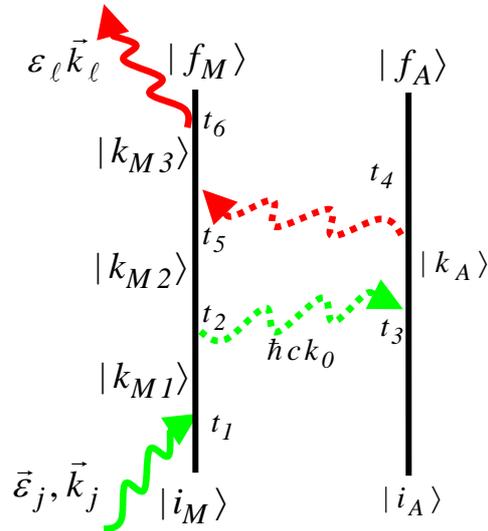


Figure II.4-4

Schéma d'un processus d'ordre 6. A l'instant t_1 , l'atome M s'excite (excitation du plasmon) en absorbant un photon $\vec{\varepsilon}_j, \vec{k}_j$. Puis à t_2 , celui-ci émet un photon « virtuel » pour retomber sur son niveau fondamental. Le photon est transféré vers l'atome A qui s'excite en l'absorbant à t_3 , puis se désexcite à t_4 en réémettant un second photon virtuel absorbé par l'atome M à t_5 . Un photon $\vec{\varepsilon}_\ell, \vec{k}_\ell$ est émis à t_6 .

De la même manière que précédemment nous déterminons l'amplitude de transition comme suit :

$$\begin{aligned}
 S_{fi}^{(4)} &= -4\alpha^2 \frac{e^2}{(2\pi)^4} \delta_{(E_{fM} + \hbar\omega_\ell - E_{iM} - \hbar\omega_j)}^{(T)} \alpha_A T_M \times \\
 &\iint dk_0 \left[\frac{\sin \left[c(k_a - k_0) \frac{t}{2} \right]}{k_a - k_0} \right]^2 e^{i(k_0 + k'_0)R} h_{ij}^F(k_0, R) h_{mm}^F(k'_0, R)
 \end{aligned}$$

$$\left\{ \begin{aligned}
 \alpha_A &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{k_A} \frac{\left(\sum_{\alpha, i} r_{\alpha, i} \right)_{f_A k_A} \left(\sum_{\alpha, i} r_{\alpha, i} \right)_{k_A i_A}}{E_{f_A} + \hbar\omega_\ell + i\eta - E_{k_A}} \\
 T_M &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{\substack{k_{M3} \\ k_{M2} \\ k_{M1}}} \frac{\left(\sum_{\mu, j} r_{\mu, j} \right)_{f_M k_{M3}} \left(\sum_{\mu, j} r_{\mu, j} \right)_{k_{M3} k_{M2}} \left(\sum_{\mu, j} r_{\mu, j} \right)_{k_{M2} k_{M1}} \left(\sum_{\mu, j} r_{\mu, j} \right)_{k_{M1} i_M}}{\left\{ \begin{aligned}
 &\left(E_{f_M} + \hbar\omega_\ell + i\eta - E_{k_{M3}} + i\hbar \frac{\Gamma_M}{2} \right) \times \\
 &\left(E_{i_M} + \hbar\omega_j - ck_0 + i\eta - E_{k_{M2}} + i\hbar \frac{\Gamma_M}{2} \right) \times \\
 &\left(E_{i_M} + \hbar\omega_j + i\eta - E_{k_{M1}} + i\hbar \frac{\Gamma_M}{2} \right)
 \end{aligned} \right\}}
 \end{aligned} \right. \quad (\text{II.4.4-5})$$

Dans un tel processus, un tenseur d'ordre 4 sur le métal apparait dans l'amplitude de transition. Les phénomènes de résonance sont amplifiés par rapport au cas précédent. Le métal sert de capteur et de diffuseur de l'information livrée par A. Le signal lié à cette information est exalté par les deux interactions (de type Van Der Waals, mais avec des photons aux longueurs d'onde du visible pour nos expériences) successives entre les deux sous-systèmes. Comme précédemment, si une molécule a des niveaux électroniques permettant de résonner dans le domaine de l'optique, le phénomène de résonance sera d'autant plus intense avec la présence du métal. Ce processus de diffusion peut livrer une partie de la description du SERS [30]. De plus, le tenseur d'ordre 4 qui apparait dans l'amplitude de transition permet de prendre en compte les changements des règles de

sélectivité observés en SERS. Enfin notons que nous nous sommes placés dans le cas où la distance interatomique est très faible. Le temps de vol peut devenir très court et l'on peut tendre vers des interactions quasi-instantanées. Dans de telles conditions nous pourrions aussi envisager l'absorption d'un photon supplémentaire quasi-cohérent avec le photon virtuel. Une possibilité de décrire un phénomène de Raman stimulé est donc possible.

II.5 Conclusion

L'approche quantique décrit le processus de diffusion (en champ lointain) comme la succession d'un phénomène d'absorption et d'un phénomène d'émission d'un photon. Une telle description implique l'existence d'un état intermédiaire de la molécule. Lors d'un phénomène de diffusion quelconque, l'énergie correspondant à cet état, dont la durée de vie est très courte, est comprise entre l'énergie du 1^{er} niveau excité et l'énergie de l'état fondamental. Parfois l'énergie de l'état intermédiaire coïncide avec l'énergie du 1^{er} niveau excité de la molécule. Dans ces conditions de résonance, l'approche quantique montre que la section efficace de diffusion est considérablement accrue.

La diffusion en champ lointain a été étendue à la diffusion en champ proche. Le modèle que nous présentons tient compte du degré de proximité entre la molécule et le métal. Ainsi ce modèle quantique montre que les phénomènes d'exaltation impliquent une interaction molécule-métal par le biais d'un photon virtuel. L'approche met en évidence l'importance de la distance qui sépare la molécule du métal en faisant apparaître une fonction de champ proche h_{ij}^F dans l'expression de l'amplitude de transition S_{fi} . En discutant les cas limites, nous avons proposé un mécanisme décrivant les origines possibles de l'exaltation de la diffusion Raman en spectroscopie TERS. Ce mécanisme, qui correspond au cas des longues distances, met en jeu les polarisabilités α_A de la molécule et α_M du métal. Cette description nous permet d'une part d'expliquer en quoi l'excitation des plasmons de surface du métal exalte la diffusion Raman, et d'autre part d'envisager des effets multiplicatifs entre la résonance due à l'excitation des plasmons et la résonance de la molécule. Enfin, nous avons discuté le cas où la distance molécule-métal tend vers 0 afin de décrire l'effet SERS. Le mécanisme proposé fait apparaître un tenseur de rang 4 T_M ,

exprimant un effet d'exaltation plus intense que dans le mécanisme précédent. Nous avons également évoqué la possibilité d'un mécanisme non-linéaire ou « SERS-Stimulé ».

Références bibliographiques :

1. D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1977).
2. D.A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, Wiley, Chichester (2002).
3. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Mécanique quantique*, Hermann, Paris (1977).
4. C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc and G. Grynberg, *Photons et atomes : Introduction à l'électrodynamique quantique*, InterÉditions/Éditions du CNRS, Paris (1987).
5. C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc and G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, InterÉditions/Éditions du CNRS, Paris (1996).
6. G. Grynberg, A. Aspect and C. Fabre, *Introduction aux lasers et à l'optique quantique*, ellipses, Paris (1997).
7. C. Aslangul, *Mécanique quantique 2. Développements & applications à basse énergie. Cours & exercices corrigés*, de boeck, Bruxelles (2008).
8. C. Cohen-Tannoudji, *Cours de Physique atomique et moléculaire*, Collège de France, Paris (1974-1975).
9. A. Messiah, *Mécanique Quantique*, Dunod, Paris (1960).
10. R. Aroca, *Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy*, Wiley, Chichester (2006).
11. P.R. Antoniewicz, *The Journal of Chemical Physics* **56** (1972) (4), p. 1711.
12. P.R. Antoniewicz, *Physical Review Letters* **32** (1974) (25), p. 1424.
13. L. Galatry and C. Girard, *Chemical Physics Letters* **101** (1983) (3), p. 242.
14. C. Girard and L. Galatry, *Surface Science Letters* **141** (1984) (2-3), p. L338.
15. S. Efrima and H. Metiu, *Chemical Physics Letters* **60** (1978) (1), p. 59.
16. D. van Labeke, P. Grossel and J.M. Vigoureux, *Chemical Physics Letters* **109** (1984) (6), p. 598.
17. L. Silberstein, *Philos. Mag.* **33** (1917) (193-98), p. 521.
18. J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **4** (1936) (9), p. 592.
19. X. Brown, *J. Chem. Phys.* **18** (1950), p. 1193.
20. L. Jansen and P. Mazur, *Physica* **21** (1954) (1-5), p. 193.
21. A.D. Buckingham, *Transactions of the Faraday Society* **52** (1956), p. 1035.
22. P.R. Certain and P.J. Fortune, *The Journal of Chemical Physics* **55** (1971) (12), p. 5818.

23. A.D. Buckingham and K.L. Clarke, *Chemical Physics Letters* **57** (1978) (3), p. 321.
24. A.D. Buckingham, P.H. Martin and R.S. Watts, *Chemical Physics Letters* **21** (1973) (1), p. 186.
25. W.C. Mackrodt, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* **27** (1974) (4), p. 933
26. K.L.C. Hunt, B.A. Zilles and J.E. Bohr, *The Journal of Chemical Physics* **75** (1981) (6), p. 3079.
27. M.D. Taylor and T. Thirunamachandran, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* **49** (1983) (4), p. 881.
28. E.W. Pearson, M. Waldman and R.G. Gordon, *The Journal of Chemical Physics* **80** (1984) (4), p. 1543.
29. P. Johansson, H. Xu and M. Käll, *Phys. Rev. B* **72** (2005) (3), p. 035427.
30. D.J. Masiello and G.C. Schatz, *Physical Review A* **78** (2008) (4), p. 042505.

CHAPITRE III

Elaboration et caractérisation de substrats SERS-actifs

III.1 Introduction

Dans les deux chapitres précédents nous avons souligné la complexité des phénomènes d'exaltation qui interviennent dans l'effet SERS. L'interaction entre le métal et la molécule, la distance qui les sépare ainsi que la morphologie de la surface métallique jouent un rôle prépondérant. La compréhension précise de l'influence de chacun de ces paramètres est un véritable défi tant ils sont liés les uns aux autres. Comme nous l'avons souligné au chapitre I, les expérimentateurs mettent tout en œuvre pour maîtriser et caractériser l'état de surface des substrats SERS-actifs qu'ils élaborent.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différents substrats SERS-actifs qui ont été réalisés au laboratoire. Nous les avons regroupés en deux catégories, en fonction de la méthode d'élaboration employée. Ainsi nous distinguerons les substrats réalisés par évaporation thermique des substrats réalisés avec des nanoparticules. Les propriétés morphologiques et optiques de chacun seront exposées en décrivant et analysant les résultats obtenus grâce à différents outils d'analyse (AFM, MEB, absorption UV-Visible, extinction). Certains résultats obtenus par spectroscopie Raman sur ces substrats SERS-actifs seront exposés afin de souligner l'influence de l'état de surface sur le phénomène de diffusion. Une analyse plus complète sera développée au chapitre IV.

III.2 Dépôts de couches minces

Parmi les différents moyens d'obtenir des surfaces SERS-actives, le dépôt de couches minces métalliques est l'une des voies les plus souvent empruntées. Tout l'enjeu réside dans la maîtrise des paramètres de dépôt afin de générer des surfaces métalliques rugueuses. Selon les techniques employées et/ou le niveau de maîtrise des paramètres, l'état de surface peut être plus ou moins structuré. Les méthodes de dépôt physiques, telles que la pulvérisation cathodique [1] ou l'évaporation thermique [2-8] permettent d'obtenir des films minces métalliques. Nos choix se sont orientés vers le dépôt par évaporation thermique.

III.2.1 Evaporation thermique

Les évaporations thermiques¹ ont été réalisées au moyen d'un bâti d'évaporation Alcatel. L'ensemble du dispositif est schématisé sur la Figure III.2-1. L'enceinte est maintenue sous vide au moyen d'un système de pompage qui associe une pompe primaire à une pompe turbo-moléculaire. Les vides accessibles, dans l'enceinte, sont de l'ordre de 10^{-6} mbar après un pompage de trois à quatre heures et de l'ordre de 10^{-7} mbar après une nuit de pompage. Lorsque le vide souhaité est atteint, l'évaporation de métal est assurée par une alimentation Haute-Intensité (jusqu'à 400 A). Cette alimentation est reliée à deux bornes permettant de fixer les deux extrémités d'un creuset en molybdène placé à l'intérieur de l'enceinte sous vide. Une représentation de la géométrie intérieure de l'enceinte est livrée en Figure III.2-2.

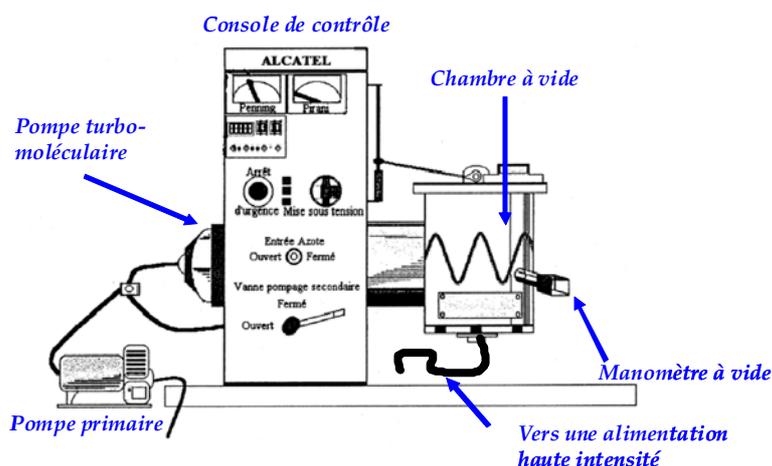


Figure III.2-1

Schéma général du bâti d'évaporation

La matière première (le métal) est déposée sur le creuset au fond de la chambre à vide. Le substrat en verre est placé à une distance d'environ 15 cm au-dessus du creuset. Lorsque le vide est atteint (entre $4 \cdot 10^{-6}$ et 10^{-7} mbar), le creuset est chauffé par effet Joule au moyen de l'alimentation haute intensité. Le métal solide (Or ou Argent), qui est en contact direct avec le creuset, se sublime grâce aux conditions de pression et de température qui règnent dans l'enceinte. La vapeur métallique qui émane du creuset se dépose alors sur le substrat. La

¹ C'est un abus de langage car en réalité le métal se sublime.

vitesse et l'épaisseur des dépôts métalliques sont modulées par la valeur de l'intensité du courant et évaluées par une balance à quartz.

Pour réaliser nos substrats SERS-actifs, nous avons utilisé deux configurations différentes. Les surfaces métalliques « lisses » ont été élaborées en évaporant le métal suivant la configuration exposée sur la Figure III.2-2 (a). Le dépôt métallique s'effectue, en positionnant un substrat en verre de 1 cm² de surface à 90° par rapport à la direction d'évaporation. Dans cette configuration le porte-substrat a un diamètre de 10 cm.

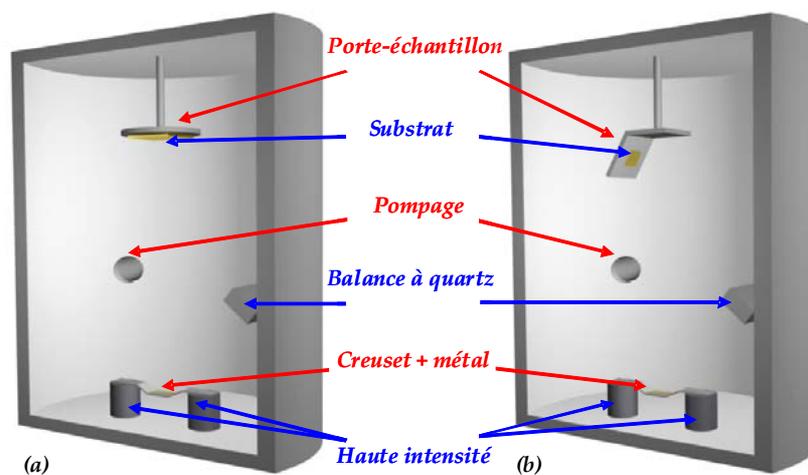


Figure III.2-2

Schéma de la géométrie de la chambre à vide. (a) Le substrat surplombe le creuset (géométrie classique) ; (b) L'orientation du substrat est modulable

Nous avons pu observer grâce à des mesures au profilomètre, que l'épaisseur des couches déposées est relativement homogène sur l'ensemble du porte-substrat (variations de hauteurs inférieures à 10% pour des dépôts de 30 nm d'épaisseur). Par conséquent chaque campagne d'évaporation thermique nous a permis de fabriquer environ cinq échantillons semblables. Ainsi pour chaque campagne (avec ses propres conditions), une caractérisation relativement complète des propriétés des films métalliques par microscopie à force atomique (AFM), profilométrie et microscopie électronique à balayage (MEB) a pu être menée. Les surfaces rugueuses, quant à elle ont été réalisées en déposant un film métallique fin sur substrats inclinés en verre. Un module permettant de faire pivoter le porte-substrat a été adapté à la géométrie du réacteur. Nous exposerons dans le paragraphe suivant, les raisons

du choix de cette configuration. Quelques photographies du module ainsi qu'un schéma de la configuration sont exposés respectivement sur la Figure III.2-3 et sur la Figure III.2-2 (b). Ce module permet de faire varier l'angle que forme la surface du substrat avec la direction d'évaporation. Cette inclinaison ne permet pas d'obtenir une homogénéité des épaisseurs des films métalliques sur l'ensemble du porte-substrat. Pour être comparables les échantillons doivent donc être placés à la même hauteur sur le porte-substrat. Par conséquent, dans cette configuration, seulement trois échantillons peuvent être préparés à la fois.

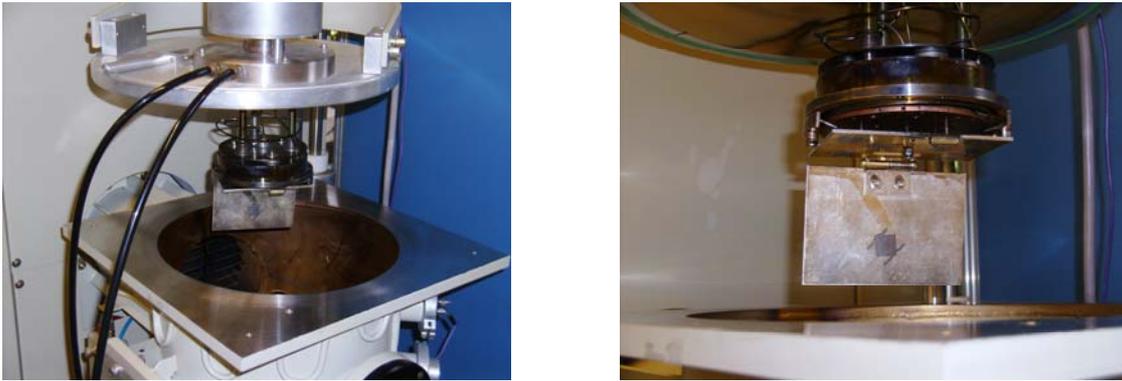


Figure III.2-3

Module inclinable fixé sur le couvercle de la chambre à vide du bâti d'évaporation

III.2.2 Substrats rugueux

Les premiers travaux exploitant les techniques de dépôt angulaire (GLAD : Glancing Angle Deposition) sont apparus à la fin du XIXème [9] et au début du XXème siècle [10, 11]. Cette technique consiste à vaporiser un métal sur un substrat dont la surface n'est pas perpendiculaire à la direction d'évaporation. Les toutes premières études mirent en évidence des propriétés physiques anisotropiques des films métalliques obtenus par dépôt angulaire. Les auteurs observèrent du dichroïsme, de la biréfringence et une résistivité anisotrope de leurs films métalliques. A. Kundt [9] en déduisit que ces propriétés particulières sont la conséquence d'une structuration de la surface du film. Avec les progrès des outils de caractérisation, notamment la microscopie électronique, l'intuition de A. Kundt [9] a été confirmée. En 1950, König et Helwig [12] évoquèrent le rôle de l'effet d'ombrage à l'échelle atomique. Lors de l'évaporation, des sites de nucléations se développent, et en incidence

oblique les zones situées derrière ces sites constituent des zones d'ombre. Par conséquent le dépôt métallique s'effectue principalement sur les noyaux.

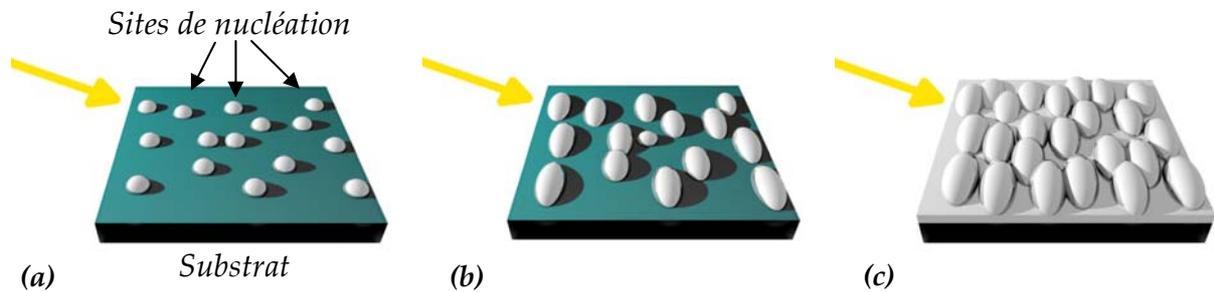


Figure III.2-4

Schéma de la croissance des films minces par évaporation thermique angulaire. (La flèche jaune symbolise la direction d'évaporation) (a) Création de sites de nucléation. (b) Croissance des grains de métal. (c) Formation d'un film mince constitué de chaînes de grains métalliques.

Aujourd'hui, les structures métalliques anisotropes obtenues avec cette méthode de dépôt sont connues. Deux mécanismes sont invoqués pour décrire les propriétés de surface des couches minces élaborées par la voie du dépôt angulaire. Le premier (Figure III.2-4), déjà évoqué précédemment, implique un effet d'ombrage à l'échelle atomique. Au début de la croissance du film métallique, des sites de nucléation sont créés aléatoirement sur la surface du substrat. Au fur et à mesure, les atomes de métal viennent grossir les grains et les zones situées derrière sont « cachées » aux atomes incidents. Ainsi seuls les sites de nucléations bien distincts les uns des autres croissent. Le film mince se forme lorsque les grains sont suffisamment gros pour se rejoindre. La surface est alors constituée de chaînes de grains de métal, de forme asymétrique, dont l'axe de plus grande symétrie est perpendiculaire à la direction d'évaporation [2, 3]. Un autre effet, illustré en Figure III.2-5, contribue à donner une anisotropie de forme aux structures de surface. Pour un flux de vapeur métallique donné, la quantité de métal déposé sur le substrat est proportionnelle au cosinus de l'angle α formé par la direction de l'atome de métal incident avec la normale à la surface du substrat. Ce phénomène a pour effet d'augmenter l'anisotropie des grains métalliques avec l'augmentation de l'angle azimutal α . Cet effet a aussi pour conséquence de légèrement décaler l'axe de plus grande symétrie aux grands angles azimutaux [2, 3].

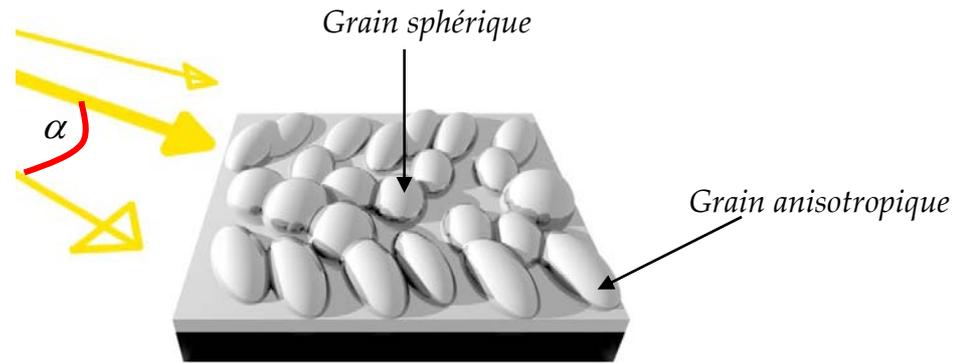


Figure III.2-5

Augmentation de l'anisotropie de forme des grains métalliques avec l'angle azimutal α

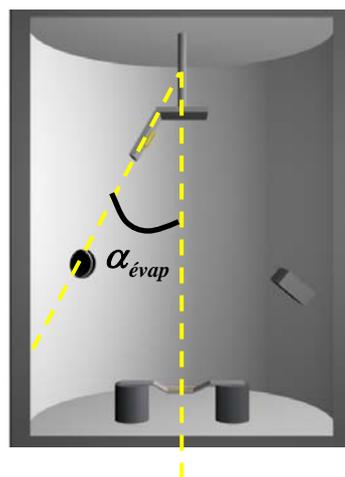


Figure III.2-6

Vue schématique de face de l'enceinte du bâti d'évaporation thermique. $\alpha_{\text{évap}}$ peut varier de 0° à 90° .

Au laboratoire, sur la base de travaux présentés en références [2, 7], nous avons élaboré des surfaces rugueuses d'argent en utilisant l'évaporation thermique angulaire. Après une découpe de substrats de verre d'une surface d'environ 1 cm^2 , les supports sont nettoyés en trois phases. Trois rinçages successifs (à l'éthanol, à l'acétone et à l'eau ultra-pure), de 15 minutes, assistés par les ultrasons sont effectués. Ensuite les substrats sont collés sur le module permettant de faire varier l'angle d'évaporation. Puis le module est introduit dans le réacteur d'évaporation thermique. Les campagnes d'évaporation thermique ont été réalisées en appliquant une intensité de 90 A (correspondant à une vitesse de dépôt

d'environ 3 Angströms/s) appliquée pendant 15 minutes avec une pression comprise entre 4.10^{-6} et 10^{-7} mbar. Le module qui a été mis au point nous a permis d'étudier l'évolution de l'état de surface du dépôt d'argent en fonction de l'angle d'évaporation² $\alpha_{\text{évap}}$ (voir schéma de la Figure III.2-6).

Les différents dépôts métalliques que nous avons effectués montrent que l'angle d'évaporation a une incidence directe sur l'état de surface. La Figure III.2-7 montre trois images obtenues par microscopie électronique à balayage de dépôts d'argent effectués avec des angles d'évaporation de 10° , 20° et 90° . Bien que peu résolues, il apparaît sur ces images (grossissement $\times 100.000$) que la topographie des surfaces est homogène. Lorsque l'angle d'évaporation est de 90° (flux de métal perpendiculaire à la surface), la surface est relativement lisse avec une très faible structuration visible avec notre microscope. Par contre, en inclinant le substrat par rapport au flux métallique, une structure granuleuse est clairement visible à la surface, avec des dimensions de grains variant entre 20 nm et 50 nm. Enfin pour un angle de dépôt rasant (10°), nous commençons à distinguer des grains allongés sur la surface. La résolution n'étant pas suffisante et les informations topographiques accessibles étant limitées par microscopie électronique, nous avons poursuivi nos études de la surface par microscopie à force atomique, plus adaptée à notre problématique.

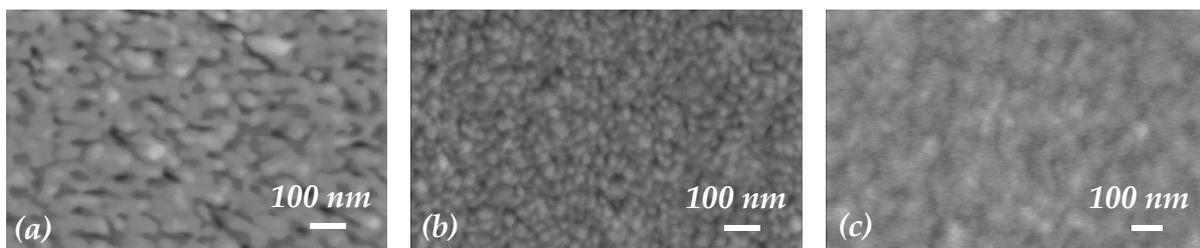


Figure III.2-7

Images de microscopie électronique à balayage de surfaces d'argent obtenues à angles d'évaporation différents.

(a) $\alpha_{\text{évap}} = 10^\circ$; (b) $\alpha_{\text{évap}} = 20^\circ$; (c) $\alpha_{\text{évap}} = 90^\circ$

Les observations précédentes ont ainsi été confirmées et complétées par microscopie à force atomique (AFM-VEECO-Nanoscope IIIa, en mode contact intermittent (IC-AFM)). Les microleviers utilisés sont de marque Nanosensors (PPP-NCHR, résonance autour de 330

² Souvent dans la littérature celui-ci est défini par rapport à la normale à la surface métallique.

kHz) et présentent un rayon de courbure à l'apex de la pointe voisin de 7nm (donnée fournisseur).

Six images illustrant les topographies de surface sont exposées sur la Figure III.2-8. Les dépôts réalisés perpendiculairement au flux (90°) présentent une structure granulaire classiquement observées dans ces conditions de synthèse. La taille des grains est conforme aux attentes, autour de 20 nm (estimation tenant compte de la forme de la pointe AFM). A partir d'un angle rasant de 20° , les grains observés présentent une forme oblate qui s'accroît avec la diminution de l'angle rasant.

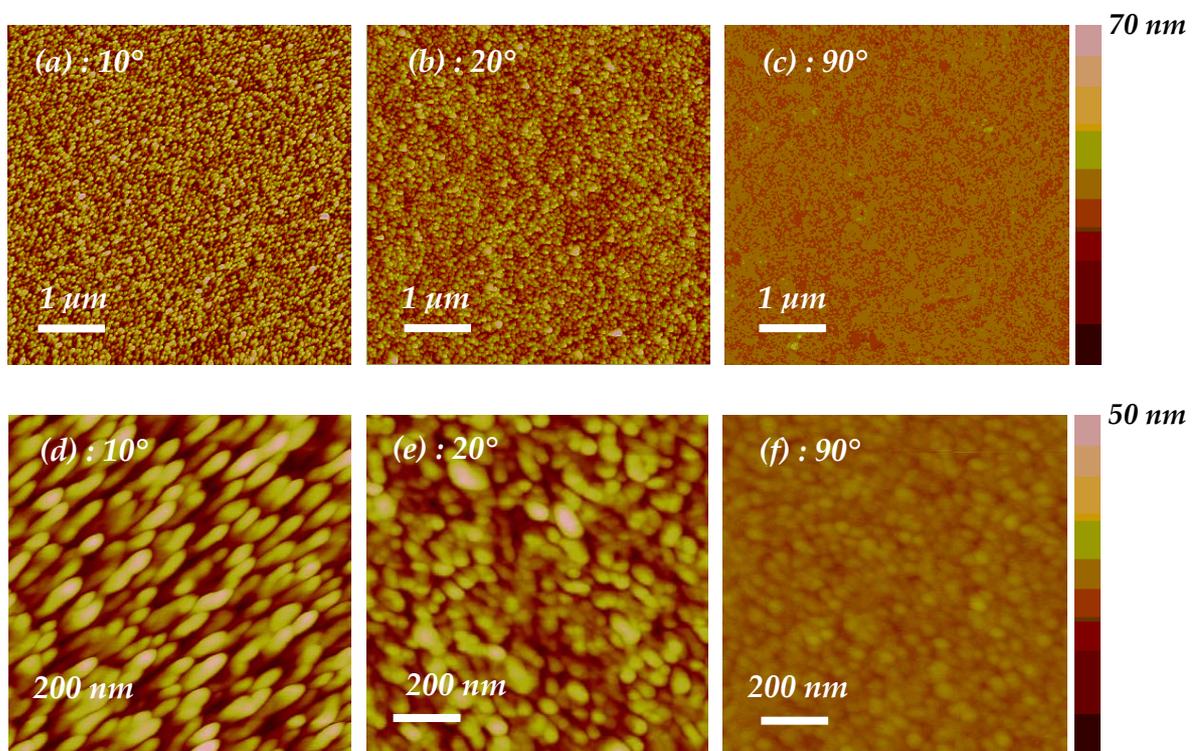


Figure III.2-8

Images (TM-AFM) de la surface d'une couche d'argent montrant le caractère granulaire des structures de surface et l'influence l'angle $\alpha_{\text{évap}}$ sur la forme des grains (en haut image $5 \times 5 \mu\text{m}$, en bas représentation $1 \times 1 \mu\text{m}$).

Pour un angle rasant de 10° , nous observons finalement des petits îlots plus ou moins asymétriques pouvant s'apparenter à des piliers inclinés. Nous avons tenté de caractériser quantitativement ces évolutions morphologiques en définissant la rugosité et le facteur de

forme. Ces paramètres caractéristiques (topographie, rugosité) pourront ensuite être introduits dans les simulations numériques.

La rugosité de surface a été déterminée à partir d'image complète ($5 \times 5 \mu\text{m}$ et $1 \times 1 \mu\text{m}$, 512×512 points par image). Néanmoins pour illustrer plus simplement la méthode utilisée, nous la présentons sur une simple ligne de balayage. A partir d'un profil de surface mesuré le long d'une ligne L , nous pouvons définir une ligne de surface moyenne comme origine de variation de hauteur Z (Figure III.2-9). Notons que cette variation de hauteur est mesurée perpendiculairement à la ligne L dans les directions $\pm Z$. Mathématiquement, la ligne moyenne est donnée par :

$$\sum_{i=1}^N Z_i = 0 \quad (\text{III.2-1})$$

Il est alors d'usage de définir la rugosité selon 3 définitions : la Rugosité moyenne (Ra pour average roughness), la rugosité quadratique (Rq ou Rms pour root mean square roughness) et enfin la plus grande différence de hauteur notée Rpp (*peak to peak roughness*). Nous avons choisi de présenter ici la rugosité Rms de nos surfaces, soit l'écart quadratique moyen de celle-ci par rapport à cette ligne moyenne. Cette rugosité (Rms) s'écrit ainsi :

$$Rms(nm) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i^2} \quad (\text{III.2-2})$$

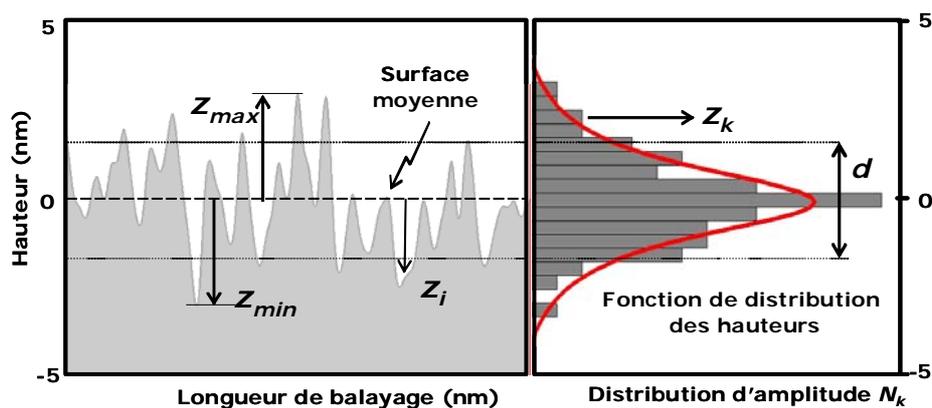


Figure III.2-9

Un profil d'une surface rugueuse et son histogramme des hauteurs

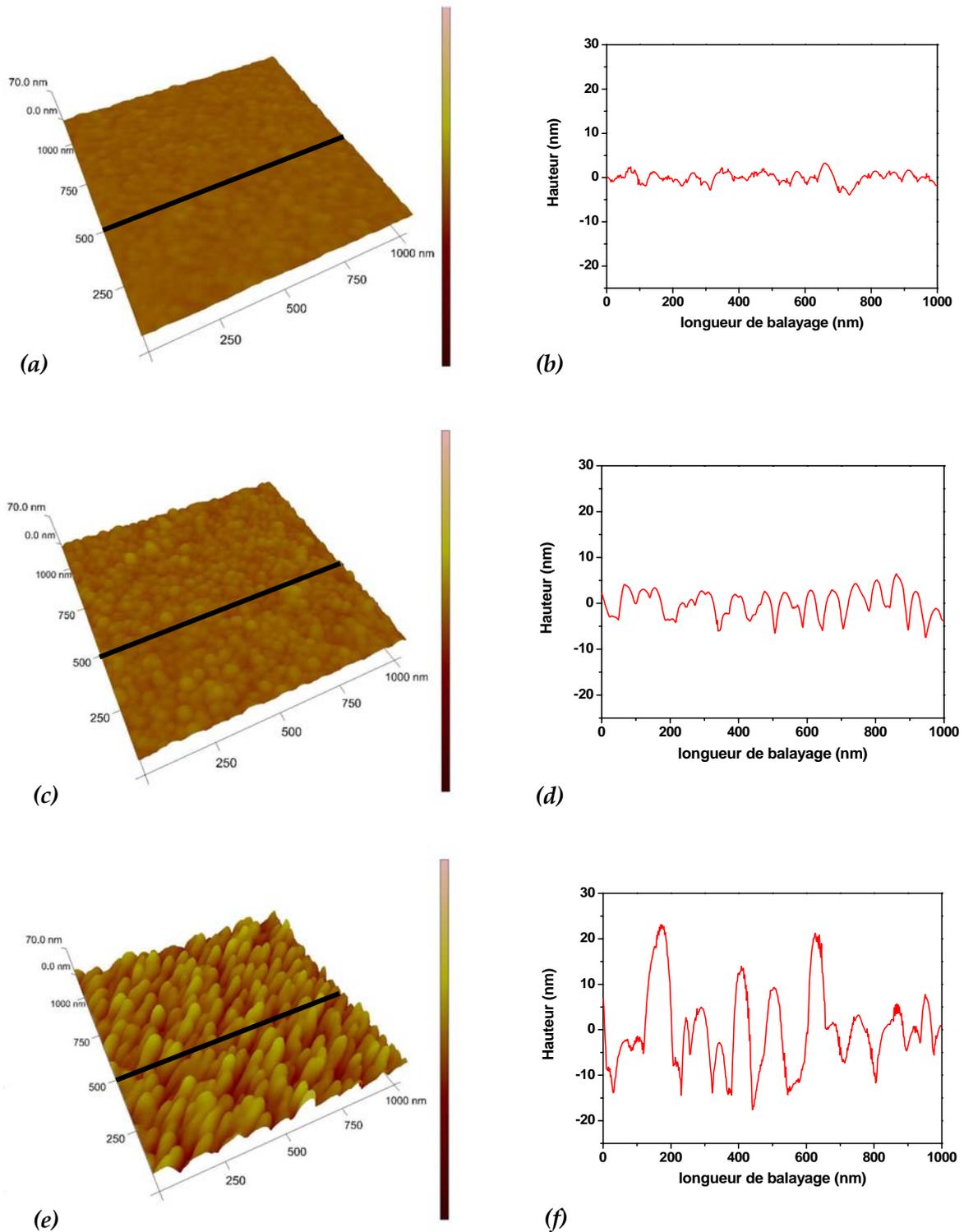


Figure III.2-10

Topographie de la surface de différents films minces d'argent ; A gauche de la figure : images AFM (obtenues en mode contact intermittent) en trois dimensions de substrats obtenus avec un angle d'évaporation de (a) 90°, (c) 40° et (e) 10° ; A droite de la figure : profile de hauteur d'une ligne de balayage des substrats obtenus avec un angle d'évaporation de (b) 90°, (d) 40° et (f) 10°.

La rugosité et la hauteur des grains (ilots) peuvent être évaluées par les profils présentés sur les Figure III.2-10 (b), (d) et (f) obtenus à partir des images AFM (a), (c) et (e). Les résultats illustrent bien que la hauteur des ilots diminue lorsque l'angle d'évaporation augmente. Par exemple, certains motifs des surfaces les plus accidentées ($\alpha_{\text{évap}} = 10^\circ$) peuvent mesurer jusqu'à 30 nm de haut (Figure III.2-10 (f)), tandis que pour des surfaces plus lisses ($\alpha_{\text{évap}} = 90^\circ$), les ilots les plus hauts sont inférieurs à 7 nm (Figure III.2-10 (b)). De ce fait on observe une augmentation de la rugosité de surface avec la diminution de l'angle d'évaporation. Selon la Figure III.2-11(a), entre 90° et 10° , la rugosité est augmentée d'un facteur 6. L'effet d'ombrage à l'échelle atomique est ainsi d'autant plus marqué lorsque la direction des atomes métalliques est presque parallèle aux substrats. Par conséquent, les atomes de métal s'accumulent préférentiellement sur les sites de nucléation pour former des structures de plus en plus grosses. Ce phénomène s'accroît lorsque $\alpha_{\text{évap}}$ tend vers 0. Ceci se comprend très bien car plus l'effet d'ombrage est grand, plus les motifs grossissent vite durant l'évaporation, ce qui accroît encore l'effet d'ombrage et d'orientation des grains.

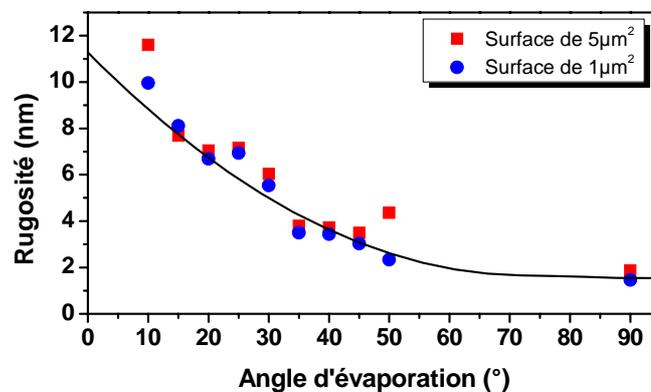


Figure III.2-11

(a) Rugosités (RMS : Root Mean Square) mesurées (en prenant en compte des surfaces de $5\mu\text{m}^2$ et $1\mu\text{m}^2$) sur des échantillons d'argent réalisés avec différents angles d'évaporation. L'amplitude de hauteur est calculée par rapport au plan moyen de la surface

Nous définissons le facteur de forme f comme le rapport du plus grand axe de symétrie L sur le plus petit axe de symétrie l (en vue de dessus de la surface métallique). Ce paramètre qui caractérise l'anisotropie de forme a été mesuré à partir des images AFM et confirmé sur

une vingtaine d'îlots pour chaque échantillon. Le résultat, exposé sur la Figure III.2-12, montrent que ce facteur est multiplié par environ 3 lorsqu'on évapore le métal en faisant varier l'angle $\alpha_{\text{évap}}$ de 90° à 10° . De plus, les images AFM (par exemple l'image de la Figure III.2-10 (e)) mettent en évidence une orientation commune de l'ensemble structures de surface. Ces structures s'orientent en fonction de la direction d'évaporation de sorte que l'axe de plus grande symétrie soit perpendiculaire à la direction des atomes métalliques incidents.

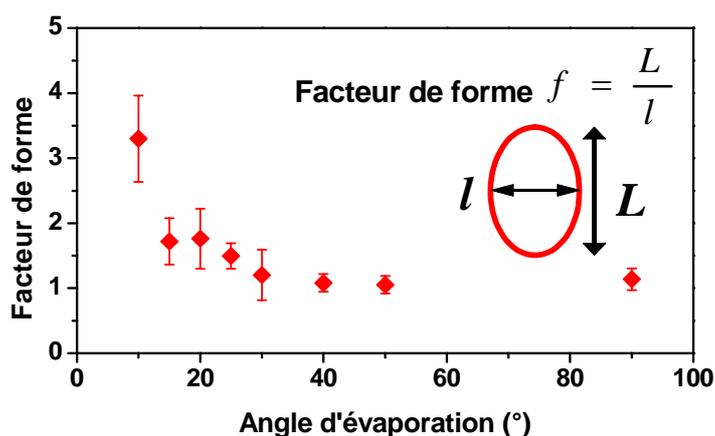


Figure III.2-12

Evolution du facteur de formes des îlots de surface en fonction de l'angle d'évaporation.

A partir des analyses précédentes, il apparaît qu'à des échelles nanométriques, nos surfaces ne sont pas lisses. Ce résultat est particulièrement important car il peut expliquer les effets d'exaltation de surface observés expérimentalement par spectroscopie Raman. En effet, comme nous l'avons déjà indiqué, depuis les années 1970, il est bien connu que la rugosité de la surface joue un rôle important sur la propagation et la localisation des plasmons de surface, entraînant des confinements électromagnétiques très importants à l'origine de l'exaltation Raman.

Afin d'évaluer l'effet de la structuration sur l'intensité de la diffusion Raman exaltée de surface, nous avons effectué des dépôts de cristal violet sur nos échantillons. Le cristal violet est une molécule connue pour fournir un signal Raman intense et est souvent utilisée comme référence lors d'étude SERS. Le dépôt du cristal violet sur les surfaces rugueuses a

toujours été réalisé en suivant le même protocole. Une goutte de solution aqueuse de cristal violet (4 ppm) est déposée sur la surface d'argent. Ensuite, l'échantillon est placé sous une hotte pendant quelques heures (6 à 12h) afin qu'il sèche de manière lente. La Figure III.2-13 présente plusieurs spectres Raman caractéristiques du cristal violet en fonction de l'angle d'évaporation. On remarque une très forte exaltation du signal. Le signal de diffusion enregistré sur le substrat lisse est très faible en comparaison du spectre obtenu sur le substrat structuré. Ces résultats mettent en évidence une exaltation d'un facteur de plus de 2200 de la diffusion Raman du cristal violet sur substrat rugueux par rapport au substrat lisse.

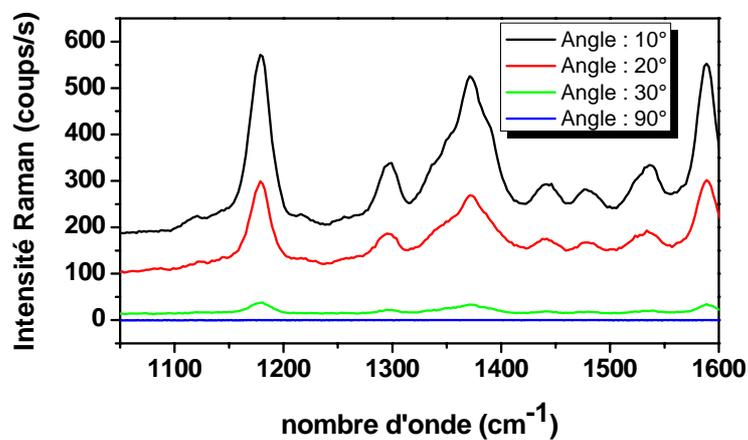


Figure III.2-13

Spectres du cristal violet enregistré sur substrats rugueux d'argent réalisés avec différents angles $\alpha_{\text{évap}}$ (longueur d'onde d'excitation : 514,5 nm ; temps d'acquisition : 60 s ; puissance : 1,5 mW ; résolution : 4 cm⁻¹)

La Figure III.2-14 reporte la variation de l'intensité des raies à 1179, 1371 et 1589 cm⁻¹ en fonction de l'angle d'évaporation $\alpha_{\text{évap}}$. Il apparaît qu'un angle rasant de 10° est un optimum dans nos conditions opératoires.

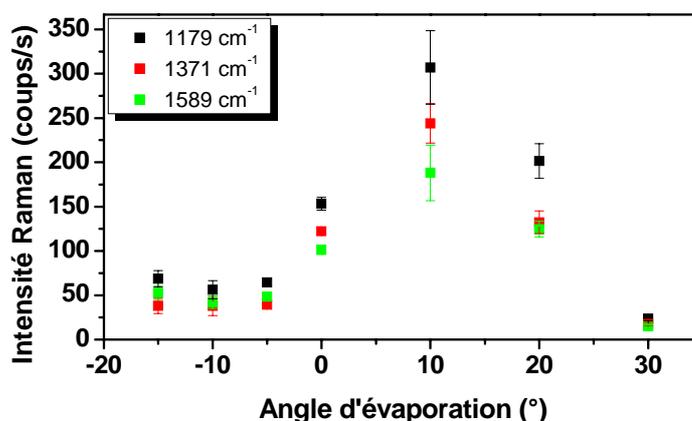


Figure III.2-14

Variation de l'intensité Raman des bandes à 1179, 1371 et 1589 cm⁻¹ du spectre SERS du cristal violet en fonction de l'angle d'évaporation $\alpha_{\text{évap}}$. (longueur d'onde d'excitation : 514,5 nm ; temps d'acquisition : 60 s ; puissance : 1,5 mW ; résolution : 4 cm⁻¹ ; substrat rugueux d'argent)

Compte tenu de l'anisotropie de forme qui a été souligné lors des études par microscopie à force atomique, nous avons étudié l'influence de l'orientation du champ électrique de l'onde incidente par rapport à l'axe de plus grande symétrie des motifs de surface des substrats rugueux. Cette étude a été menée sur des échantillons préparés en appliquant un angle $\alpha_{\text{évap}}$ de 10°. Sachant que les grains d'argent croissent selon une direction perpendiculaire à la direction d'évaporation (cf. étude bibliographique du début du chapitre), nous avons placé une marque visuelle sur les échantillons afin de repérer l'axe de plus grande symétrie des motifs de surface. Etant donné que la lumière laser incidente et le signal Raman diffusé sont polarisés avant d'être dispersé par les réseaux du spectromètre, il est relativement simple de maîtriser l'orientation du champ électrique incident par rapport à l'axe de plus grande symétrie des motifs de surface. La Figure III.2-15, montre l'influence de l'angle $\alpha_{\vec{E}}$ que forment la direction du champ électrique incident avec l'axe de plus grande symétrie des motifs de surface. L'évolution de l'intensité des bandes à 1179, 1371 et 1589 cm⁻¹ est représentée sur cette figure. Ces expériences mettent en exergue une direction privilégiée des phénomènes de diffusion Raman exaltée de surface. Le cas le plus favorable a été observé lorsque le champ est perpendiculaire à l'axe de plus grande symétrie des motifs $\alpha_{\vec{E}} = 90^\circ$. Inversement, lorsque $\alpha_{\vec{E}} = 0^\circ$ ou 180° la diffusion Raman est très nettement atténuée.

Notons que le rapport d'intensité entre le cas le plus favorable et le moins favorable peut atteindre 4,5.

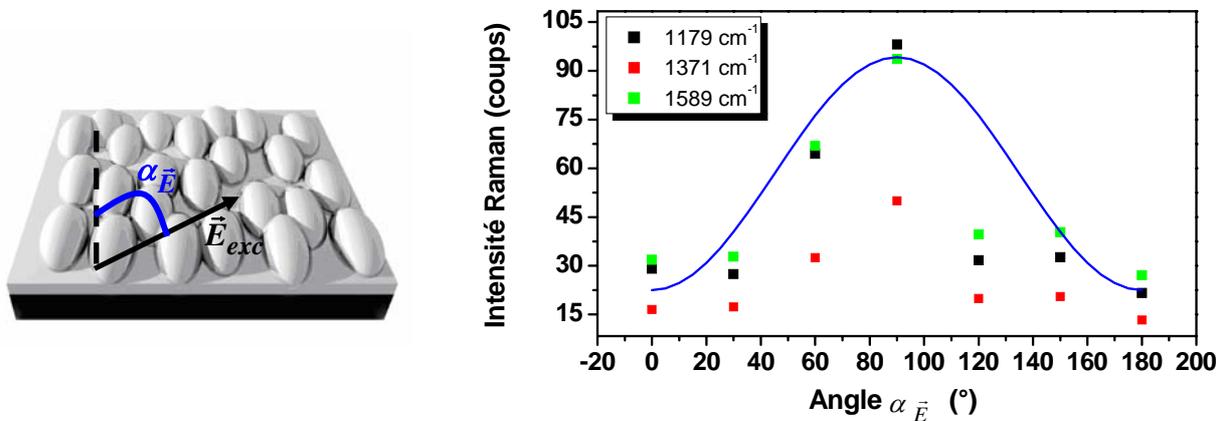


Figure III.2-15

Variation de l'intensité Raman des bandes à 1179, 1371 et 1589 cm^{-1} du spectre SERS du cristal violet en fonction de l'angle $\alpha_{\vec{E}}$ définissant l'orientation du champ électrique par rapport à l'axe de plus grande symétrie des motifs.

(longueur d'onde d'excitation : 514,5 nm ; temps d'acquisition : 60 s ; puissance : 1,5 mW ; résolution : 4 cm^{-1} ; substrat rugueux d'argent ; angle d'évaporation : 10°)

Comme nous venons de le voir, l'élaboration de substrats SERS-actifs en utilisant l'évaporation est simple et rapide. L'étude que nous avons présentée montre que la rugosité est accrue lorsque l'angle d'incidence de l'évaporation est rasante ($\alpha_{\text{évap}} = 10^\circ$). Cette technique permet d'obtenir des motifs de surface anisotropiques avec un facteur de forme de l'ordre de 3 pour ($\alpha_{\text{évap}} = 10^\circ$). De plus les motifs sont orientés dans la même direction. Les substrats SERS-actifs d'argent sont donc structurés. Nous tenterons dans le chapitre 4 d'expliquer l'origine des phénomènes d'exaltation observés à l'aide de modélisation des cartographies de champs électriques locaux.

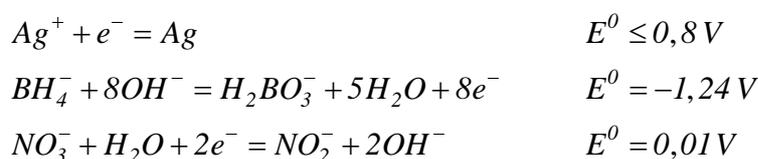
III.3 Nanoparticules et SERS

III.3.1 Introduction

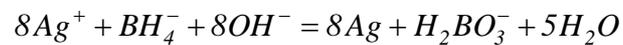
Cette partie du travail a pour objectif d'étudier l'exaltation Raman générée par des particules métalliques agrégées ou organisées sur des substrats, notamment en essayant d'établir un lien avec les effets de confinement électromagnétique. Le premier volet de l'étude concerne le suivi d'agrégats d'argent. Le second volet de l'étude a été motivé par le désir de maîtriser la géométrie des agrégats métalliques. L'objet de ce chapitre est d'exposer les caractéristiques des substrats. Pour ce faire, une étude de caractérisation par microscopie électronique et AFM a été mise en place. Afin d'engager la discussion du chapitre suivant nous relèverons les tendances générales des augmentations du signal de diffusion Raman.

III.3.1.a Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent

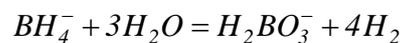
Les nanoparticules d'argent ont été fabriquées en suivant le protocole de A. Creighton [13]. La méthode consiste à réduire du nitrate d'argent (AgNO_3) par du borohydrure de sodium (NaBH_4). Une solution de nitrate d'argent, concentrée à 10^{-3} mol/L, a été préparée en dissolvant une poudre d' AgNO_3 (Aldrich, pureté > 99%) dans de l'eau distillée. De même, une poudre de borohydrure de sodium (Aldrich, pureté > 99%) a été dissoute dans de l'eau distillée afin d'obtenir une solution à 10^{-3} mol/L. La synthèse des nanoparticules d'argent est réalisée en introduisant 75 mL de solution de NaBH_4 dans une fiole jaugée de 100 mL. On place la fiole dans un bain glacé et on agite la solution. L'ensemble est placé sous une hotte afin de se protéger des émanations de dihydrogène se produisant lors de la synthèse. Ensuite, 25 mL de solution de nitrate d'argent sont introduits au goutte-à-goutte tout en maintenant une forte agitation. La synthèse se termine lorsqu'il n'y a plus de dégagement de dihydrogène, c'est-à-dire 30 à 45 min plus tard. Lors de la synthèse, plusieurs réactions sont envisageables [14, 15]:



Compte tenu de potentiels standards des couples oxydant/réducteur mis en jeu, l'équation d'oxydoréduction qui se produit lors de la synthèse est la suivante :



Au cours de la synthèse la réduction des ions argent par le borohydrure est en compétition avec la réduction de l'eau :



Au terme de la synthèse, la solution colloïdale est de couleur jaune car elle absorbe dans le bleu (ceci explique que l'œil perçoive essentiellement la couleur complémentaire). Les solutions de nanoparticules d'argent ainsi obtenues sont conservées au réfrigérateur et à l'abri de la lumière. Elles restent stables pendant plusieurs semaines.

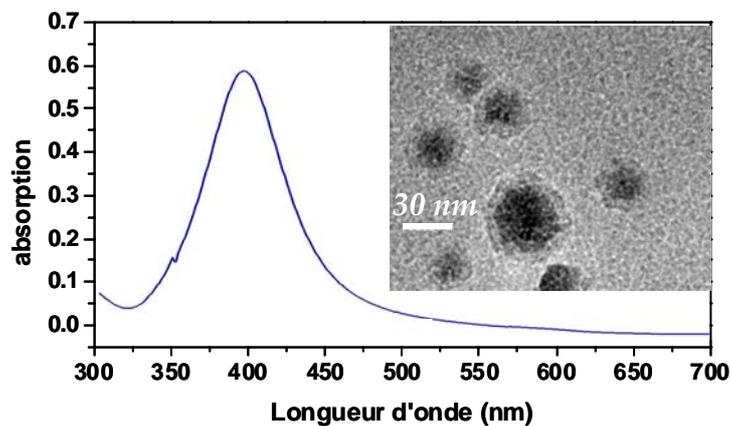


Figure III.3-1

Spectre UV-visible d'une solution colloïdale d'argent ; (encart) Image de microscopie électronique en transmission d'un dépôt de colloïdes d'argent.

Le spectre d'absorption UV-visible sur la Figure III.3-1 présente un seul pic d'absorbance, autour de 400 nm. Cette bande d'absorption permet de connaître la position de la résonance des plasmons localisés. Lorsque qu'il n'y a pas d'agrégation, la taille des particules est homogène et on observe une seule bande d'absorption. Les nanoparticules d'argent sont donc bien dispersées en solution et elles sont maintenues à distance les unes des autres par la présence des anions nitrate. Ce pic d'absorbance est caractéristique de nanoparticules d'argent sphériques dont les diamètres sont d'environ 15 à 20 nm. Ce résultat a été confirmé par des analyses de microscopie électronique en transmission.

III.3.1.b Activation de l'agrégation

Nous l'avons vu dans les chapitres précédents, l'effet SERS se manifeste lorsque des points singuliers (interstices, pointes, arrêtes...) sont présents à la surface des métaux nobles. Or les nanoparticules en solution sont très dispersées, ce qui ne réunit pas les conditions pour augmenter significativement la diffusion Raman. Il est donc nécessaire d'agréger les nanoparticules afin de susciter la formation d'amas métalliques aux reliefs accidentés. Souvent un cation métallique est ajouté, par exemple le cuivre (Cu^{2+}), afin de complexer les anions stabilisants et ainsi de déclencher l'agrégation des nanoparticules d'argent [14, 15].

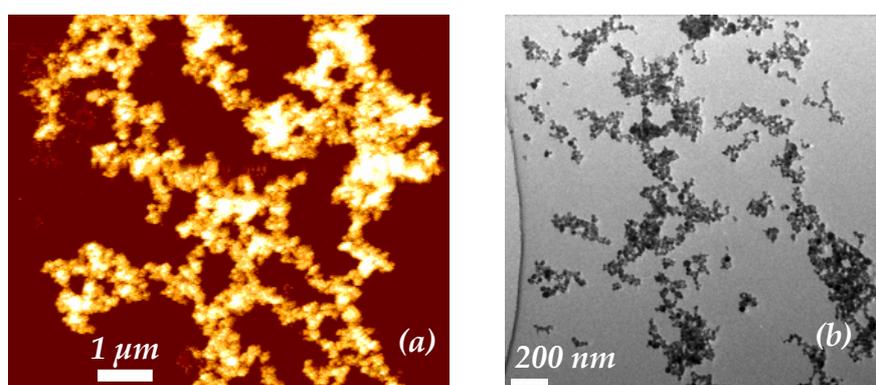


Figure III.3-2

(a) Image AFM d'agrégats d'argent après ajout de bipyridine (10^{-3} mol/L) ; (b) Image MET tirée de la référence [14] de l'état d'agrégation des nanoparticules d'argent avec les mêmes conditions + ajout de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Cependant nous nous sommes aperçus que la molécule de 2-2' bipyridine remplit également le rôle d'activateur. De plus, le fait de ne pas additionner de cation limite l'agrégation. De ce

fait, il est plus simple de caractériser chaque agrégat. Par conséquent, lors de nos expériences, seule 0,05 mL de solution contenant la molécule sonde (2-2' bipyridine à 10^{-2} mol/L) a été ajoutée à 0,05 mL de solution colloïdale afin d'activer l'agrégation. Comme en témoigne la Figure III.3-2, les nanoparticules d'argent s'agrègent dans ces conditions en formant des chaînes. Le choix d'étudier l'état d'agrégation des nanoparticules d'argent en ajoutant de la bipyridine a été motivé par l'objectif final de ce travail. En effet, nous voulions étudier l'effet SERS à différents endroits (bords, milieu, singularités géométriques) d'un agrégat et ceci à l'aide d'une molécule dont le spectre Raman est connu et ne présentant pas d'effet de résonance dans la gamme de longueur d'onde d'excitation envisagée (400-700 nm).

En gardant à l'esprit d'étudier les variations du spectre Raman de la molécule de bipyridine en différents endroits d'un agrégat, nous avons utilisé la pointe de l'AFM pour localiser précisément quelques agrégats. En effet en gravant avec la pointe le substrat de silice sur lequel sont déposés les agrégats d'argent, il est possible de repérer ensuite au microscope optique la zone imagée à l'AFM. Ces marques visibles nous ont permis d'étudier le spectre Raman de la bipyridine sur deux agrégats en particulier. Les images AFM de la Figure III.3-3 et de la Figure III.3-4 en montrent leurs géométries. Etant donné les grandes dimensions de ceux-ci, nous avons pu cibler certaines zones (à l'aide du microscope optique) avec le faisceau laser incident. Les signaux Raman enregistrés sur ces agrégats ne sont pas très intenses. En effet, afin de ne sonder qu'une partie de l'agrégat, le centre du faisceau est positionné un petit peu à côté de celui-ci. Compte tenu que l'énergie du faisceau se répartit selon une loi gaussienne, les spectres présentés ci-dessous n'ont pas été enregistrés dans des conditions optimales.

Le premier agrégat présente trois cavités aux abords desquels nous avons enregistré le signal de diffusion de la bipyridine. Les zones sondées ainsi que les spectres correspondants sont exposés sur la Figure III.3-3.

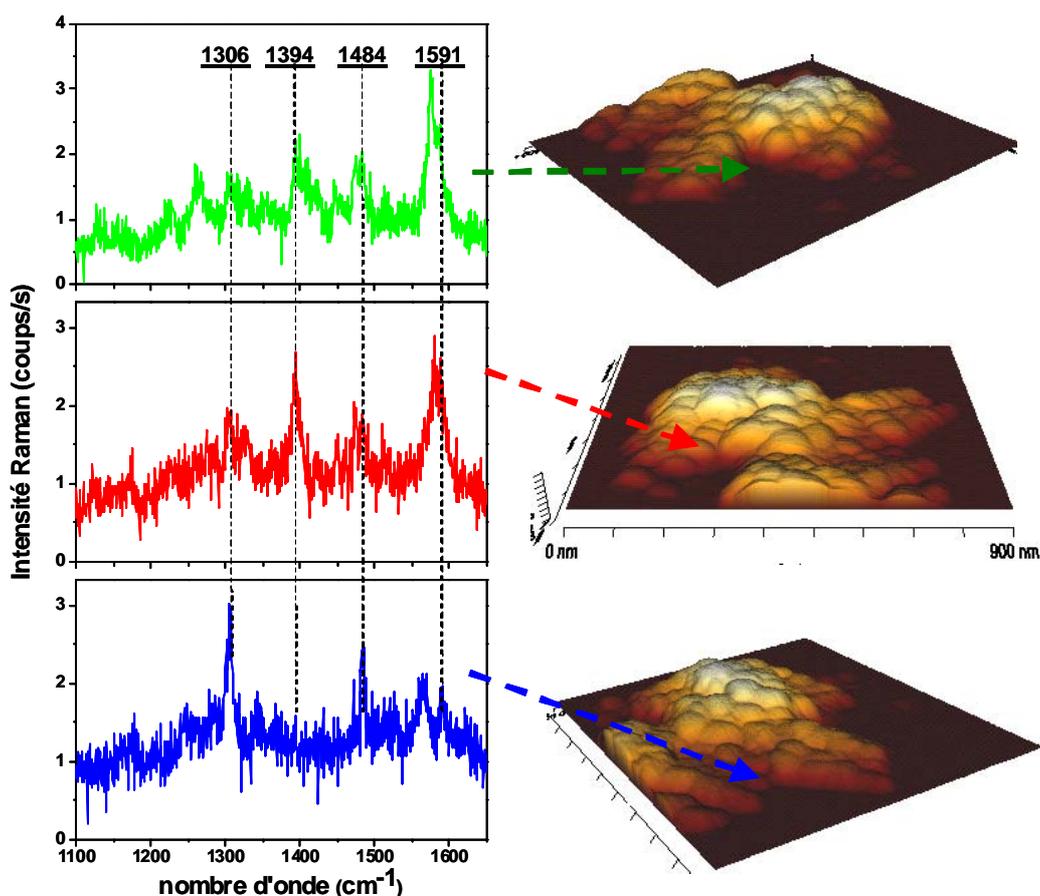


Figure III.3-3

Spectres SERS de la bipyridine en fonction de la position sur l'agrégat (longueur d'onde d'excitation : 514,5 nm ; temps d'acquisition : 60 s ; puissance : 1 mW ; résolution spectrale : 1 cm⁻¹) ; (b) Image AFM en 3 dimensions de l'agrégat suivant trois angles de vue (0,9 μm x 1,1 μm x 80 nm) (les flèches indiquent les zones approximatives que nous avons voulu sonder)

Les spectres Raman varient en fonction de la zone sondée. Le spectre a été obtenu en focalisant le faisceau laser incident sur une zone présentant une cavité « ouverte » dont le relief s'élève en pente douce. Le spectre rouge de la Figure III.3-3 a été enregistré aux abords d'une cavité un peu plus fermée que la première et dont le relief est plus abrupt. On observe plusieurs changements significatifs. Une bande relativement intense à 1394 cm⁻¹ que nous n'avions pas observée auparavant apparaît. Les bandes à 1591 et à 1560 cm⁻¹ ne sont pas résolues dans ce spectre et nous ne voyons qu'un seul pic vers 1579 cm⁻¹. Le mode à 1484 cm⁻¹ est très peu intense, tout comme le mode à 1306 cm⁻¹. Nous pouvons remarquer que cette diminution en intensité s'accompagne de la présence de bandes pointées à 1326 et 1474 cm⁻¹. Enfin le troisième spectre, en vert sur la Figure III.3-3, correspond à une cavité très similaire à la

précédente. Ce spectre semble présenter les caractéristiques du spectre en rouge, mais aussi du spectre en noir dans une moindre mesure. Ce qu'il y a de notable concerne les bandes peu intenses à 1328 et 1349 cm^{-1} .

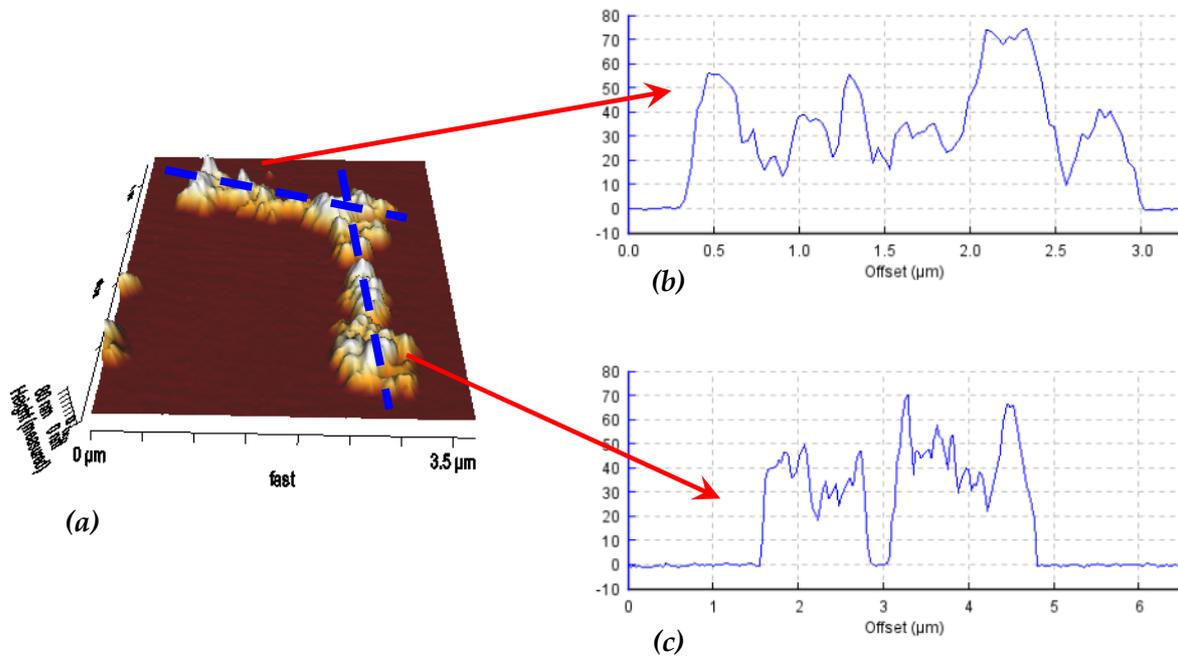


Figure III.3-4

Etude du profil d'un agrégat ; (a) Image AFM ($3,5 \mu\text{m}^2$) de l'agrégat après dépôt de bipyridine ; (b) et (c) profils des hauteurs des deux branches de l'agrégat

Le second agrégat se compose de deux branches, dont les profils de hauteur sont présentés sur la Figure III.3-4. D'après ces profils et compte tenu des diamètres (environ 20 nm) des nanoparticules en solution, l'agrégat est constitué de 3 à 5 couches de nanoparticules aux altitudes les plus élevées et d'environ 1 à 2 couches en moyenne. Notre choix s'est porté sur cet amas de nanoparticules d'argent en raison des deux branches quasi-perpendiculaires qui le composent. En effet, en ajustant la position de l'échantillon sous le faisceau laser en spectroscopie Raman, la possibilité d'étudier deux configurations de polarisations très différentes s'est présentée. Les spectres Raman de la bipyridine enregistrés sont assez proches les uns des autres. Il ne semble donc pas y avoir d'effet notable de l'orientation du champ électrique par rapport à la direction des branches qui composent l'agrégat.

Remarquons d'autre part, que les spectres enregistrés sur cet amas sont très proches du spectre représenté en bleu de la Figure III.3-3.

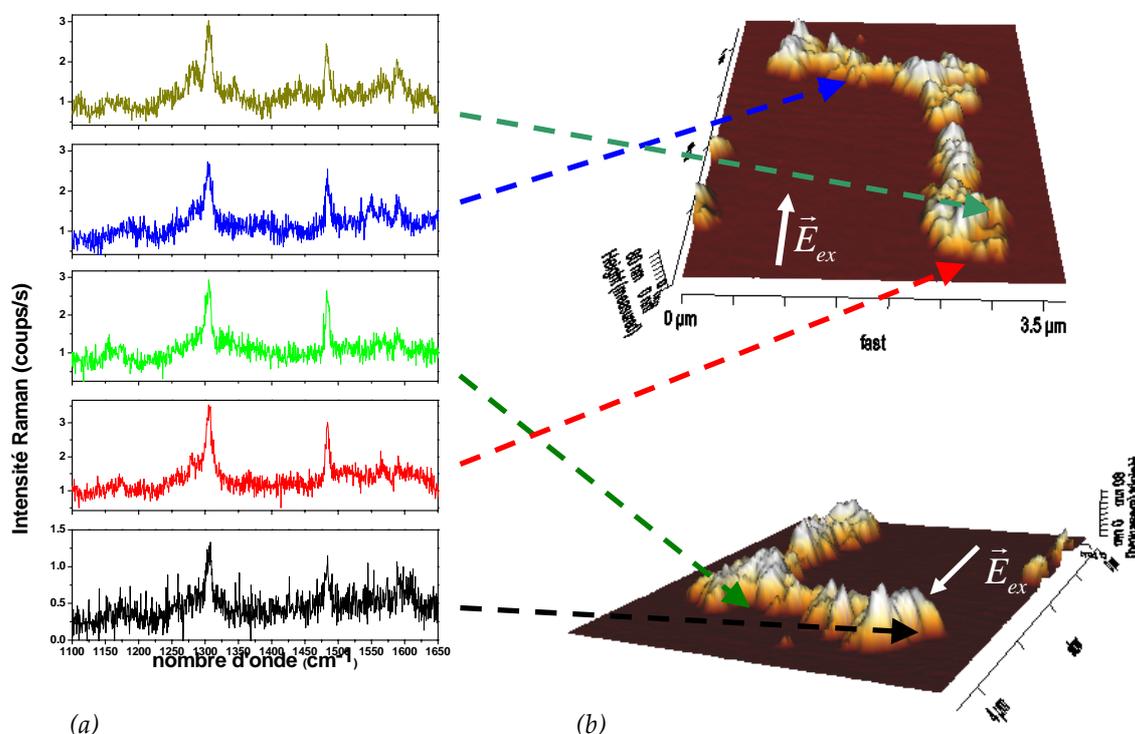


Figure III.3-5

(a) Spectres SERS de la bipyridine en fonction de la position sur l'agrégat (longueur d'onde d'excitation : 514,5 nm ; temps d'acquisition : 60 s ; puissance : 1 mW ; résolution spectrale : 1 cm⁻¹) ; (b) Image AFM en 3 dimensions de l'agrégat suivant deux angles de vue (3,75 μm x 4,5 μm x 80 nm) (les flèches indiquent les zones approximatives que nous avons voulu sonder)

Ces premières observations semblent indiquer que la géométrie locale des agrégats métalliques a une incidence sur les spectres SERS de la molécule de bipyridine. Dans le chapitre IV, nous livrerons une interprétation de ces variations de spectres. Cette analyse s'appuiera notamment sur une étude numérique du champ électrique (norme, orientation, gradient) local régnant aux abords de géométries proches de celles rencontrées expérimentalement. Le calcul des modes vibrationnels complètera l'étude et permettra d'engager une discussion sur les variations d'intensité de certaines raies.

III.3.2 Substrats nano-structurés 2D

Le travail présenté dans cette partie a été réalisé dans l'objectif de structurer l'arrangement des nanoparticules d'or sur des substrats de silicium ou de verre. En collaboration avec le professeur Alain M. Jonas de l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve (UCL), Belgique et Audrey Bouvrée (IMN), des motifs aux dimensions nanométriques lignes et cercles concentriques ont été réalisés par nanolithographie électronique. Ces structures ont été fonctionnalisées afin d'y greffer de manière sélective des nanoparticules d'or. Grâce à cette méthode, il est possible de maîtriser la disposition des nanoparticules sur des substrats de silicium et ainsi de créer des substrats SERS-actifs avec des motifs de surface de formes diverses et variées. Outre tout le potentiel applicatif, nous montrerons dans le chapitre IV quels intérêts peuvent apporter ces substrats sur la compréhension de l'effet SERS.

III.3.2.a Synthèse et caractérisation des nanoparticules

Au XVII^{ème} siècle, les nanoparticules d'or étaient déjà utilisées en tant que pigment pourpre dans le verre, l'émail ou encore la porcelaine. En 1857, Michael Faraday [16] prépara les premières solutions colloïdales en réduisant une solution de chlorure d'or par du phosphore dans du disulfure CS₂. Au cours du XX^{ème} siècle, de nombreuses méthodes ont été développées pour fabriquer des solutions colloïdales d'or. Une des méthodes les plus courantes, développée dans la deuxième partie du XX^{ème} [17, 18], consiste à réduire en milieu aqueux un sel d'acide chloraurique (HAuCl₄) par une solution de citrate de sodium (Na₃C₆H₅O₇).

Les nanoparticules d'or ont été préparées selon la méthode proposée par J. Turkevich [17] à partir d'une solution aqueuse d'acide chloraurique à 1% massique et d'une solution concentrée à 38,8 mmol/L de citrate de sodium. Après avoir porté à ébullition 90 mL d'eau pure, 1 mL de solution de HAuCl₄ est introduit dans le milieu réactionnel soumis à une forte agitation. Après homogénéisation de la solution (1 minute d'agitation), toujours en conservant le milieu réactionnel à ébullition sous une forte agitation, 1,5 mL de la solution de citrate de sodium sont ajoutés au goutte-à-goutte. Ces conditions sont maintenues pendant 10 minutes après l'ajout de Na₃C₆H₅O₇. Ensuite on laisse refroidir la solution à température

ambiante, puis on la conserve au réfrigérateur et à l'abri de la lumière afin de garantir la stabilité des nanoparticules d'or. Elle peut être conservée plusieurs mois.

Cette synthèse permet d'obtenir une solution rouge rubis composée de nanoparticules sphériques (Figure III.3-6 (b)). Selon le spectre UV-visible de la Figure III.3-6 (a), la solution colloïdale d'or absorbe à 520 nm. De plus ce spectre présente un pic unique d'absorption permettant d'en conclure que les nanoparticules sont dispersées en solutions.

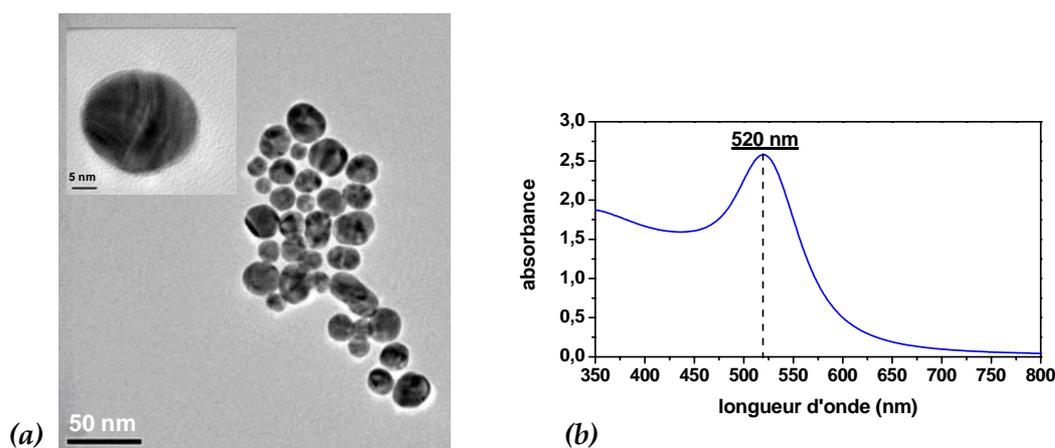


Figure III.3-6

(a) Image MET de nanoparticules d'or réalisées selon la méthode J. Turkevici ; (b) Spectre UV-visible d'une solution de colloïdes d'or

Les mesures de DLS³ (Figure III.3-7 (a)) ont montré que les diamètres des nanoparticules se répartissent autour de 20 nm. Cette mesure est cohérente vis-à-vis du pic d'absorption à 520 nm observé en UV-visible [19]. En complément, une étude statistique, assistée par MET, a été réalisée sur 122 particules d'or. L'histogramme de la Figure III.3-7 (b) présente la répartition en diamètre des particules observées. Selon cette étude, les diamètres des nanoparticules se répartissent entre 10 et 28 nm. Notons que plus de 50% des nanoparticules d'or ont des diamètres égaux à $20 \pm 2,5$ nm.

³ DLS : Dynamic Light Scattering ; Modèle NanoS Zetasizer

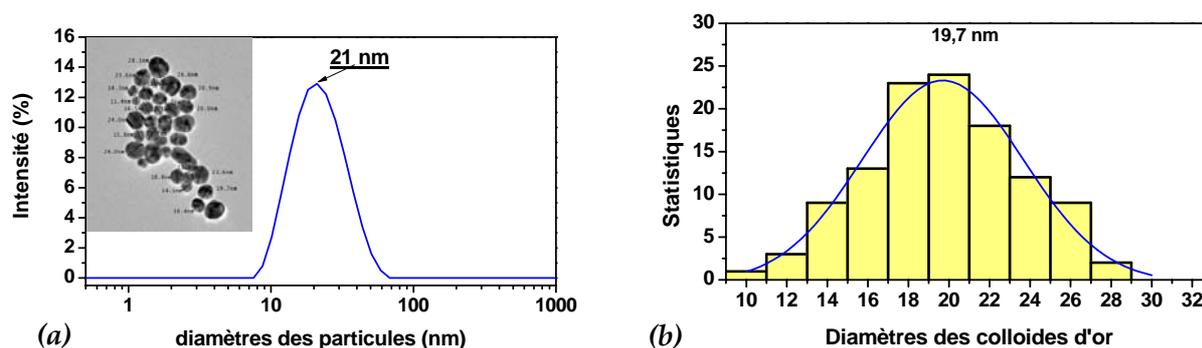


Figure III.3-7

(a) Répartition en diamètre des nanoparticules d'or obtenue par DLS ; (b) Répartition des diamètres de nanoparticules obtenues (mesures effectuées par microscopie électronique en transmission)

III.3.2.b Principe du greffage des nanoparticules

Ces dernières années, l'envie de combiner les avantages des substrats solides métalliques et des nanoparticules a incité la communauté scientifique à mettre au point de méthodes pour « fixer » les colloïdes sur des substrats. Parmi ces méthodes, le greffage par interaction électrostatique a été développé récemment [20-25]. Ce greffage est assuré en insérant un agent chimique (un organosilane bi-fonctionnel) entre la nanoparticule métallique et un substrat de verre ou de silicium. Le principe de l'immobilisation des nanoparticules est exposé sur la Figure III.3-8.

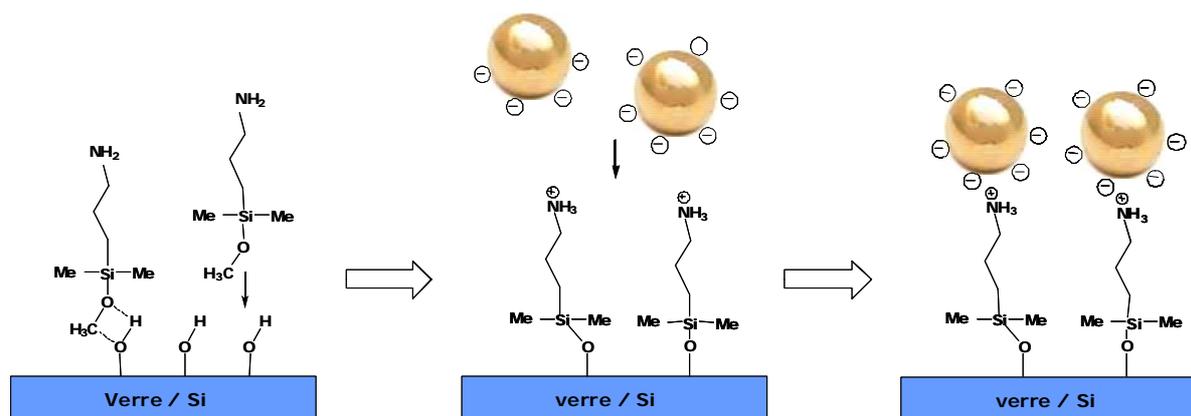


Figure III.3-8

Principe du greffage de nanoparticules d'or sur les substrats de verre fonctionnalisés par le (3-Aminopropyl)-diméthyléthoxysilane (APDMES)

Lorsque des organosilanes sont déposés sur du verre de silice ou du silicium, les fonctions hydroxyles de surface réagissent avec les fonctions oxysilanes. Se forment alors des liaisons chimiques Si-O entre le substrat et l'organosilane. Une monocouche d'organosilane recouvre le substrat. Ensuite, lors du dépôt de nanoparticules d'or, les fonctions amines (chargées positivement) de l'organosilane se lient par interactions électrostatiques avec les anions citrates (charges négatives) présents à la surface des colloïdes.

III.3.2.c Greffage contrôlé de nanoparticules d'or

α Protocole de greffage

Le but de ce travail est d'élaborer des substrats SERS-actifs 2D dont la géométrie de surface est parfaitement contrôlée. Le dépôt de nanoparticules d'or sur substrat de silicium offre la possibilité d'obtenir une monocouche. Reste à relever le défi de la maîtrise minutieuse du dépôt. Nous souhaitons être capable de déposer des nanoparticules d'or sur des zones choisies afin de générer des motifs de tailles (inférieures à 50 nm) et de formes différentes. Dans cette optique, sur la base de nos compétences et d'une collaboration avec le professeur Alain M. Jonas de l'Institut de la Matière Condensée et Nanosciences à l'Université Catholique de Louvain, le greffage contrôlé des nanoparticules a été assisté par l'utilisation de masques nanolithographiés (nanolithographie électronique) en PMMA (polyméthacrylate de méthyle). Le principe de la méthode est schématisé sur la Figure III.3-9.

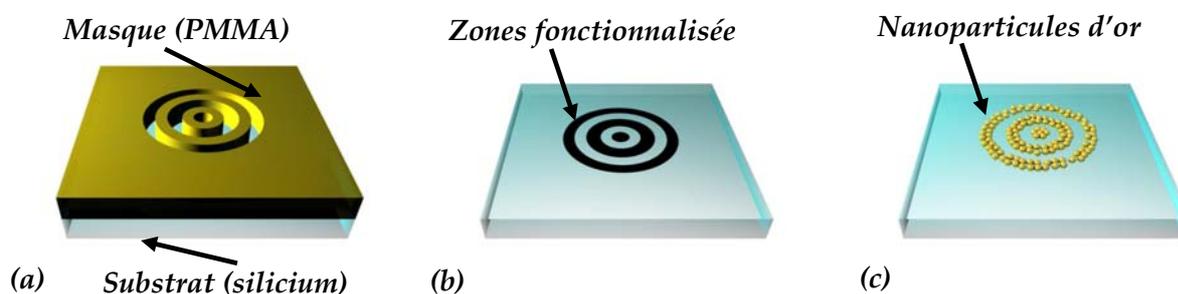
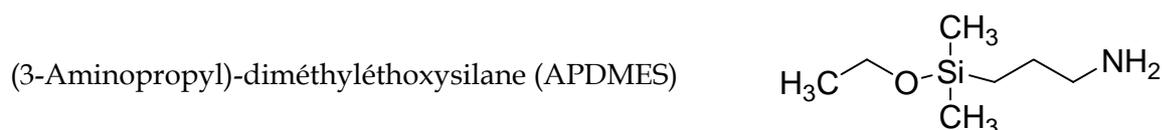


Figure III.3-9

(a) Echantillon de silicium avec un masque de PMMA nanolithographié ; (b) Fonctionnalisation en phase vapeur du substrat avec l'APDMES et dissolution du masque de PMMA avec du dichlorométhane ; (c) Greffage des nanoparticules sur les zones fonctionnalisées en immergeant les échantillons dans une solution de nanoparticules d'or.

A partir des échantillons nano-lithographiés, le dépôt de colloïdes d'or se décompose en trois étapes. Une première étape de nettoyage au cours de laquelle le substrat est rincé pendant 5 minutes à l'acétone tiède, puis 5 minutes au dichlorométhane. Ensuite l'échantillon est irradié par des rayons ultraviolets pendant 5 minutes avant d'être trempé pendant 5 minutes dans l'éthanol. Enfin, l'échantillon est séché sous un flux de diazote. Lors de la deuxième étape du procédé, l'échantillon est fonctionnalisé par les organosilanes. Dans ce travail, nous avons utilisé le (3-Aminopropyl)-diméthyléthoxysilane (APDMES).



La fonctionnalisation des échantillons est effectuée en phase vapeur. La Figure III.3-10 montre deux photographies du dispositif expérimental utilisé lors de cette étape. Après avoir placé les échantillons de la manière exposée sur la Figure III.3-10 (a), le porte-échantillon est placé dans un tube Schlenk. 0,1 mL d'APDMES à 97% en masse sont introduits dans le tube sous atmosphère d'azote. La vaporisation des organosilanes est assurée par le chauffage à 110 °C d'un bain d'huile de synthèse. Le chauffage est maintenu pendant toute une nuit. Au terme de cette étape, l'élimination des molécules d'APDMES n'ayant pas réagi avec le substrat de silice est réalisée grâce à une solution de dichlorométhane. Cette étape permet également de dissoudre le PMMA. Ainsi, seules les zones non cachées par le masque sont fonctionnalisées.

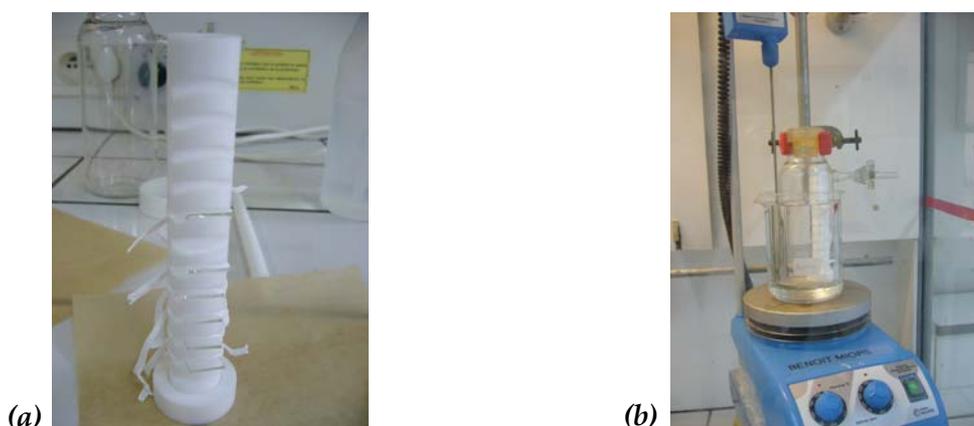


Figure III.3-10

(a) Porte-échantillon conçu pour la fonctionnalisation en phase vapeur ; (b) Porte-échantillon introduit dans un tube Schlenk. La vaporisation des organosilanes est assurée par le chauffage d'un bain d'huile de synthèse.

Enfin, lors de la dernière étape du procédé, les échantillons sont immergés dans une solution colloïdale à température ambiante. Lors de l'immersion, les nanoparticules d'or se déposent sur toute la surface du substrat. Seules les nanoparticules d'or greffées sur les zones fonctionnalisées du silicium de silice sont immobilisées sur le substrat. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée puis séchés par un flux d'azote afin de stabiliser la position des nanoparticules à la surface du silicium.

β Etude préliminaire

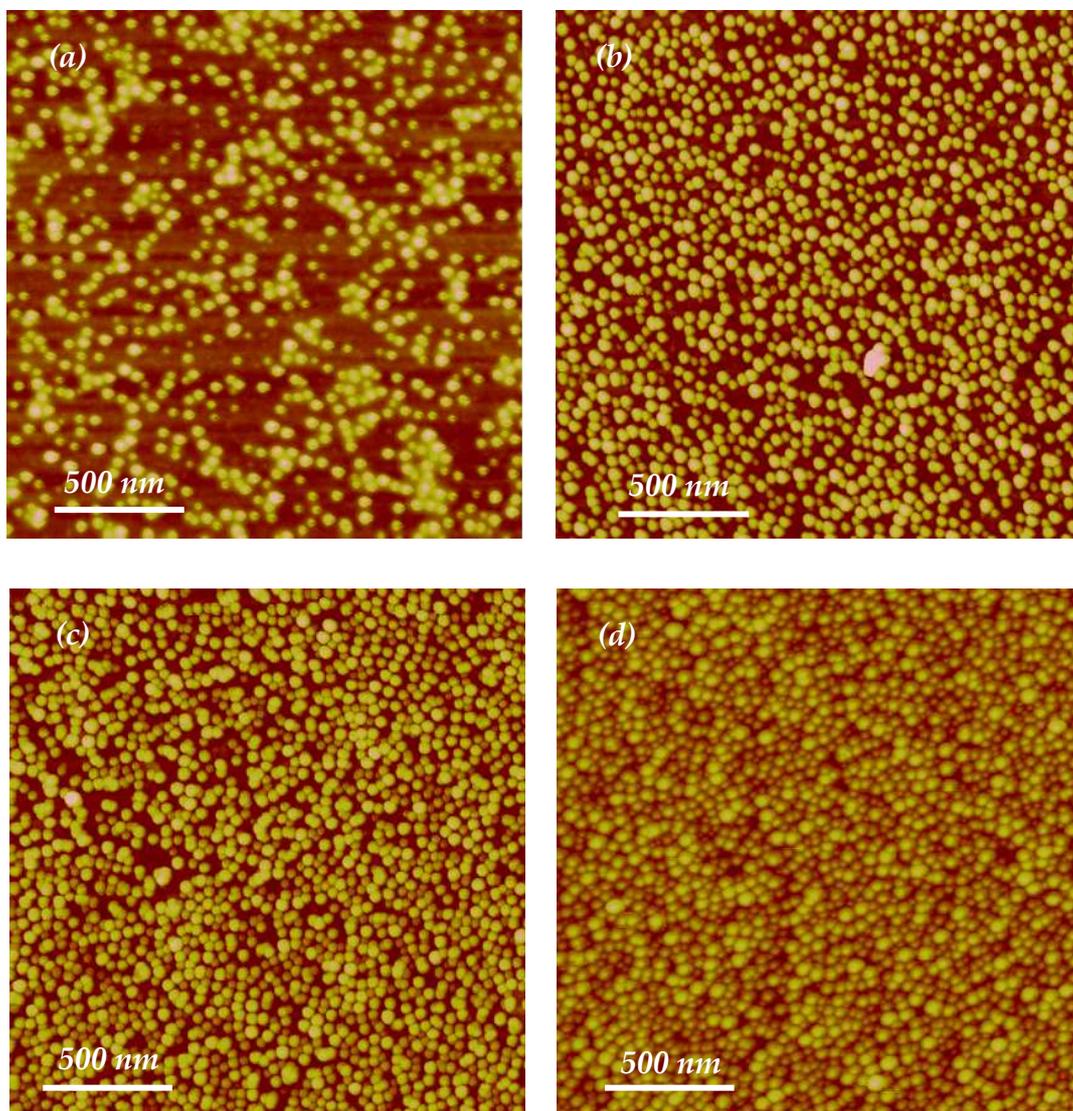


Figure III.3-11

Images AFM de nanoparticules d'or greffées sur substrats de verre pour différents temps d'immersion (a) 20 minutes ; (b) 1 heure ; (c) 2 heures et (d) 3 heures

Une étude préliminaire sur lame de verre sans masque a été menée pour étudier l'influence du temps d'immersion sur la dispersion des nanoparticules. Les images AFM de la Figure III.3-11 montrent la tendance générale. Le taux de recouvrement augmente en fonction du temps d'immersion. Ces observations ont été confirmées au Microscope Electronique à Balayage. Cependant, il semble qu'au bout de 3 heures d'immersion, la surface est totalement recouverte et au-delà nous n'observons pas de changement significatif de l'état de surface. Notons enfin que cette méthode permet de greffer une monocouche de nanoparticules. En effet, lors de l'étape de rinçage, les nanoparticules n'ayant pas créé de liaison chimique avec l'APDMES sont éliminées. Ainsi seules les nanoparticules en interaction avec l'organosilane restent sur la surface du substrat.

Avec l'augmentation du recouvrement de la surface, la distance inter-particule diminue ce qui explique l'apparition d'une deuxième bande sur les spectres d'absorption UV-Visible. La Figure III.3-12 montre que tous les échantillons ont une bande d'absorption comprise entre 515 et 540 nm caractéristique des nanoparticules isolées (léger décalage vers les longueurs d'onde du bleu avec l'augmentation du temps d'immersion) et une autre bande caractérisant l'agrégation comprise entre 620 et 640 nm (couplages inter-particules).

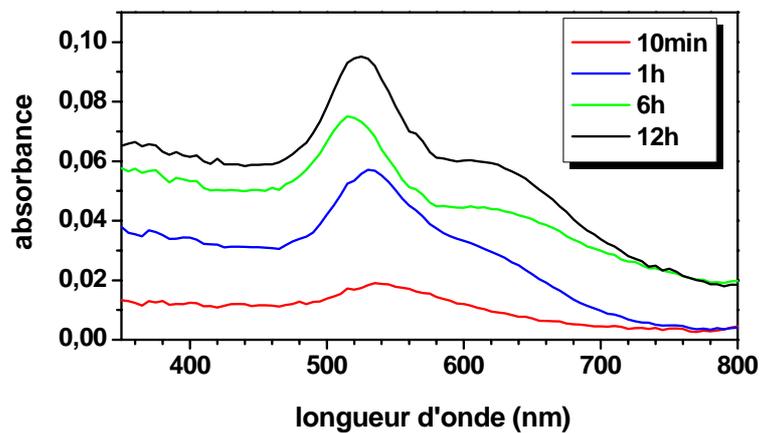


Figure III.3-12

Evolution du spectre d'absorption des colloïdes d'or greffées sur substrats de silice

Les images AFM et les spectres « UV-visible » mettent clairement en évidence une augmentation du taux de recouvrement des substrats de silice en fonction du temps d'immersion des échantillons dans les colloïdes d'or. Ce recouvrement a une incidence directe sur la distance moyenne qui sépare les nanoparticules d'or. Or comme nous l'avons signalé dans le premier chapitre, le couplage des plasmons de surface est intimement lié à la distance entre nanostructures métalliques. Le taux de recouvrement a donc une influence directe sur l'exaltation de la diffusion Raman. Ce phénomène est souligné sur la Figure III.3-13. Celle-ci présente l'évolution de l'intensité du signal de diffusion Raman du cristal violet en fonction du temps d'immersion des lames de silice fonctionnalisée dans une solution de nanoparticules d'or. Nous observons notamment une augmentation significative du signal sur les échantillons immergés pendant plus d'une heure. Par exemple, le signal enregistré sur des lames de silice immergées pendant deux heures est environ 25 fois plus intense que celui recueilli sur des lames immergées pendant 10 minutes. Comme l'illustrent les images AFM de la Figure III.3-11, pour des temps d'immersion inférieurs à 1 heure, les distances inter-particules sont en moyenne plus grandes que le diamètre de colloïdes. Cela signifie que le nombre de points chauds est restreint. Au contraire, pour des temps d'immersion supérieurs à 1 heure, la distance inter-particules est plus faible (en moyenne) et le nombre de particules proches ou en contact est beaucoup plus important. Ces substrats présentent donc plus de points chauds, ce qui augmente significativement l'effet SERS.

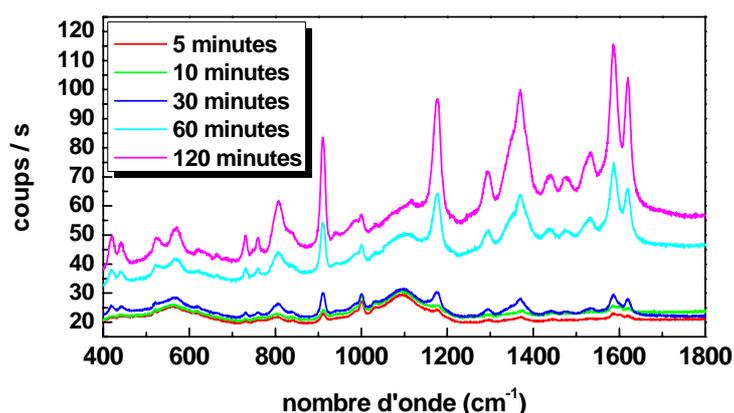


Figure III.3-13

Spectres du cristal violet enregistrés en illuminant des échantillons ayant été immergés pendant 5, 10, 30, 60 et 120 minutes dans une solution de nanoparticules d'or ; (longueur d'onde d'excitation : 514,5 nm ; temps d'acquisition : 30 s ; puissance : 1,5 mW ; résolution : 2 cm⁻¹)

Cette étude préliminaire a permis de définir des conditions de dépôts optimales avant de passer à l'étape de greffage contrôlé. En effet, le nombre d'échantillons masqués étant limité, il était nécessaire de connaître les paramètres de fabrication qui influencent l'exaltation de la diffusion Raman. Afin de bénéficier d'un taux de recouvrement satisfaisant, les échantillons ont été immergés pendant plus de 4 heures.

χ Substrats nano-structurés 2D

Les échantillons nanolithographiés (avec masque PMMA) ont été fabriqués à l'Université de Louvain-la-Neuve suivant la méthode décrite en référence [26]. Après un dépôt de PMMA par « spin-coating » sur substrat de silicium, des motifs sont formés en employant la technique de lithographie à faisceau d'électrons. L'utilisation du PMMA permet d'obtenir une très haute résolution (de l'ordre de 10 nm) [26, 27] et résiste très bien à l'étape de silanisation. Différents motifs ont été lithographiés, des lignes, des cercles concentriques et des réseaux de rectangles. Les caractéristiques géométriques des différents échantillons étudiés dans ce travail sont exposées sur la Figure III.3-14.

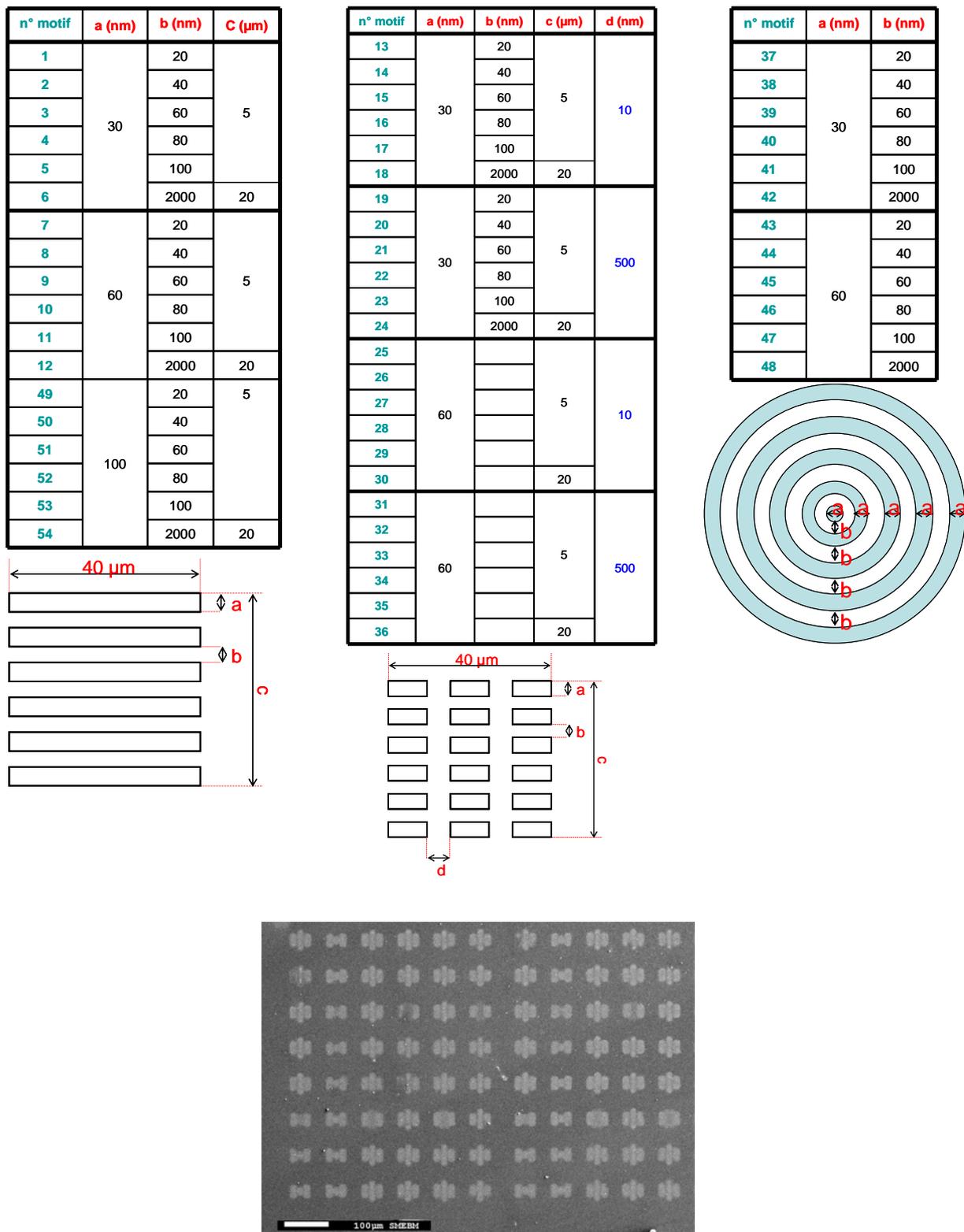


Figure III.3-14

(en haut) Caractéristiques géométriques des différents masques de PMMA nano-lithographiés ; (en bas) Image MEB des différentes zones lithographiées sur un échantillon.

Sur la Figure III.3-15, une image AFM du motif n°54 est exposée. Les caractéristiques géométriques sont effectivement confirmées.

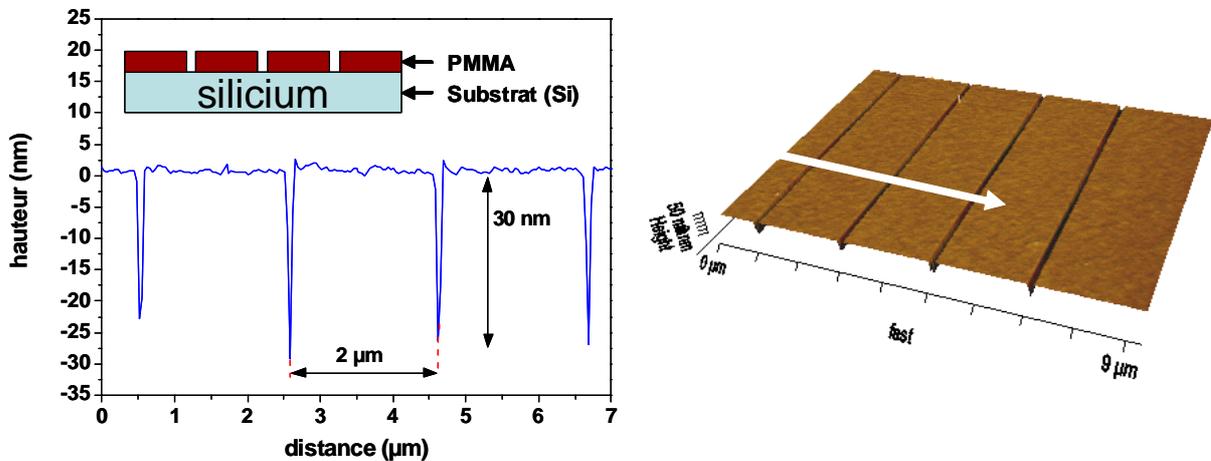


Figure III.3-15

Substrats nano-lithographiés n°54 ; (gauche) Profil de hauteur mesuré suivant la ligne schématisé sur l'image AFM de droite ; (droite) Image AFM avant le dépôt de nanoparticules. Des lignes d'environ 30 nm de profondeur et séparées de 2 μm sont gravées dans le PMMA ; (pointe AFM utilisé n'étant pas particulièrement effilée, on retrouve une image déformé de la section pour des motifs les plus fins.

Compte tenu de l'étude préliminaire présentée précédemment, nous avons choisi d'immerger ces échantillons pendant 4 heures. Ce temps d'immersion nous assure un taux de recouvrement maximal qui permet de bien remplir les motifs. Des images obtenues par AFM et MEB illustrant deux exemples d'échantillons élaborés par la méthode de greffage contrôlé sont exposées sur la Figure III.3-16. Les observations montrent que les nanoparticules se déposent préférentiellement dans les motifs du masque. Entre les motifs, on observe un dépôt épars de nanoparticules isolées. L'épaisseur des motifs après dépôt sont du même ordre de grandeur que celle des motifs des masques de PMMA. Il y a environ 3 à 4 nanoparticules disposées sur la largeur des lignes. Dans ces régions, les profils de hauteurs sont de l'ordre de grandeur des diamètres de nanoparticules en solution. Ce qui laisse penser qu'une monocouche de nanoparticules est déposée.

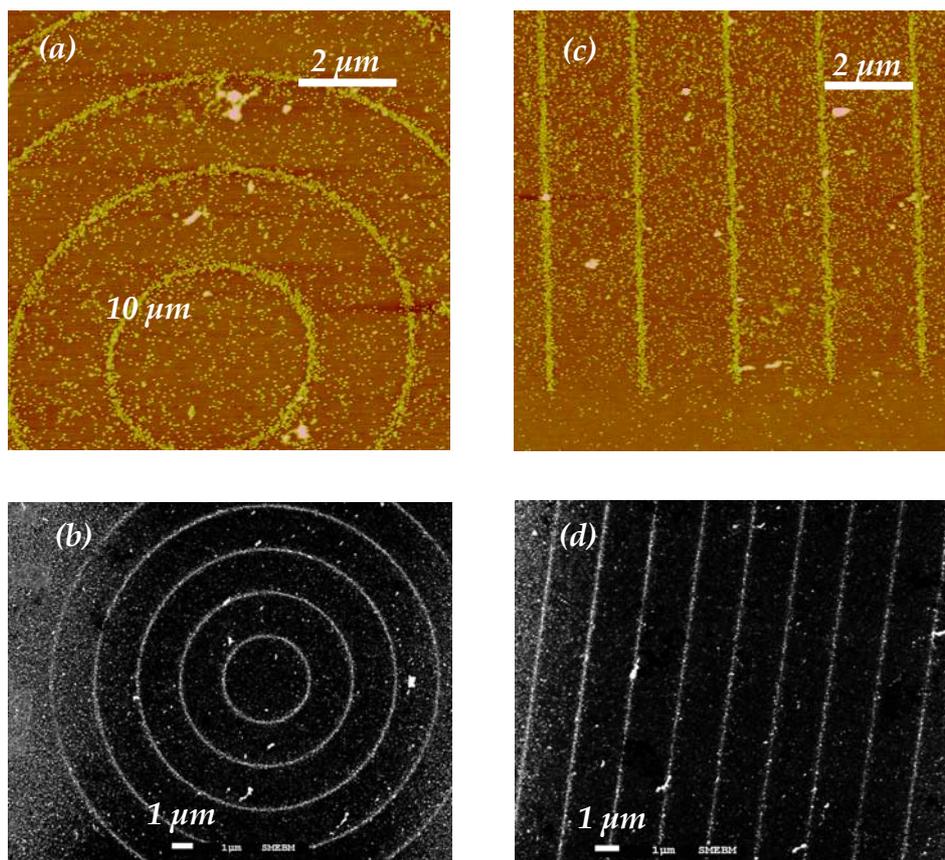


Figure III.3-16

Substrats SERS-actif nano-structurés 2D ; (a) et (b) Images AFM et MEB (en rétrodiffusé) du motif n°48 après dépôt de nanoparticules d'or. Les nanoparticules d'or greffées forment des cercles concentriques dont les lignes d'environ 100 nm d'épaisseur sont séparées de 2μm ; (c) et (d) Images AFM et MEB (en rétrodiffusé) du motif n°54 après dépôt de nanoparticules d'or. Les nanoparticules d'or greffées forment des lignes d'environ 100 nm d'épaisseur séparées de 2μm

Sur la Figure III.3-17, sont exposés les résultats expérimentaux obtenus sur les différents motifs nano-lithographiés. L'intensité (en coups/s) de la raie à 1180 cm^{-1} du spectre du cristal violet est reportée suivant deux configurations d'orientation du champ électrique par rapport à la géométrie du motif⁴. Les schémas disposés en haut de la figure permettent d'identifier la forme du motif correspondant. Notons tout d'abord que l'intensité de la diffusion Raman varie significativement selon le motif. Le signal enregistré sur les cercles concentriques est en moyenne plus faible que pour les autres géométries. Cependant nous pouvons souligner l'efficacité des motifs n°37 et 39 vis-à-vis des autres géométries du même type. L'intensité de l'exaltation observée sur ces échantillons s'explique notamment parce

⁴ Uniquement pour les motifs anisotropiques.

que les lignes sont resserrées impliquant un nombre de points important dans le volume d'analyse. Cette observation est corroborée par le signal associé aux motifs n° 6, 18, 24 et 54 où les lignes (pointillées ou continues) sont séparées d'environ $2 \mu\text{m}$. Dans ce cas, le diamètre du faisceau laser incident étant d'environ $1,5 \mu\text{m}$, seules une à deux lignes participent à l'exaltation de la diffusion Raman. Le nombre de points chauds est limité (comparé aux autres motifs) et par conséquent nous observons une faible intensité du signal Raman. De manière générale, le signal de diffusion du cristal violet est plus intense sur les lignes continues que sur les lignes pointillées. Plus les lignes se resserrent, plus l'intensité de la raie à 1179 cm^{-1} est grande. Enfin remarquons qu'à une exception près, l'effet de l'orientation du champ électrique telle qu'elle est définie sur la Figure III.3-17 est plus marqué sur les lignes continues que sur les lignes pointillées.

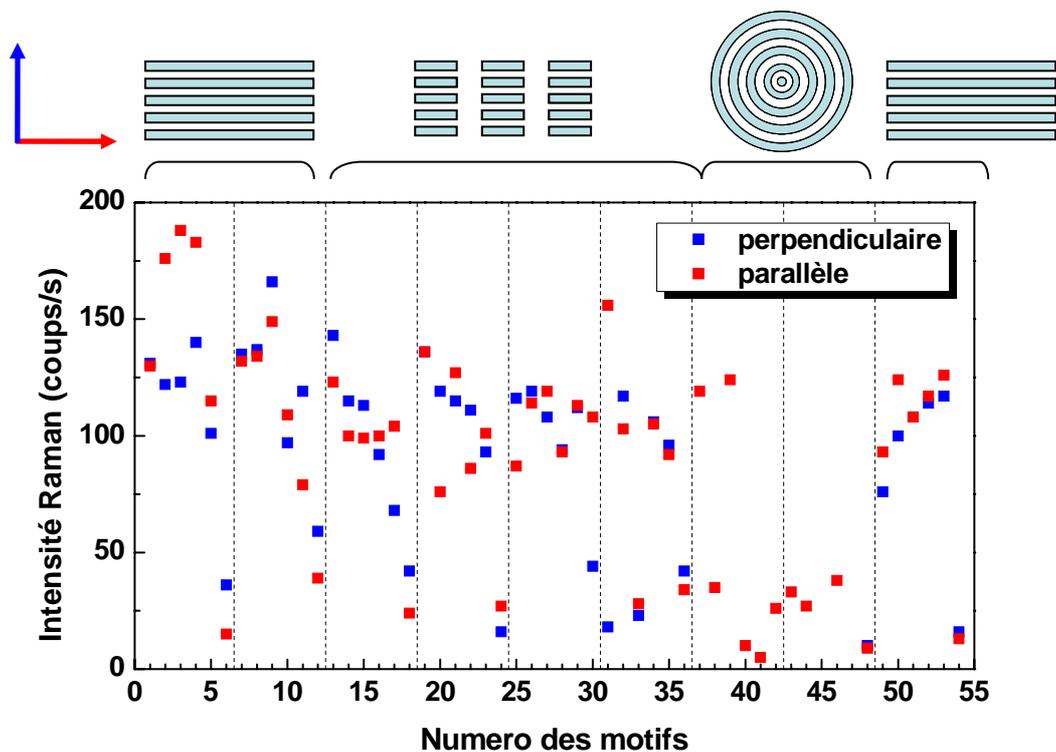


Figure III.3-17

Intensité Raman de la bande à 1179 cm^{-1} du spectre du cristal violet enregistré sur les différents motifs nanolithographiés après dépôt de nanoparticules d'or. L'orientation du champ électrique par rapport aux motifs est symbolisée par les flèches bleues (perpendiculaire) et rouge (parallèle) en haut à gauche ; (longueur d'onde d'excitation : $561,1 \text{ nm}$; temps d'acquisition : 30 s ; puissance : 50 mW ; résolution : 2 cm^{-1})

La méthode de greffage exposée dans cette partie permet d'obtenir des échantillons avec des géométries très variables. Les nanoparticules se greffent préférentiellement sur des zones du substrat de silicium non cachées par le masque de PMMA. Ainsi il est possible de créer des substrats SERS-actifs dont les motifs de surface ont des dimensions inférieures à 100 nm. Dans ce chapitre, nous avons exposé les tendances générales mises en évidence par l'étude de l'intensité d'une seule bande du spectre Raman du cristal violet. Dans le chapitre IV, nous nous concentrerons sur le motif n°3. Nous compléterons l'étude en étudiant notamment l'influence de la longueur d'onde d'excitation sur l'intensité du signal de diffusion du cristal, et ce pour les deux orientations du champ électrique mentionnées précédemment. Enfin, nous en livrerons une interprétation en étayant notre discussion à l'aide de calculs numériques.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les méthodes de fabrication des différents substrats SERS-actifs préparés au laboratoire. Deux voies d'élaboration ont été éprouvées.

La première est une méthode simple et rapide puisqu'elle s'appuie sur le dépôt de films métalliques minces d'argent par évaporation thermique. La caractérisation des substrats rugueux a mis en évidence l'influence de l'angle d'évaporation $\alpha_{\text{évap}}$ sur l'état de surface de l'échantillon. L'étude montre que lorsque l'évaporation s'effectue en incidence rasante ($\alpha_{\text{évap}} = 10^\circ$), la rugosité de surface est accrue et que les motifs sont anisotropiques (forme ellipsoïdale). Nous avons souligné l'influence de ces deux paramètres sur l'intensité du signal de diffusion Raman de la molécule de cristal. L'intensité du signal est importante lorsque la rugosité est grande et lorsque le champ électrique incident est perpendiculaire à l'axe de plus grande symétrie des structures de surface.

La seconde catégorie d'échantillons est constituée de substrats élaborés à partir de nanoparticules métalliques (or et argent). Deux agrégats d'argent ont particulièrement été étudiés dans l'objectif de mettre en évidence l'influence de leurs géométries sur l'effet SERS. Le premier agrégat est constitué de deux branches quasi-perpendiculaires dont les profils sont accidentés. Les hauteurs mesurées à l'AFM semblent indiquer que l'agrégat est composé

d'un empilement de 3 à 5 couches de nanoparticules d'argent. Le second agrégat présente plusieurs cavités. L'étude par spectroscopie Raman de molécules de bipyridine met en évidence des variations de spectre en fonction de la géométrie locale des agrégats.

Enfin des dépôts maîtrisés de nanoparticules d'or sur substrats de silicium ont été réalisés. La méthode d'élaboration permet d'obtenir des substrats structurés avec une bonne résolution (largeur des motifs inférieure à 100 nm). Grâce à cette technique (greffage de nanoparticules d'or dans les motifs du masque) une grande diversité de substrats SERS-actifs est réalisable. L'observation des spectres Raman du cristal violet déposé sur ces échantillons soulève l'influence du resserrement des lignes de chacun des motifs. De manière qualitative, il ressort que l'amplification du signal de diffusion est d'autant plus grande que les lignes sont proches les unes des autres.

Dans ce chapitre, nous avons relevé, sur la base d'observations expérimentales, les variations de spectre et de l'intensité de la diffusion en fonction de l'état de surface des substrats SERS-actifs. L'objet du chapitre IV est d'essayer de comprendre quelles sont les origines des tendances observées. L'analyse sera étayée avec l'appui de modélisations numériques.

Références bibliographiques :

1. D. Buchel, C. Mihalcea, T. Fukaya, N. Atoda, J. Tominaga, T. Kikukawa and H. Fuji, *Applied Physics Letters* **79** (2001) (5), p. 620.
2. J.L. Martínez, Y. Gao and T. López-Ríos, *Physical Review B* **33** (1986) (8), p. 5917.
3. J.L. Martínez, Y. Gao, T. López-Ríos and A. Wirgin, *Physical Review B* **35** (1987) (18), p. 9481.
4. K. Ping, A.M. Niranjana, C. Murat, W. Hui, L.A. David and C.D. Melik, *Advanced Materials* **20** (2008) (18), p. 3562.
5. S. Lefrant, I. Baltog, M. Lamy de la Chapelle, M. Baibarac, G. Louarn, C. Journet and P. Bernier, *Synthetic Metals* **100** (1999) (1), p. 13.
6. M. Baibarac, L. Mihut, G. Louarn, J.Y. Mevellec, J. Wery, S. Lefrant and I. Baltog, *Journal of Raman Spectroscopy* **30** (1999) (12), p. 1105.
7. M. Baibarac, M. Cochet, M. Lapkowski, L. Mihut, S. Lefrant and I. Baltog, *Synthetic Metals* **96** (1998) (1), p. 63.
8. J.D. Driskell, S. Shanmukh, Y. Liu, S.B. Chaney, X.J. Tang, Y.P. Zhao and R.A. Dluhy, *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) (4), p. 895.
9. A. Kundt, *Annalen der Physik und Chemie* **263** (1886) (1), p. 59.
10. F. Kaempfer, *Ann. Phys.-Berlin* **16** (1905) (2), p. 308.
11. C. Bergholm, *Ann. Phys.-Berlin* **43** (1913) (1), p. 1.
12. H. König and G. Helwig, *Optik* **6** (1950) (2), p. 111.
13. A. Creighton, C. Blatchford and M. Albrecht, *Journal of Chemical Society Faraday Trans. 2* **75** (1979), p. 790.
14. B. Teiten, Etude du contrôle chimique des hydrosols d'argent en vue de l'exaltation de la diffusion Raman (SERS) de molécules cibles (uranyle, altrazine). Spectres anormaux., Université de Nancy (1998), p. 162.
15. B. Teiten and A. Burneau, *Journal of Colloid and Interface Science* **206** (1998) (1), p. 267.
16. M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **147** (1857), p. 145.
17. J. Turkevich, P.C. Stevenson and J. Hillier, *Discussion Faraday Society* **11** (1951), p. 55.
18. G. Frens, *Nature-Physical Science* **241** (1973) (105), p. 20.
19. W. Haiss, N.T.K. Thanh, J. Aveyard and D.G. Fernig, *Analytical Chemistry* **79** (2007) (11), p. 4215.
20. A. Lucotti and G. Zerbi, *Sensors and Actuators B: Chemical* **121** (2007) (2), p. 356.

21. N.S. Andrew, K. Eugenio and W. Itamar, *ChemPhysChem* **1** (2000) (1), p. 18.
22. M.-C. Daniel and D. Astruc, *Chemical Reviews* **104** (2003) (1), p. 293.
23. K.C. Grabar, R.G. Freeman, M.B. Hommer and M.J. Natan, *Analytical Chemistry* **67** (1995) (4), p. 735.
24. K.C. Grabar, K.J. Allison, B.E. Baker, R.M. Bright, K.R. Brown, R.G. Freeman, A.P. Fox, C.D. Keating, M.D. Musick and M.J. Natan, *Langmuir* **12** (1996) (10), p. 2353.
25. E. Polwart, R.L. Keir, C.M. Davidson, W.E. Smith and D.A. Sadler, *Appl. Spectrosc.* **54** (2000) (4), p. 522.
26. A. Pallandre, K. Glinel, A.M. Jonas and B. Nysten, *Nano Letters* **4** (2004) (2), p. 365.
27. G.B. Gabriel and et al., *Nanotechnology* **17** (2006) (4), p. 1160.

CHAPITRE IV

Diffusion Raman Exaltée de
Surface (SERS) : expériences
et analyses numériques

IV.1 Introduction

Le présent chapitre expose l'ensemble des expériences SERS menées au laboratoire lors de ces trois dernières années. L'objectif est d'analyser et essayer de comprendre les résultats expérimentaux obtenus en sondant les substrats SERS-actifs (détaillés dans le chapitre III) par spectroscopie Raman. L'analyse s'appuiera notamment sur une modélisation des géométries (en 2 dimensions) des substrats métalliques. Cette modélisation permet de résoudre les équations de Maxwell par une méthode numérique fondée sur les éléments finis. De plus, une analyse des propriétés de la molécule sonde menée avec l'appui de la théorie de la fonctionnelle densité et la théorie du champ de force de valence (structure électronique, géométrie, modes de vibration) complètera l'interprétation. La première partie sera donc consacrée à la description de ces outils d'analyse numérique.

Ensuite nous aborderons les expériences SERS. Ces expériences ont été menées suivant deux approches. La première approche consiste à utiliser une molécule simple et non résonante (bipyridine), dans la gamme spectrale accessible aux lasers disponibles au laboratoire, pour sonder les substrats SERS-actifs constitués d'agrégats d'argent. L'étude que nous présentons tente de dégager les tendances concernant l'influence de la géométrie locale des agrégats d'argent sur le spectre de la bipyridine (décalage des bandes, augmentation de l'intensité etc.)

Dans la seconde approche, les différentes structurations des substrats seront exploitées afin de comprendre les mécanismes d'exaltation de la diffusion Raman. Ces expériences ont été réalisées en étudiant le spectre du cristal violet (molécule résonante) sur les substrats rugueux et les substrats nano-structurés 2D (nanoparticules d'or greffées). Nous porterons notamment notre attention sur l'évolution des spectres des molécules de cristal violet en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de l'orientation du champ électrique incident par rapport à la géométrie de surface des substrats SERS-actifs.

IV.2 Outils de calculs

Cette partie du chapitre est dédiée à la description des trois outils d'analyse numérique utilisés dans ce travail de thèse. Comme nous l'avons souligné au premier chapitre, l'effet SERS est dominé par des phénomènes d'ordre électromagnétique et d'ordre chimique. Afin d'essayer d'en appréhender les effets, nous nous sommes appuyés sur différentes méthodes de calculs numériques. Dans cette optique, la théorie de la fonctionnelle densité (DFT : Density Functional Density) a été utilisée pour obtenir des informations sur la configuration électronique et la géométrie de la molécule de cristal violet ainsi que sur la nature de ses interactions avec une surface métallique. Compte tenu des variations de spectre observées sur les spectres SERS de la bipyridine (cf. chapitre III), nous avons mené une étude numérique sur les modes de vibration de la molécule en s'appuyant sur un modèle de champ de force de valence. Enfin, nous avons sondé la contribution électromagnétique de l'effet SERS avec une méthode de résolution numérique des équations de Maxwell.

IV.2.1 Structure électronique, géométrie et spectres vibrationnelles des molécules

IV.2.1.a Théorie de la fonctionnelle de la densité - Fondements théoriques

L'interaction entre un métal noble et une molécule joue un rôle important dans l'effet SERS. Aux échelles nanométriques et inférieures, une description classique est insuffisante pour saisir la nature des interactions entre molécule et surface. Le point de vue quantique que nous avons développé dans le deuxième chapitre a livré certains aspects de ces interactions. Cette description quantique s'est limitée à des systèmes très simples, un atome ou deux en interaction avec un photon, et ne nous permet pas de livrer la structure électronique précise du système. Pour comprendre et/ou expliquer les résultats expérimentaux, il est nécessaire de disposer d'outils de calculs permettant de décrire

finement des systèmes composés d'un grand nombre de noyaux et d'électrons. Tout l'enjeu des méthodes de calculs numériques quantiques est de résoudre l'équation Schrödinger pour le plus grand nombre d'atomes possible dans un délai raisonnable¹.

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (\text{IV.2-1})$$

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-n} \\ &= -\sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla^2(\vec{R}_A) - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \nabla^2(\vec{R}_\alpha) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \\ &- \sum_A \sum_\alpha \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{R}_\alpha|} \end{aligned} \quad (\text{IV.2-2})$$

L'équation (IV.2-1) constitue l'équation de Schrödinger indépendante du temps. \hat{H} , l'hamiltonien total du système intègre les opérateurs d'énergie cinétique de chaque noyau \hat{T}_n et de chaque électron \hat{T}_e ainsi que les énergies d'interaction électron-électron \hat{V}_{e-e} , noyau-noyau \hat{V}_{n-n} et électron-noyau \hat{V}_{e-n} . Des solutions analytiques de l'équation de Schrödinger existent pour les cas les plus simples tel que l'atome d'hydrogène. Un certain nombre d'approximations permet de traiter le cas de systèmes plus compliqués. La première approximation consiste à séparer le mouvement des noyaux de ceux des électrons. Dans le cadre de cette approximation (approximation de Born-Oppenheimer), les noyaux (de masse très importante devant celle des électrons) sont considérés immobiles et les électrons sont en mouvement dans un potentiel nucléaire. Ainsi l'hamiltonien du système se réduit uniquement à sa partie électronique :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} \quad (\text{IV.2-3})$$

¹ De quelques heures à quelques jours.

L'approximation de Born-Oppenheimer simplifie l'équation de Schrödinger, mais les calculs sont encore assez complexes car les interactions inter-électroniques sont difficiles à exprimer. Les mouvements des électrons sont régis par leur répulsion électrostatique mutuelle et le principe d'exclusion de Pauli. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de prendre en compte les interactions inter-électroniques. Le formalisme de cette théorie a été développé dans les années 60 par P. Hohenberg, W. Kohn et L. Sham [1, 2]. Comparée aux autres méthodes, telle que la théorie de Hartree-Fock, la DFT permet de réduire considérablement le nombre de variables. En effet, alors que la théorie de Hartree-Fock s'appuie sur une fonction d'onde multiélectronique dépendant de $4N$ variables ($3N$ coordonnées des N électrons et N spins), la DFT utilise la distribution de la densité de charges réduisant ainsi le problème à seulement 3 variables. L'impossibilité de résoudre analytiquement un système constitué d'électrons en interaction a conduit W. Kohn et L. Sham [3] à considérer des électrons indépendants dans un potentiel extérieur. Cette description leur permet d'exprimer un hamiltonien monoélectronique et d'écrire les équations de Kohn et Sham faisant apparaître le potentiel d'échange-corrélation \hat{V}_{XC} :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_s(\vec{r}) \right] |\phi_\alpha(\vec{r})\rangle = \varepsilon_\alpha |\phi_\alpha(\vec{r})\rangle$$

$$\hat{V}_s = \hat{V}_{e-ion} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{IV.2-4})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^N |\phi_\alpha(\vec{r})|^2 \quad V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC} \{ \rho(\vec{r}) \}}{\delta \rho(\vec{r})}$$

La résolution des équations de Kohn et Sham permet de remonter aux orbitales $\phi_\alpha(\vec{r})$ et de reconstruire la distribution de densité électronique $\rho(\vec{r})$. Comme le montre les expressions de (IV.2-4), le potentiel effectif \hat{V}_s dépend de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui elle-même dépend des fonctions d'onde électroniques $\phi_\alpha(\vec{r})$ qui à son tour dépend du potentiel effectif. La résolution des équations est donc réalisée en effectuant le calcul en boucle. A partir d'une valeur arbitraire de la densité électronique, un calcul itératif de la densité électronique, du potentiel effectif et des fonctions d'onde électroniques permet de déterminer la densité électronique correspondant à un minimum de l'énergie totale du système. Les potentiels d'interaction e-ion (1^{er} terme de \hat{V}_s) et de répulsion coulombienne entre paire d'électrons

(2^{ème} terme de \hat{V}_s) sont connus. En revanche, le potentiel d'échange-corrélation \hat{V}_{XC} doit faire l'objet d'approximations afin de résoudre les équations de Kohn et Sham. Une approximation consiste à considérer que l'énergie d'échange-corrélation dans le système est égale à celle d'un gaz uniforme d'électrons. Cette approximation, nommée LDA (Local Density Approximation) ne prend pas en compte les variations spatiales de la densité électronique, contrairement à l'approximation GGA (Generalised Gradient Approximation). Le code AIMPRO (« Ab Initio Modelling PROgram »), utilisé dans ce travail, permet de résoudre les équations de Schrödinger dans le cadre de l'approximation LDA. Afin de limiter les calculs, les électrons de cœur sont séparés des électrons de valence pour chaque atome. Ainsi en incorporant les électrons de cœur dans le potentiel des noyaux pour former un potentiel effectif (ou pseudopotentiel), les fonctions d'onde n'incluent que les électrons de valence et les équations de Schrödinger sont simplifiées. Les fonctions d'onde des électrons de valence sont développées sur une base de fonctions $|\varphi_i(\vec{r})\rangle$. Cela correspond à une combinaison linéaire des orbitales atomiques.

$$|\phi_\alpha(\vec{r})\rangle = \sum_i c_{\alpha,i} |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (\text{IV.2-5})$$

Où les $c_{\alpha,i}$ sont les coefficients du développement de la fonction d'onde $|\phi_\alpha(\vec{r})\rangle$ sur la base $\{|\varphi_i(\vec{r})\rangle\}$. Pour représenter ces orbitales atomiques il est très pratique d'utiliser un ensemble de fonctions mathématiques simples. Généralement, les orbitales atomiques, sont construites à partir de fonctions de type onde plane en $\exp(i\vec{G}\cdot\vec{r})$ (ou \vec{G} est un vecteur de propagation), de type Slater $\exp(-r)$ ou gaussienne $\exp(-ar^2)$. AIMPRO utilise des fonctions gaussiennes. L'intégrale de ces fonctions peut être calculée analytiquement. Les fonctions gaussiennes sont très localisées et peuvent être centrées sur les noyaux. L'avantage d'utiliser ce type de fonctions mathématiques est de n'avoir besoin que de très peu de fonctions bases pour décrire les orbitales atomiques. Compte tenu de toutes ces méthodes de calculs, AIMPRO est très performant en termes de temps de calcul. Cela laisse la possibilité de calculer des systèmes composés d'un grand nombre d'atomes (plus de 200).

IV.2.1.b Analyse vibrationnelle - Formalisme

Afin d'interpréter les spectres vibrationnels de diffusion Raman, un modèle de champ de force de valence (VFF : Valence Force Field) a été développé au laboratoire. Ce modèle présente l'avantage de tenir compte des liaisons chimiques covalentes qui existent dans les composés organiques. En effet, le formalisme utilisé est celui de la matrice dynamique. Cette matrice dynamique, calculée sur la base des déplacements cartésiens, est explicitée sur la base des coordonnées internes et construite à partir d'un jeu de constantes de force (paramètres ajustables du modèle). Le nombre de constantes de force et leurs valeurs sont déterminés pour rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux. Les valeurs des constantes de force utilisées pour initier le calcul sont généralement choisies parmi les valeurs déjà connues de molécules similaires (en géométrie). Les fréquences théoriques sont obtenues par diagonalisation de la matrice dynamique et à chaque fréquence correspond un mode propre vibrationnel associé. L'attribution des modes expérimentaux guide alors tous les calculs.

Lorsqu'un atome s ($s = 1, \dots, n$) de masse M_s vibre autour de sa position d'équilibre, son énergie totale est égale à la somme de leur énergie cinétique et de l'énergie potentielle. L'énergie potentielle de chaque noyau dépend de la position des autres atomes, c'est à dire des déplacements $X_\alpha(s, t)$ des atomes, les uns par rapport aux autres. En considérant des déplacements $X(s, t)$ faibles devant les distances interatomiques, nous pouvons nous placer dans l'approximation harmonique. L'énergie potentielle peut alors s'écrire sous la forme exprimée en (IV.2-6). Le 0 en exposant fait référence à la position d'équilibre.

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, s} \sum_{\beta, s'} \Phi_{\alpha\beta}^0(s, s') X_\alpha(s, t) X_\beta(s', t) \quad (\text{IV.2-6})$$

avec :

$$\Phi_{\alpha\beta}^0(s, s') = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_\alpha(s, t) \partial X_\beta(s', t)} \right)_0 \quad (\text{IV.2-7})$$

Après incorporation de cette expression dans l'équation de Lagrange, les solutions du système d'équations peuvent être exprimées de la manière suivante :

$$X_{\alpha}(s,t) = X_{\alpha}(s)e^{-i\omega t} \quad (\text{IV.2-8})$$

L'introduction des déplacements réduits conduit à écrire la matrice dynamique sous la forme :

$$D_{\alpha\beta}(s,s') = \frac{1}{\sqrt{M_s}\sqrt{M_{s'}}} \sum \Phi_{\alpha\beta}^0(s,s') \quad (\text{IV.2-9})$$

En posant F^c la matrice dynamique de dimension $3n \times 3n$, construite dans le système de coordonnées cartésiennes dont les éléments de matrice sont les $\Phi_{\alpha\beta}^0(s,s')$, nous arrivons au résultats suivant (notation matricielle) :

$$[D] = [M^{-1/2}] [F^c] [M^{-1/2}] \quad (\text{IV.2-10})$$

où $[M^{-1/2}]$ est la matrice diagonale d'éléments $M_s^{-1/2}$. Il est alors possible de montrer que les $3n$ valeurs propres ω_j (modes propres de vibration) obtenues par la diagonalisation de $[D]$ sont réelles et positives.

Dans le modèle développé au laboratoire, la matrice dynamique $[F]$ s'exprime directement sur la base des coordonnées internes. De plus, nous tenons compte de la symétrie, ce qui nous permet d'exprimer la matrice $[F]$ symétrisée. Ainsi $[F]$ peut être diagonalisée en plusieurs blocs, ce qui limite considérablement les temps de calculs et permet de classer les modes selon leur symétrie. Il en est de même pour la matrice dynamique en coordonnées cartésiennes. La méthode de calcul pour exprimer la matrice de la base cartésienne à la base des coordonnées internes, en fonction des constantes de force, est détaillée dans la thèse de J. -Y. Mévellec [4].

Les géométries utilisées lors des études ont été déterminées par DFT. Le champ de force de valence a été choisi pour représenter le mieux possible les liaisons chimiques covalentes. Les constantes de force ont été définies de manière simple à partir des coordonnées internes auxquelles elles se rapportent (élongation de valence, déformation angulaire, interactions liaison-liaison,...). Les constantes de force ont été déterminées à l'aide des fréquences expérimentales et sont ajustées par une méthode des moindres carrés.

IV.2.2 Méthodes des éléments finis

Les phénomènes d'exaltation électromagnétiques ont été évalués par des calculs numériques basés sur la méthode des éléments finis. Avant d'explicitier l'outil d'analyse numérique utilisé, nous introduisons tout d'abord les bases théoriques sur lesquels s'appuie le modèle.

IV.2.2.a Bases théoriques de l'effet électromagnétique

Les équations de Maxwell constituent un système de seize équations différentielles du premier ordre faisant intervenir quatre variables indépendantes, le temps et les trois directions de l'espace. En reliant le domaine temporel au domaine des fréquences par l'application de la transformée de Fourier, les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E}(\vec{r}, \omega) = i\omega \vec{B}(\vec{r}, \omega) \quad (\text{IV.2-11})$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{H}(\vec{r}, \omega) = -i\omega \vec{D}(\vec{r}, \omega) + \vec{j}_C(\vec{r}, \omega) + \vec{j}_S(\vec{r}, \omega) \quad (\text{IV.2-12})$$

$$\text{div} \vec{D}(\vec{r}, \omega) = \rho(\vec{r}, \omega) \quad (\text{IV.2-13})$$

$$\text{div} \vec{B}(\vec{r}, \omega) = 0 \quad (\text{IV.2-14})$$

où \vec{E} est le champ électrique, \vec{D} le déplacement électrique, \vec{H} le champ magnétique, \vec{B} l'induction magnétique, \vec{j}_S et \vec{j}_C les densités de courant source et induit, et ρ la charge volumique. Les équations de Maxwell décrivent les champs générés par la présence de charges et courants dans la matière. Cependant elles n'expliquent pas comment les champs

excitateurs \vec{E} et \vec{H} induisent les champs \vec{D} et \vec{B} . Les relations constitutives permettent d'établir un lien entre les champs, les charges et les courants.

$$\vec{D}(\vec{r}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}(\vec{r}, \omega) \quad (\text{IV.2-15})$$

$$\vec{B}(\vec{r}, \omega) = \mu_0 \mu_r \vec{H}(\vec{r}, \omega) \quad (\text{IV.2-16})$$

$$\vec{j}_C(\vec{r}, \omega) = \sigma \vec{E}(\vec{r}, \omega) \quad (\text{IV.2-17})$$

où ε_0 et μ_0 sont respectivement la permittivité et la perméabilité du vide. ε_r , μ_r et σ sont la permittivité relative, la perméabilité relative et la conductivité électrique du matériau considéré. Ces paramètres caractérisent les propriétés physiques du matériau. ε_r , μ_r et σ sont des tenseurs dont les éléments sont complexes et dépendent notamment de la fréquence ω . Dans la majorité des cas, les milieux considérés ici sont linéaires, homogènes et isotropes. Ainsi ces trois paramètres ne dépendent que de la fréquence et deviennent des scalaires. En introduisant la relation $\varepsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$ (avec c , la vitesse de la lumière dans le vide) et les relations constitutives dans les deux premières relations de Maxwell, l'équation d'onde suit l'équation (IV.2-18), où apparaît la fonction diélectrique complexe $\tilde{\varepsilon}$ du matériau apparaît dans l'équation d'onde.

$$\frac{\overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E}(\vec{r}, \omega)}{\mu_r} - \frac{\omega^2}{c^2} \left(\varepsilon_r + \frac{i\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) \vec{E}(\vec{r}, \omega) = i\omega \mu_0 \vec{j}_S(\vec{r}, \omega) \quad (\text{IV.2-18})$$

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_r + \frac{i\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (\text{IV.2-19})$$

La fonction diélectrique complexe décrit les propriétés optiques du matériau. La partie réelle traduit le caractère inductif du milieu. Suivant la pulsation ω , elle peut être négative ou positive pour un métal². La partie imaginaire, quant à elle, exprime le caractère dissipatif du

² Dans le domaine du visible, la partie réelle de la fonction diélectrique des métaux nobles est négatives.

milieu (effet Joule) et est toujours positive [5]³. La partie réelle et la partie imaginaire sont des paramètres physiques accessibles par l'expérience en mesurant le coefficient d'absorption et le coefficient de diffusion. Suivant le type de matériau la permittivité relative et la conductivité peuvent varier de façons très différentes en fonction de la fréquence.

IV.2.2.b Résolution numérique par la méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis (FEM : Finite Element Method) est une technique de calcul numérique performante. Celle-ci est de plus en plus employée car elle permet de résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles, équations qui apparaissent dans la description de nombreux phénomènes physiques dont les phénomènes électromagnétiques. Cette technique de calcul numérique, comme son nom l'indique, est basée sur une méthode d'approximation par éléments finis [6]. La géométrie du système (ou domaine) d'étude est discrétisée en sous-domaines (mailles). Un exemple est exposé sur la Figure IV.2-1.

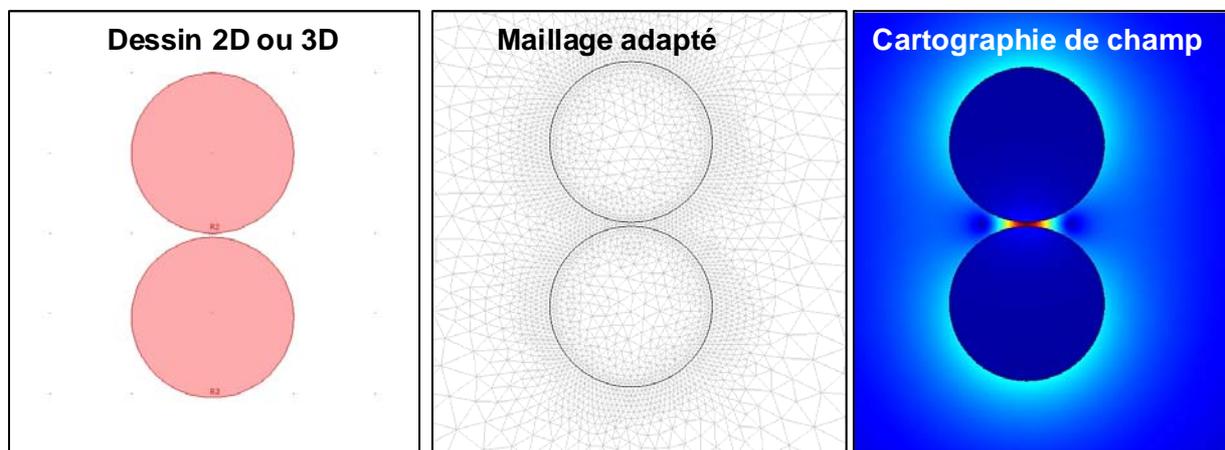


Figure IV.2-1

Exemple de subdivision d'une géométrie 2D de 2 nanoparticules. (mailles triangulaires)

³ Dans le cas des métaux, la partie imaginaire est très faible devant la partie réelle.

La méthode consiste à résoudre les équations aux dérivées partielles (dans notre cas les équations de Maxwell) en chaque nœud du maillage. A partir des valeurs V_i calculées au niveau des nœuds, les solutions des équations de Maxwell sont interpolées dans chaque sous-domaine de manière approchée grâce à une fonction polynôme λ_i . A chaque sous-domaine sont associés n nœuds d'interpolation permettant via la fonction polynôme de calculer les valeurs V dans chaque maille avec la fonction d'interpolation suivante :

$$V = \sum_{i=1}^n \lambda_i V_i \quad (\text{IV.2-20})$$

Plusieurs types de mailles existent : les segments, les triangles, les quadrilatères, les tétraèdres, les parallélépipèdes ou prismes. La précision de la méthode dépend non seulement de la forme des mailles, mais aussi de leurs dimensions ainsi que de la fonction polynôme choisie. Plus les sous-domaines sont petits et moins les exigences sur le degré de complexité de la fonction polynôme sont importantes pour obtenir un résultat précis. Cette méthode est rapide car une seule fonction polynôme suffit pour obtenir les solutions approchées des équations de Maxwell.

Au cours de cette thèse les calculs numériques ont été réalisés avec le logiciel COMSOL Multiphysics 3.5a en utilisant le système de résolution Direct (solver UMFPACK). Nous avons discrétisé les géométries en mailles triangulaires. Comme le montre la Figure IV.2-1, ce logiciel permet d'affiner la dimension des sous-domaines en fonctions de la géométrie. Nous nous sommes toujours imposés d'avoir au minimum 3 mailles aux niveaux des interstices, des cavités ainsi que dans toutes les zones de forte décroissance de la norme du champ électrique \vec{E}_{loc} . La dimension des mailles les plus grandes est toujours choisie inférieure au quart de la longueur d'onde incidente. Le logiciel résout en chaque nœud du maillage l'équation d'onde exprimée dans l'équation (IV.2-18) et approxime les solutions au sein des sous-domaines au moyen d'une fonction d'interpolation quadratique. D'autre part l'équation (IV.2-18) montre que les équations de Maxwell dépendent de paramètres physiques (perméabilité et fonction diélectrique) des matériaux dans lesquels les ondes se propagent. Pour l'or et l'argent tous les calculs numériques ont été effectués avec les valeurs obtenus par Johnson et Christy [7]. Enfin il est nécessaire d'imposer des conditions aux

limites au système. En effet, sans ces conditions les ondes se propageraient jusqu'aux bornes que le logiciel peut potentiellement calculer. Or le logiciel interprète ces bornes comme des surfaces réfléchissantes. Afin de ne pas altérer les calculs, des conditions aux limites dites PML (Perfectly Matched Layer) simulant une couche parfaitement absorbante englobent la géométrie et permettent de s'affranchir des problèmes de réflexion.

L'avantage de cette méthode numérique par élément finis réside notamment dans le fait qu'il est possible d'ajuster la dimension des mailles en fonction de la géométrie locale du système. Ceci permet d'étudier des systèmes complexes avec des temps de calculs restreints. Cette technique numérique est donc parfaitement adaptée à l'étude d'agrégats métalliques. Finalement grâce à cet outil d'analyse numérique nous avons accès à une cartographie du champ électrique local \vec{E}_{loc} à proximité des géométries métalliques. Tous les calculs que nous exposerons dans la suite ont été effectués en 2 dimensions. Les objets simulés sont toujours immergés dans un milieu diélectrique de permittivité relative $\varepsilon_r = 1$ et une perméabilité relative $\mu_r = 1$ (paramètres correspondant à de l'air). Nous évaluerons les exaltations électromagnétiques à partir du facteur d'exaltation G_{em} (dans l'approximation de $|\vec{E}|^4$) défini dans au paragraphe I.3.2.a du chapitre I. Pour des raisons de lisibilité, nous en prendrons le logarithme décimal de G_{em} . Ce facteur d'exaltation sera appelé G_{SERS} dans ce chapitre et G_{TERS} dans le chapitre suivant. Cette différenciation sera appliquée notamment car les ordres de grandeurs sont très différents en SERS et en TERS.

$$G_{SERS} = G_{TERS} = \log G_{em} = \log \frac{|\vec{E}_{loc}(\omega_0)|^4}{|\vec{E}_{inc}|^4} \quad (\text{IV.2-21})$$

IV.3 Expériences SERS sur agrégats d'argent

Dans cette étude nous avons choisi une molécule simple pour sonder les effets de la géométrie d'agrégats d'argent sur les spectres Raman. La molécule de bipyridine constitue un bon candidat car elle ne présente pas de bande d'absorption dans le domaine du visible et l'attribution de ses modes de vibrations est relativement simple. Dans ce paragraphe nous présentons une étude des variations de spectres que nous avons pu observer. Une analyse assistée par le calcul numérique mettra en évidence l'influence de la géométrie de surface des agrégats environnant la molécule sur l'intensité et la position des bandes Raman.

IV.3.1 Présentation de la molécule sonde

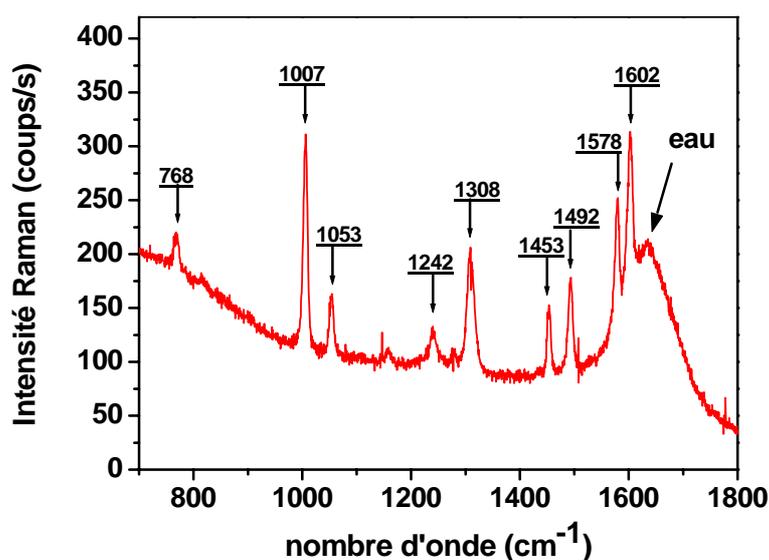


Figure IV.3-1

Spectre Raman d'une solution à 10^{-2} mol/L de *trans*-2,2'-bipyridine (longueur d'onde d'excitation : 514,5 nm ; temps d'acquisition : 10 s ; puissance : 50 mW ; résolution spectrale : 2,5 cm⁻¹)

La 2-2' bipyridine est une molécule plane composée de deux cycles aromatiques contenant un atome d'azote. En solution, suivant les conditions d'acidité, la conformation de la molécule peut être modifiée [8-10]. En condition acide, la conformation *cis* est favorisée et

à pH plus élevé (environ 7) la conformation trans est la plus présente. Le spectre de la Figure IV.3-1 présente un spectre de bipyridine en solution en conformation trans. Dans cette conformation la molécule appartient au groupe de symétrie C_{2h} . Les modes actifs en Raman sont inactifs en infrarouge (et réciproquement) car la molécule trans possède un centre d'inversion. De plus les modes de symétrie B_g correspondent à des modes de vibration hors du plan de la molécule. Ces modes sont en général moins intenses que les modes A_g (dans le plan). Les bandes Raman intenses que nous observons sur le spectre ci-dessus correspondent essentiellement à des modes de symétrie A_g .

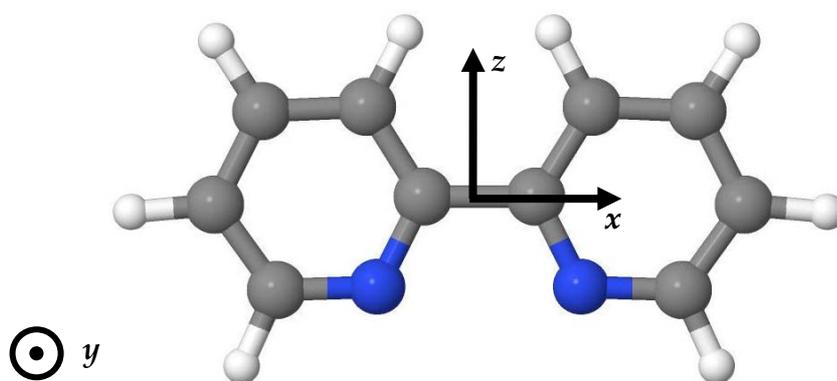
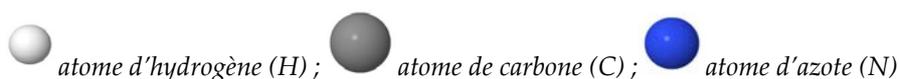


Figure IV.3-2

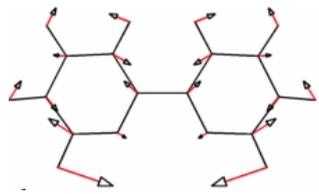
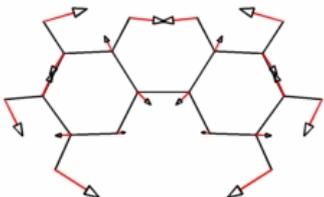
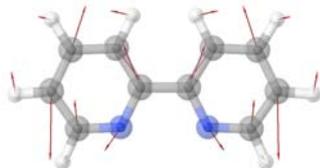
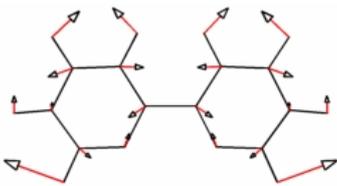
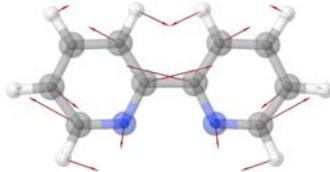
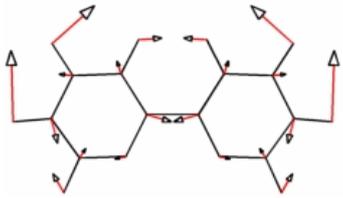
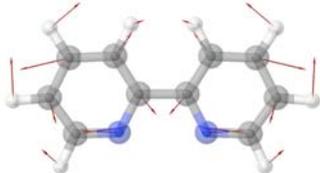
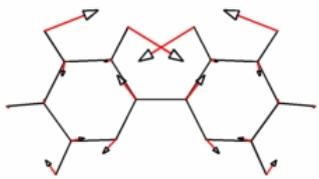
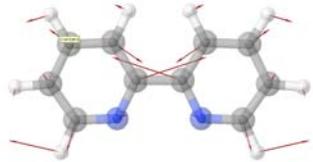
Géométrie de la molécule de 2-2' bipyridine (configuration cis)



Le passage à la conformation cis nécessite la monoprotonation de la molécule en abaissant le pH de la solution. Dans cette conformation, représentée sur la Figure IV.3-2, la molécule n'a plus de centre d'inversion et a deux plans de symétrie. Elle appartient alors au groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . Dans ce cas il n'y a pas exclusion mutuelle des modes actifs en Raman et en infrarouge. Nous devrions donc nous attendre à obtenir plus de bandes Raman lorsque cette molécule est dans la conformation cis. Les observations expérimentales [8] ne montrent pas de changements radicaux du spectre entre les deux conformations⁴. En théorie, les 54 modes possibles de vibration, de symétrie A_1 , A_2 , B_1 et B_2 , peuvent générer une activité

⁴ Certains pics doivent aussi être attribués à la protonation de la molécule.

en diffusion Raman. Les modes de symétrie A_2 et B_2 correspondent à des modes vibration hors du plan de la molécule. Ces modes sont donc très peu intenses en Raman. De plus, si on ne considère que les modes A_1 et B_1 , certains ne présentent pas ou peu d'activité en Raman. En effet, parmi eux certains modes sont « ressemblants » aux modes B_{2u} (inactifs en Raman) de la même molécule en conformation cis. L'activité de ces modes est donc fortement limitée en diffusion Raman. En prenant en compte toutes ces considérations et en s'appuyant sur des calculs DFT et de champ de force de valence des différents modes vibrations nous avons attribué les bandes Raman de la manière suivante :

<i>Cis-BPy Expt.</i>	<i>méthode VFF (cm^{-1})</i>	<i>Mode de vibration (VFF)</i>	<i>méthode DFT (cm^{-1})</i>	<i>Attribution des modes de vibrations (DFT)</i>
1606	1607		1609	
1562	1562		1592	
1486	1487		1477	
1453	1453		1415	
1322	1320		1303	

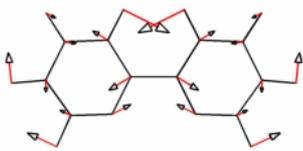
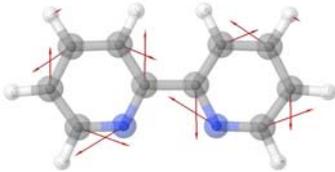
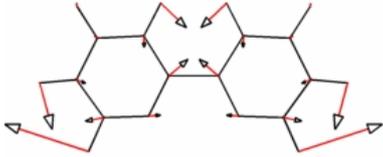
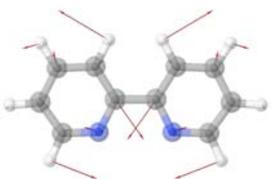
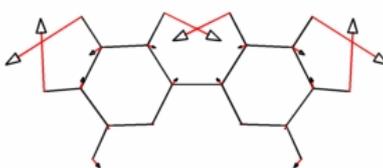
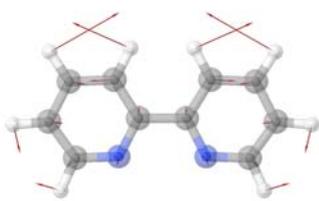
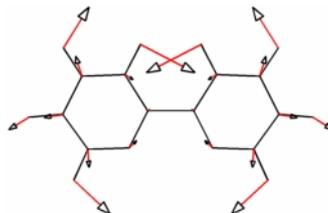
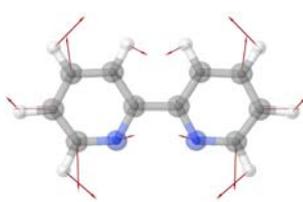
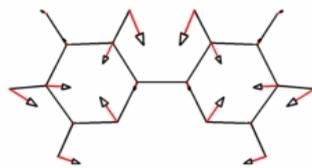
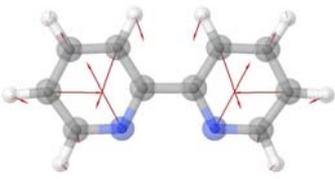
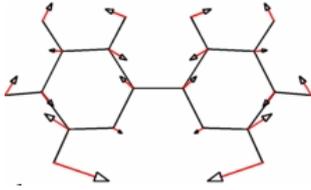
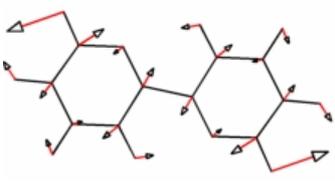
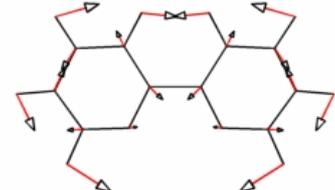
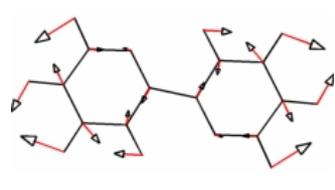
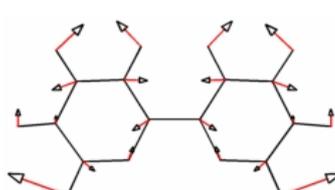
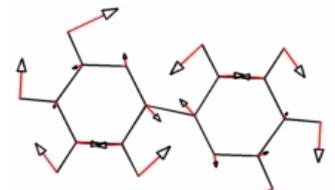
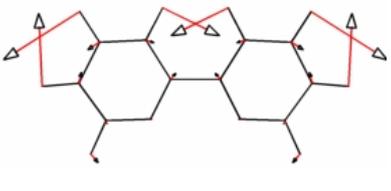
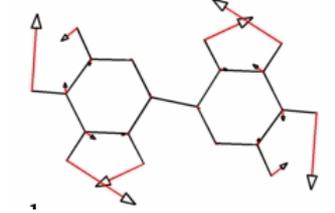
1275	1276		1356	
1240	1237		1251	
1171	1168		1148	
1054	1056		1064	
1004	1002		989	

Tableau comparatif cis/trans

Cis-BPy Expt.	cis	Cis BPy (VFF)	Trans-BPy Expt.	Trans (cm ⁻¹)	Trans BPy (VFF)
1606	1607		1612	1621	
1562	1562		1580	1560	
1486	1487		1492	1510	
1171	1168		1156	1168	

Nous avons effectué les calculs des modes de vibration en prenant la conformation cis, conformation privilégiée en présence d'une surface métallique. Comme le schématise la Figure IV.3-3, la forme cis-2,2'-bipyridine est favorisée lors de l'adsorption car la molécule forme des complexes chélates avec le métal [10]. La bande à 1006 cm⁻¹ sur le spectre de la Figure IV.3-1 est très intense car elle correspond à la « respiration » en phase des deux cycles aromatiques. Nous pouvons noter que les raies à 1308 et à 1602 cm⁻¹ qui font intervenir les vibrations C-C sont intenses. Ces trois modes sont particulièrement intenses car la polarisabilité varie de façon significative lors de la vibration de la molécule.

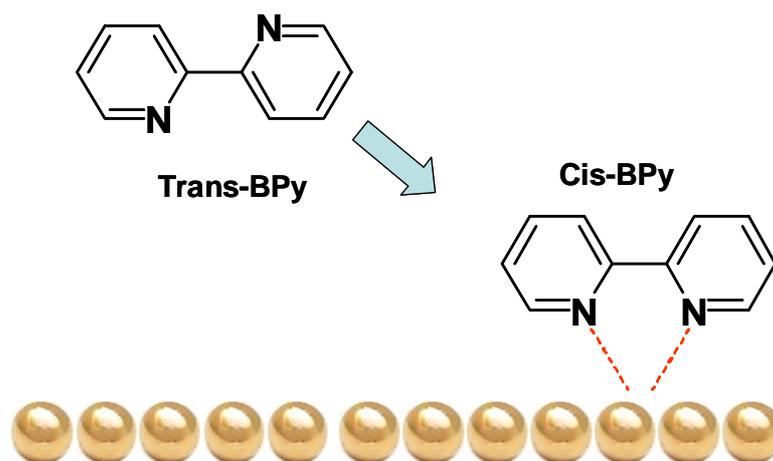


Figure IV.3-3

Schéma de la formation d'un complexe chélate lorsque la molécule est en présence d'argent

IV.3.2 Observations expérimentales et analyses

IV.3.2.a Spectre en solution

Tout d'abord comparons le spectre de la bipyridine en solution (spectre noir de la Figure IV.3-4) et celui de la même molécule en présence de colloïdes d'argent (spectre rouge de la Figure IV.3-4). Pour enregistrer le spectre SERS de la bipyridine, quelques gouttes de HBr ont été ajoutées dans 1,5 mL de solution colloïdale d'argent (10^{-3} mol/L) afin d'activer l'agrégation des nanoparticules d'argent. Ensuite 150 μ L d'une solution de bipyridine (10^{-3} mol/L) sont ajoutés à la solution de nanoparticules. La concentration de la bipyridine est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Lorsqu'on compare les deux spectres de la Figure IV.3-4, quelques différences concernent la position et l'intensité des bandes. Notons en premier lieu l'augmentation générale de l'intensité des bandes Raman dans le spectre SERS de la bipyridine par rapport à son spectre Raman. Cette augmentation est d'autant plus significative que le spectre SERS de la bipyridine a été enregistré avec une concentration 1000 fois inférieure à celle de la bipyridine dans les conditions de Raman conventionnel. Sur certaines bandes l'intensité est augmentée d'un facteur de l'ordre de 10000. Cette augmentation est due à l'excitation des plasmons de surface. En effet si on considère les modèles quantiques que nous avons décrits

précédemment, l'amplitude de probabilité de diffusion est fortement augmentée (effet multiplicatif de la résonance des plasmons) lorsque la lumière excitatrice a une énergie qui correspond à l'énergie d'excitation des plasmons de surface. Du point de vue de l'électromagnétisme classique, cette longueur d'onde peut être déterminée en calculant le facteur d'exaltation. Lorsque que l'on calcule le facteur d'exaltation (tel qu'il a été décrit dans la première partie de ce chapitre) d'un point situé entre deux nanoparticules d'argent de 20 nm de diamètre, nous obtenons un maximum à une longueur d'onde de 506 nm.

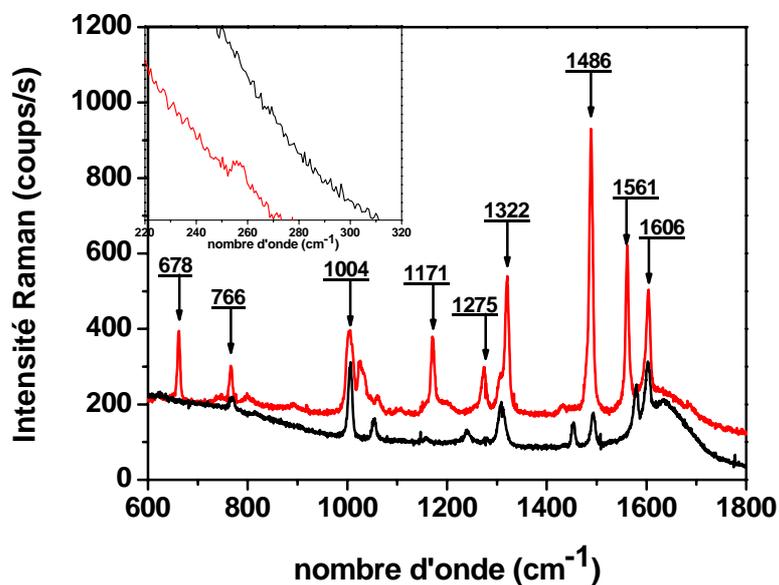


Figure IV.3-4

(en noir) Spectre Raman d'une solution à 10^{-2} mol/L de bipyridine ; (en rouge) Spectre SERS de bipyridine (environ $3 \cdot 10^{-5}$ mol/L) adsorbée sur des colloïdes d'argent activées par HBr ; (encart) zoom autour de 256 cm^{-1} : une bande peu intense caractéristique de l'interaction Ag-N apparaît dans le spectre SERS. ; (longueur d'onde d'excitation : 514,5 nm ; temps d'acquisition : 10 s ; puissance : 50 mW ; résolution spectrale : $2,5 \text{ cm}^{-1}$)

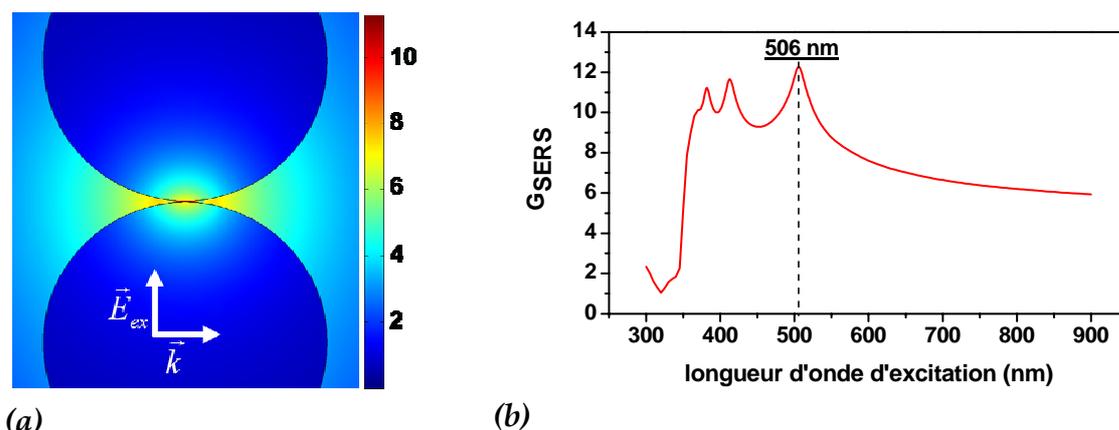


Figure IV.3-5

(a) Cartographie du facteur d'exaltation calculé par FEM à proximité de deux particules d'argent (diamètres : 20 nm ; séparation : 0,1 nm ; longueur d'onde incidente : 514 nm) ; (b) Variation du facteur d'exaltation en fonction de la longueur d'onde de la lumière excitatrice (calcul effectué entre les deux nanoparticules d'argent)

La longueur d'onde (514,53 nm) utilisée lors de cette expérience SERS nous permet donc de nous placer dans des conditions de résonance.

Au cours des expériences, nous avons pu constater l'apparition d'une bande peu intense à 256 cm^{-1} dans le spectre SERS (cf encart Figure IV.3-4). Dans la littérature cette bande est attribuée à la formation de la liaison Ag-N [11-13]. Cette raie met en évidence l'adsorption de la molécule de bipyridine à la surface des nanoparticules d'argent. En outre, cette bande s'accompagne d'une autre bande due à la liaison Br-Ag à 150 cm^{-1} [14, 15]. La présence de ces deux bandes montre qu'il y a coadsorption du brome et de la bipyridine sur l'argent. Le spectre SERS (en rouge) de la Figure IV.3-4 présente des caractéristiques de la conformation trans et de la conformation cis. En effet, on observe notamment l'apparition d'un mode à 1026 cm^{-1} et à 1320 cm^{-1} sur le spectre SERS. Selon la référence [8] ces deux modes sont présents en conformation cis et absents en conformation trans. Il apparaît donc que le spectre SERS en solution de la bipyridine est le résultat de la présence de la bipyridine en conformations cis. La coadsorption de brome et de la bipyridine sur l'argent en est à l'origine. En effet, l'adsorption du brome à la surface des nanoparticules réduit le nombre de molécules adsorbées. Le rapport entre les molécules directement adsorbées (conformation cis) et les molécules non adsorbées (conformation trans et suffisamment proches pour bénéficier des effets d'exaltation) est donc atténué par la présence du brome. Par conséquent,

le spectre présente des caractéristiques de la molécule en conformation cis. D'autre part on observe des variations de position et d'intensité de certaines bandes et une nouvelle bande à 660 cm^{-1} . Ces observations sont en accord avec les différents travaux cités précédemment. Le mode à 660 cm^{-1} (de symétrie B_1) correspond aux déformations des cycles aromatiques dans le plan de la molécule. Celui-ci constitue la combinaison antisymétrique du mode de vibration que l'on peut observer en Raman conventionnel (pour les deux conformations) à 620 cm^{-1} (symétrie A_1).

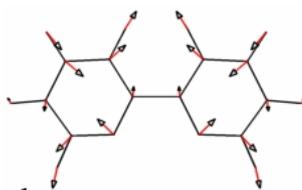


Figure IV.3-6

Mode de vibration calculé par VFF à 623 cm^{-1} de symétrie A_1 (conformation cis)

En ce qui concerne ce mode de symétrie B_1 , les déformations de deux cycles sont en déphasage. Par conséquent la polarisabilité globale de la molécule varie très peu pour ce mode, ce qui explique que l'intensité Raman associée soit très faible en Raman conventionnel. Il semble donc que l'interaction de la molécule avec les particules d'argent change les règles de sélection. Cette observation est confirmée par l'augmentation des intensités relatives des modes de vibration à 1488 cm^{-1} , 1561 cm^{-1} par rapport aux autres modes de vibration.

De plus, le greffage chimique de la bipyridine confirmé par la bande caractéristique des liaisons Ag-N doit changer la répartition des électrons π des cycles pyridines. La génération de ces liaisons entraîne l'apparition de nouveaux modes vibrationnels, et le déplacement d'autres. Pour la bipyridine comme pour d'autres molécules, les modes de diffusion Raman sont observés à des fréquences différentes des mesures faites sur des molécules libres. Une étude plus approfondie de ces spectres devrait alors nous fournir des informations sur les modifications de la structure électronique et ainsi permettre de mieux comprendre les spectres. Néanmoins, ce point n'était pas l'objectif de ce travail.

IV.3.2.b Spectres sur les agrégats d'argent

La Figure IV.3-7 expose deux spectres de la bipyridine enregistrés sur différentes zones du même agrégat d'argent.

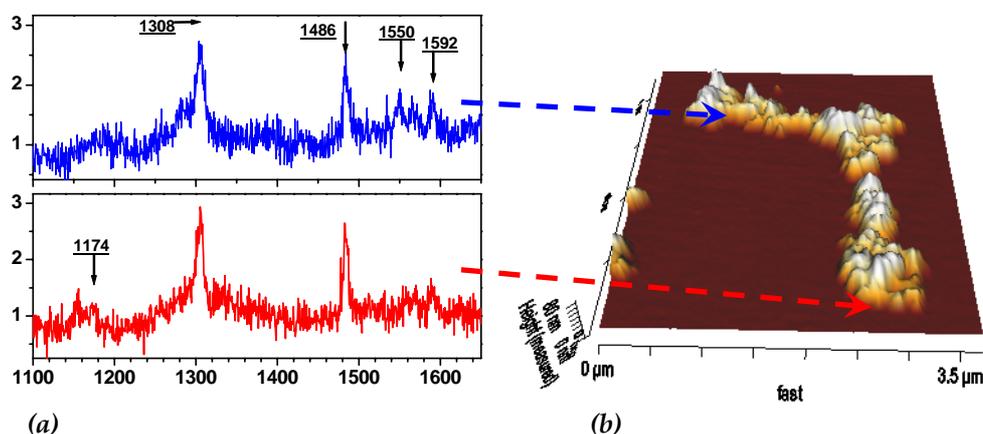


Figure IV.3-7

(a) Spectres SERS de la bipyridine en fonction de la position sur l'agrégat (longueur d'onde d'excitation : 514,5 nm ; temps d'acquisition : 60 s ; puissance : 1 mW ; résolution spectrale : 1 cm^{-1}) ; (b) Image AFM ($3,5 \mu\text{m}^2$) en 3 dimensions de l'agrégat suivant deux angles de vue ($3,75 \mu\text{m} \times 4,5 \mu\text{m} \times 80 \text{nm}$)

(les flèches indiquent les zones approximatives que nous avons voulu sonder)

Par rapport aux spectres SERS réalisés en solution, nous pouvons noter le décalage du mode de symétrie A_1 de 1602 cm^{-1} à 1592 cm^{-1} . Ce décalage indique que la conformation privilégiée est la *cis*-2,2'-bipyridine. Ceci est en accord avec les valeurs des constantes cumulatives de formation de complexes données dans la référence [16]. Les bandes de symétrie A_1 à 1308 cm^{-1} et à 1483 cm^{-1} sont présentes et les plus intenses quelque soit l'endroit où l'on enregistre le spectre. Ces deux modes de vibrations sont très similaires. Dans ces modes les elongations de la liaison C-C des carbones intercycles et les déformations des cycles aromatiques sont très importantes. Il n'est donc pas étonnant d'observer des comportements similaires de ces deux modes en SERS. Cependant si l'on compare ces spectres avec ceux obtenus en solution et avec les dépôts sur membrane de SiO_x , le rapport d'intensité de ces deux bandes change. En effet l'intensité de la bande à 1483 cm^{-1} devient moins grande que celle de la bande à 1306 cm^{-1} . De plus, toujours en comparant ces spectres aux spectres SERS décrits précédemment, les bandes à 1590 et 1560 cm^{-1} deviennent très peu intenses, et parfois même sont à peine visibles. Par contre il semble que nous ne voyons pas de changement significatif des spectres

de la bipyridine en fonction de l'orientation du champ électrique de la lumière incidente par rapport aux axes de plus grandes symétries de l'agrégat d'argent (ses deux branches). Le mode à 1308 cm^{-1} est dominant sur les spectres (Figure IV.3-7) alors qu'il ne l'était pas précédemment en solution. La raison pour laquelle ce mode particulier apparaît avec une telle intensité est encore obscure. Il semble que ce mode implique significativement les constantes de force associées aux liaisons C - C et C - N des cycles. La polarisabilité autour des cycles et des atomes d'azote doit donc être prépondérante lorsque l'interaction de la molécule avec l'argent est importante.

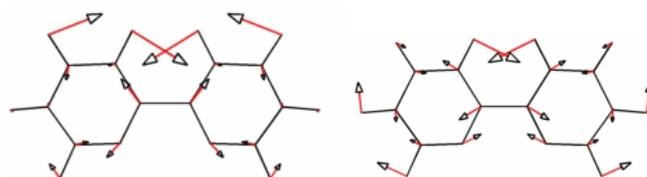


Figure IV.3-8

Modes à 1320 cm^{-1} et 1277 cm^{-1} calculé par VFF

Une autre hypothèse qu'il paraît bon d'évoquer vient de l'orientation préférentielle des molécules greffées sur la surface des agrégats. En considérant que la molécule de bipyridine forme des liaisons complexes Ag-N, l'axe z (cf. Figure IV.3-2) est orienté perpendiculairement à la surface des agrégats métalliques⁵. La Figure IV.3-9 montre qu'aux environs d'un agrégat métallique, le champ électrique local est perpendiculaire à la surface de l'argent. Dans cette configuration, l'axe x de la molécule se trouve toujours ou presque perpendiculaire à la direction du champ électrique. Les calculs de la Figure IV.3-9 semblent donc montrer que les modes de vibrations qui présentent un caractère x^2 sont moins favorisés que les autres. Ce qui explique aussi l'apparition de bandes correspondant à des modes de symétrie B_1 . Notons que des mesures sur de la bipyridine orientée en Raman polarisé serait une piste pour valider ou invalider cette hypothèse.

⁵ Nous avons effectué le calcul du champ électrique local au voisinage de lignes de nanoparticules d'argent afin de simuler la géométrie des agrégats qui se forment sur les membranes de SiO_x . Les conclusions sur l'orientation du champ par rapport à la molécule sont les mêmes.

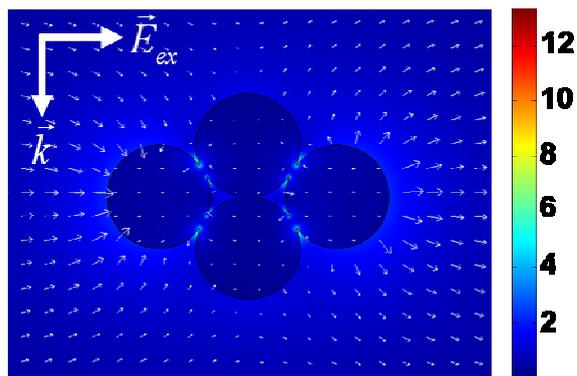


Figure IV.3-9

Cartographie du facteur d'exaltation G_{SERS} et de l'orientation du champ électrique local \vec{E}_{loc} calculés par FEM à proximité de quatre particules d'argent agrégées. (les flèches sont proportionnelles à la norme du champ électrique ; nanoparticules d'argent de diamètres : 20 nm ; longueur d'onde incidente : 514 nm)

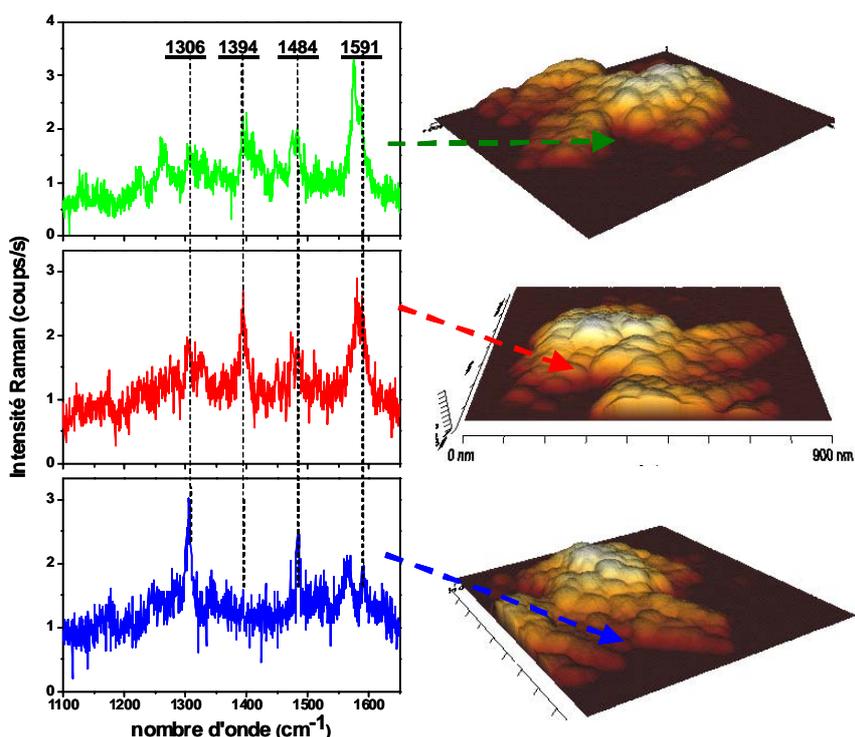


Figure IV.3-10

Spectres SERS de la bipyridine en fonction de la position sur l'agrégat (longueur d'onde d'excitation : 514,5 nm ; temps d'acquisition : 60 s ; puissance : 1 mW ; résolution spectrale : 1 cm^{-1}) ; (b) Image AFM en 3 dimensions de l'agrégat suivant trois angles de vue ($0,9 \mu\text{m} \times 1,1 \mu\text{m} \times 80 \text{nm}$) (les flèches indiquent les zones approximatives que nous avons voulu sonder)

En ce qui concerne l'agrégat décrit sur la Figure IV.3-10, les spectres Raman varient en fonction de la zone sondée. Le spectre en bleu ressemble aux spectres enregistrés sur l'agrégat précédent. La plus importante modification est l'apparition d'une bande intense à 1394 cm^{-1} qui ne semble pas prévue dans les modélisations. Nous avons attribué initialement la bande à 1349 cm^{-1} au mode de symétrie B_1 que nous pouvons observer pour la molécule en conformation cis. Or la bande à 1328 cm^{-1} est présente dans ce spectre. Il semble donc que le mode à 1394 cm^{-1} soit un mode encore différent.

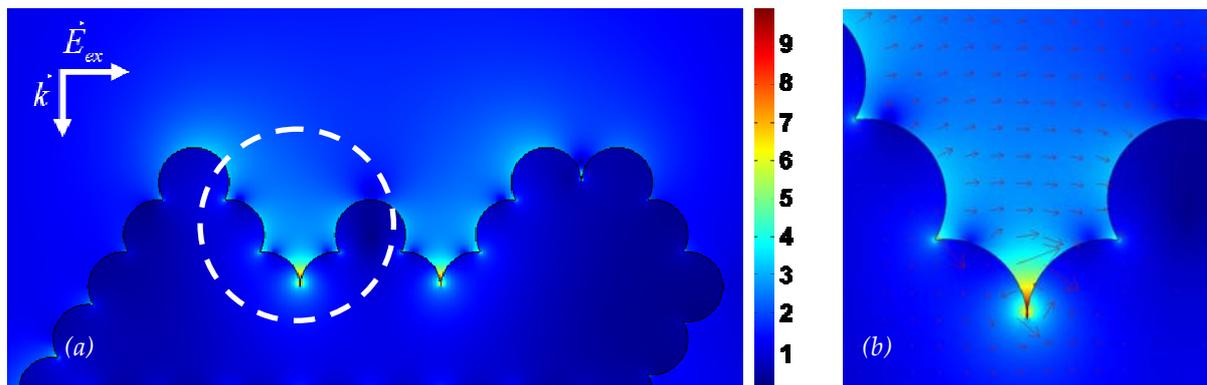


Figure IV.3-11

(a) Cartographie du facteur d'exaltation G_{SERS} calculé par FEM à proximité d'un agrégat d'argent qui présente des cavités ; (b) Grossissement de la région entourée sur (a). Cartographie du facteur d'exaltation et orientation du champ électrique local \vec{E}_{loc} (les flèches sont proportionnelles à la norme du champ électrique ; nanoparticules d'argent de diamètres : 20 nm ; longueur d'onde incidente : 514 nm)

L'étude des deux agrégats que nous venons d'évoquer montre que le spectre de la bipyridine est très variable selon la géométrie de surface du métal. Il est très difficile d'établir une relation directe entre les variations des intensités et les positions des modes de vibration en fonction de la géométrie locale. Le calcul présenté sur la Figure IV.3-11 met cependant en évidence une propriété notable des cavités que l'on peut observer sur les agrégats. Ces sites constituent des lieux où le champ électrique local est très intense (point-chaud). Le signal Raman que le détecteur perçoit est en grande partie le résultat de la diffusion des molécules qui se trouvent dans ces sites. Dans ces cavités, il existe de très grandes variations de la norme du champ électrique. Cet effet de gradient de champ est souvent invoqué pour expliquer certains aspects des changements des règles de sélection de la diffusion Raman [17-20]. Enfin il est intéressant de souligner les variations de l'orientation du champ

électrique au fond des cavités, précisément aux endroits où le facteur d'exaltation G_{SERS} est le plus grand (jusqu'à 10^{10} sur cet exemple). Le calcul exposé sur la figure ci-dessus montre que le champ électrique est « tournant » autour du point-chaud. Ce phénomène extrêmement confiné (de l'ordre de grandeur du point-chaud) favorise les modes de vibration où les atomes vibrent dans le plan xz de la molécule. Il est donc fort probable que les molécules qui se situent dans ces zones soient responsables de l'apparition des modes de symétrie B_1 dans les spectres vert et rouge de la Figure IV.3-10.

Notre approche livre certaines tendances sur les variations du spectre de la bipyridine en fonction de la géométrie des agrégats. Pour pouvoir être plus complet il faudrait utiliser un outil de plus en plus présent dans les laboratoires, la cartographie Raman. Cet outil que nous avons eu l'occasion de tester (Figure IV.3-12) sur l'un de nos échantillons nous a permis de nous rendre compte de la diversité des spectres qui peuvent apparaître autour d'un seul agrégat. Il serait notamment intéressant d'effectuer des cartographies avec différents spectres. Ainsi en couplant une approche statistique nous pourrions dégager des conclusions plus tranchantes sur l'apparition et la disparition de certains modes de vibration de la bipyridine.

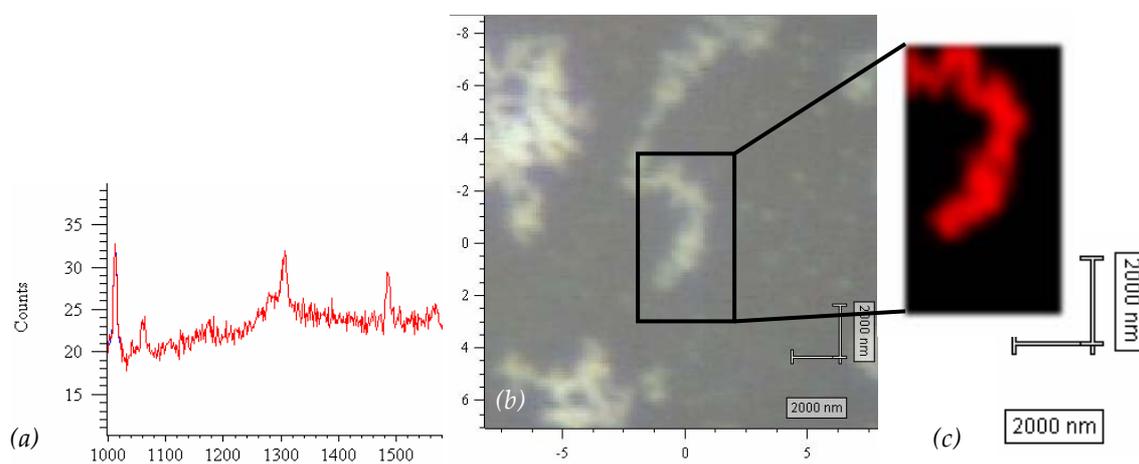


Figure IV.3-12

(a) Spectre Raman de la bipyridine à partir duquel la cartographie Raman a été réalisée ; (b) Image optique de la zone cartographiée ; (c) Cartographie Raman de la bipyridine adsorbée sur un agrégat d'argent.

(longueur d'onde d'excitation : 514 nm ; nombre total de spectre accumulés : 273 ; temps d'acquisition : 10 min ; puissance sur l'échantillon : 5 μ W)

IV.4 Expériences SERS sur substrats structurés

structurés

IV.4.1 Présentation de la molécule sonde

La deuxième partie des études SERS a été réalisée en utilisant la molécule de cristal violet (CV). Cette molécule, aussi appelée tris[p-(diméthylamino)phényl]méthyle est composée de trois cycles benzeniques reliés entre eux par un atome de carbone central. A l'extrémité de chaque cycle, un atome d'azote est relié à deux groupements méthyle. Cette molécule de charge globale +1 est stabilisée par un contre ion Cl⁻.

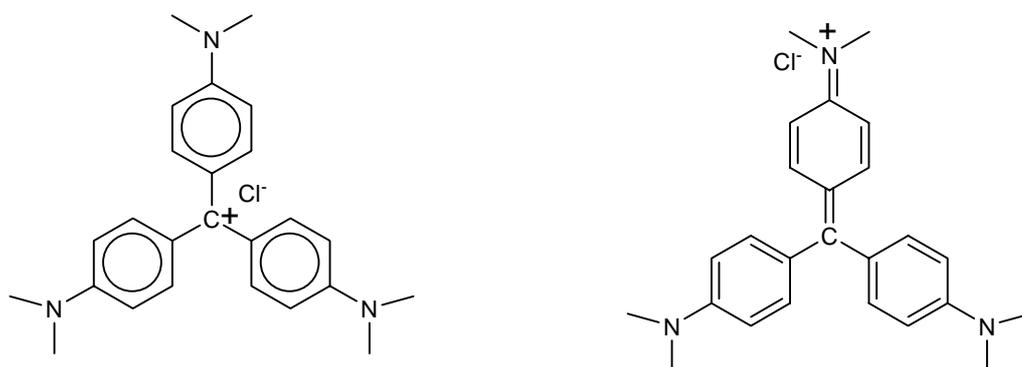


Figure IV.4-1

Les 2 formules développées généralement admises dans la littérature pour le CV

La géométrie du cristal violet est exposée sur la Figure IV.4-2. Cette géométrie a été optimisée en utilisant la théorie de la fonctionnelle densité (DFT). Ce calcul est en accord avec les calculs accessibles dans la littérature [21-24] et avec les expériences de spectroscopies [2, 25, 26]. Les trois cycles aromatiques sont donc contenus dans trois plans différents qui forment entre eux des angles d'environ 28°⁶ [21]. De ce fait, le cristal violet appartient au groupe ponctuel de symétrie D₃.

⁶ Notre optimisation met en évidence des angles de 25.9°, 26.3° et 31.4°.

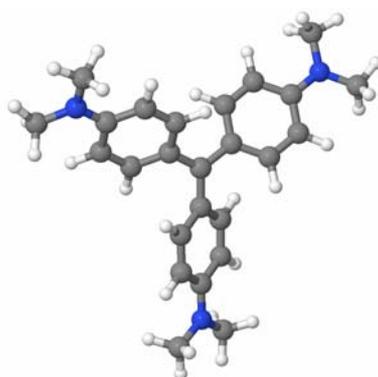


Figure IV.4-2

Géométrie du cristal violet (CV+) dans le vide optimisée par calculs DFT.



Dans le domaine du visible, la molécule présente deux bandes fortes d'absorption qui confère au produit d'être considéré comme un colorant intense Figure IV.4-3 [21]. Ces 2 bandes sont situées vers 590 nm, et de ce fait les études Raman réalisées sont généralement qualifiées de Raman résonant.

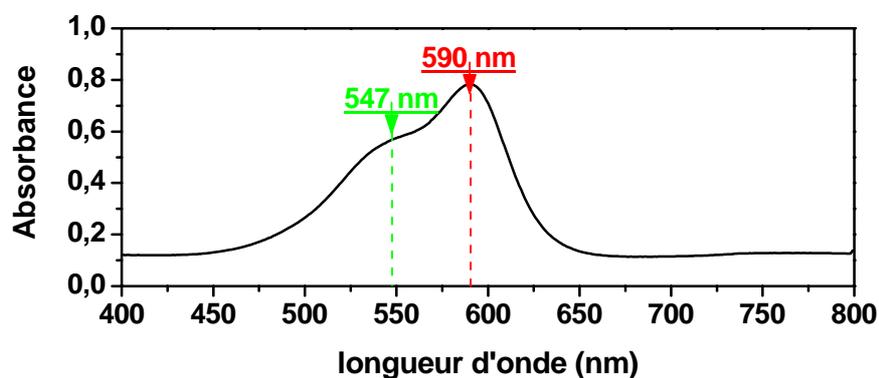


Figure IV.4-3

Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de cristal violet à 4 ppm.

La diffusion Raman du cristal violet présente donc un caractère résonant pour les études réalisées entre le bleu et le rouge (entre 500 et 650 nm). La différence d'énergie entre le premier état excité de la molécule et son état fondamental correspond aux énergies du domaine de l'optique. D'un point de vue théorique, le cas de la diffusion Raman résonante a été traité dans le chapitre II. Compte tenu du spectre d'absorption du cristal violet en solution, on peut s'attendre à observer des phénomènes d'amplification résonante en utilisant une lumière excitatrice proche de 600 nm. Les différentes expériences SERRS que nous allons exposer dans la suite de cette partie ont été réalisées avec le cristal violet.

IV.4.2 Cristal violet en présence d'un métal noble

Tout d'abord, comparons le spectre SERRS du cristal violet avec le spectre Raman de la même molécule sous forme de poudre cristallisée. Les deux spectres présentés sur la Figure IV.4-4 ne montrent pas de grandes dissemblances. En effet, tous les modes de vibrations de la molécule sous forme de poudre se retrouvent dans le spectre SERS et la position des bandes ne varie pas de plus de 10 cm^{-1} . Cette observation est en accord avec la référence [27]. Les rapports d'intensité des bandes sont conservés sauf pour quatre d'entre-elles (1585 , 941 , 723 et 762 cm^{-1}). Concernant l'interprétation vibrationnelle des différentes raies observées, nous nous sommes basés sur le travail récent de Canamares et *al.* [27]. Ces derniers ont publié un papier très détaillé sur l'attribution des bandes à partir de calcul DFT. En particulier, la bande à 1589 cm^{-1} est attribuée à un mode de symétrie E (groupe de symétrie D_3 , origine 8a en notation de Wilson pour le benzène).

Selon les calculs DFT, la présence d'une monocouche atomique d'or à proximité du cristal violet affecte sa géométrie. En effet, en comparant les géométries illustrées sur les Figure IV.4-2 et Figure IV.4-5, la molécule est plus plane lorsqu'elle est en interaction avec de l'or que lorsqu'elle est isolée. Les valeurs de angles diédraux, reportés dans le tableau ci-dessous, montrent notamment que les cycles aromatiques de la molécule ont une tendance à se placer parallèlement à la surface d'or. Les calculs DFT montrent qu'il y a un transfert de charge de 0,28 électron du métal vers la molécule. Cette charge se répartit de manière quasi uniforme sur les trois cycles de la molécule, ce qui a pour effet de l'aplanir. Finalement lorsque que la molécule est en contact avec le métal, elle est presque de symétrie D_3 . Enfin, nous pouvons noter qu'une configuration stable est calculée par DFT lorsque la distance

entre la molécule et la couche d'or est légèrement supérieure à 3 Angström. Cela signifie que la molécule ne crée probablement pas de liaison covalente avec le métal. Ce qui peut expliquer pourquoi nous n'observons pas de grandes variations de la position des bandes du spectre du cristal violet en SERS par rapport au Raman conventionnel.

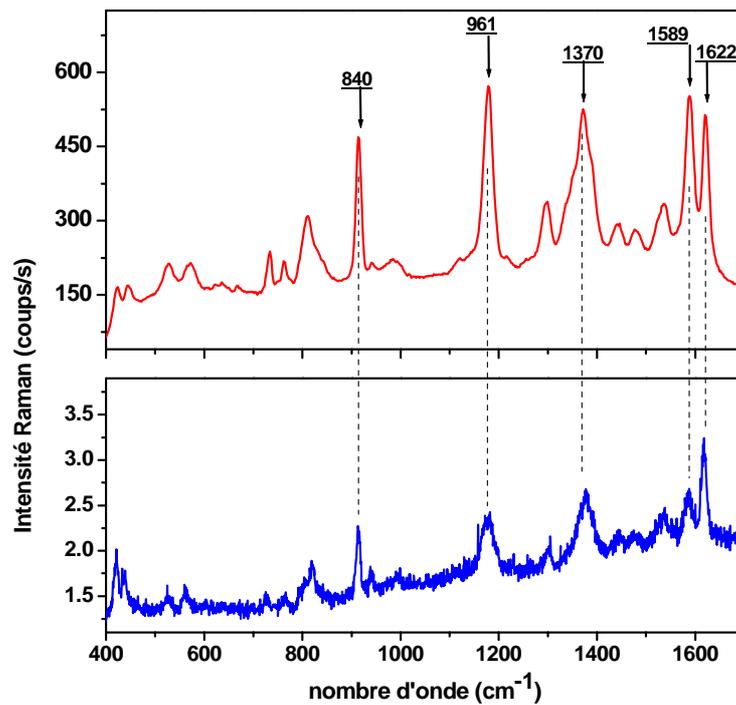


Figure IV.4-4

(a) Spectre SERS du cristal violet. (longueur d'onde d'excitation : 514,5 nm ; temps d'acquisition : 60 s ; puissance : 1,5 mW ; résolution : 1cm⁻¹ ; substrat rugueux d'argent ; angle d'évaporation : 0°) ; (b) Spectre Raman du cristal violet sous forme de poudre (longueur d'onde d'excitation : 514,5 nm, temps d'acquisition : 600 s ; puissance : 1 mW ; résolution : 1cm⁻¹)

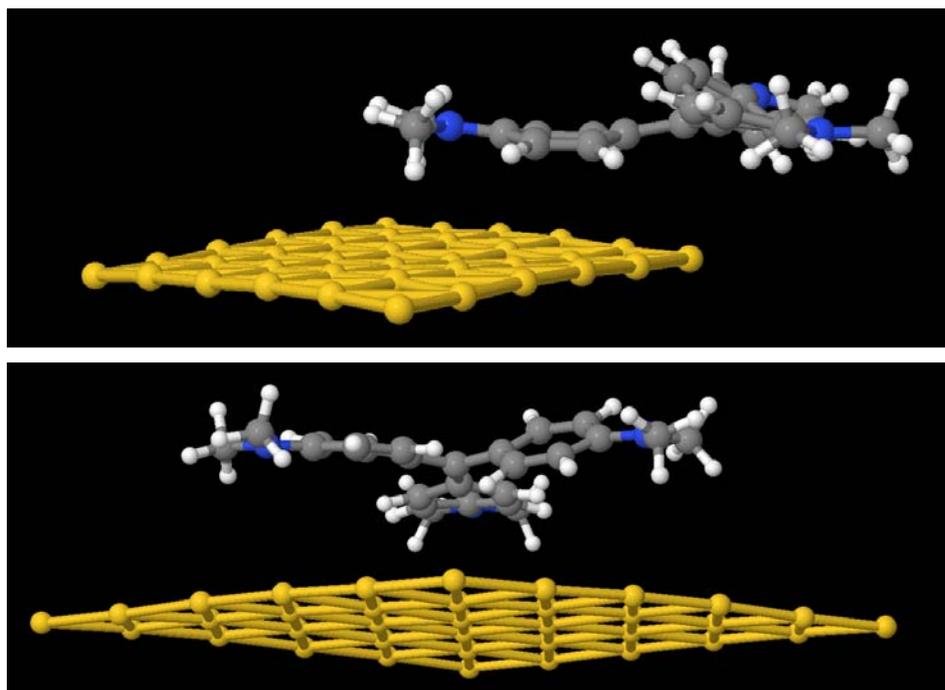


Figure IV.4-5

Deux vues de la géométrie du cristal violet en présence d'une monocouche atomique d'or (calcul DFT)

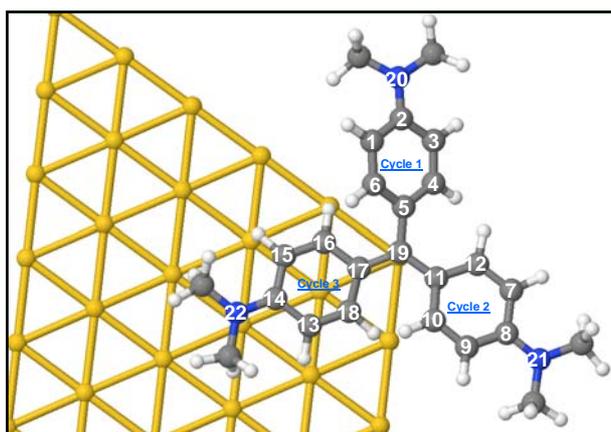


Figure IV.4-6

Vue de dessus de la géométrie du cristal violet en présence d'une monocouche d'or (calcul DFT) ; indexation des atomes

angle diédral (°)	angle diédral (°) Cristal Violet seul	angle diédral (°) Cristal Violet + or
C ₁₂ -C ₁₁ -C ₂₀ -C ₅	25.8	22.2
C ₄ -C ₅ -C ₁₉ -C ₁₁	31.8	46.1
C ₆ -C ₅ -C ₁₉ -C ₁₇	31.6	41.7
C ₁₆ -C ₁₇ -C ₁₉ -C ₅	33.2	3.5
C ₁₈ -C ₁₇ -C ₁₉ -C ₁₁	33.2	2.3
C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₉ -C ₁₇	25.3	22.2
moyenne	30°	23°

Atome	distance atome-surface d'or (Angström)		
	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3
C ₁	4.20	3.03	2.81
C ₂	3.54	3.18	3.01
C ₃	2.88	3.53	2.87
C ₄	2.76	3.60	2.82
C ₅	3.35	3.26	2.94
C ₆	4.13	3.08	2.74
N ₂₀	3.53	3.07	3.22
carbone central C ₁₉	3.17		
moyenne	3.21 Å		

IV.4.3 Analyse des résultats expérimentaux

Nous avons présenté au chapitre III un certain nombre de résultats obtenus par spectroscopie Raman sur des substrats métalliques structurés. Les premières observations reportées concernaient des couches métalliques obtenues par évaporation thermique, en fonction de l'angle d'évaporation. Le second groupe de résultats provenait d'études réalisées sur des lames de silicium nano-lithographiées sur lesquelles nous avons greffé des

nanoparticules d'or. Dans les deux cas, la molécule de cristal violet avait été utilisée comme sonde.

IV.4.3.a Effet de la longueur d'onde

Nous savons aujourd'hui que la diffusion Raman Exaltée de Surface est un phénomène intimement lié à l'excitation des plasmons localisés de surface. Cet aspect a d'ailleurs été souligné au premier chapitre. Les calculs d'électromagnétisme nous ont montré que lorsque deux nanoparticules sont proches l'une de l'autre, il se forme un point-chaud par confinement du champ électrique local (effet de cavité). En particulier, le calcul présenté sur la Figure IV.3-5 montre que l'on peut atteindre des facteurs d'exaltation G_{SERS} de l'ordre de 11 à 12 dans le cas de l'argent pour des longueurs d'onde excitatrices de 381, 411 et 506 nm. Nous devrions donc nous attendre à obtenir les phénomènes d'exaltation SERS les plus marqués en utilisant le laser à Argon ionisé, laser pouvant délivrer un rayonnement monochromatique dans cette gamme de longueurs d'onde. Pour vérifier cette affirmation, en particulier dans le cas du SERRS, nous avons exploré l'influence de la longueur d'onde excitatrice sur l'intensité de la diffusion Raman. Cette étude a nécessité quelques précautions. En effet, d'une longueur d'onde à l'autre les conditions de puissance sur l'échantillon peuvent varier significativement (alignement et absorption des éléments optique tout au long du parcours). De plus le détecteur CCD n'a pas la même réponse dans toute la gamme optique. Ainsi il n'est pas possible de comparer directement les intensités des bandes et le choix d'une référence s'est imposé pour contourner ce problème. Nous avons donc choisi de normaliser l'intensité des bandes du spectre de la molécule sonde (ici le cristal violet) en la divisant par l'intensité de la bande caractéristique à 1332 cm^{-1} d'un diamant synthétique, et ceci pour chaque longueur d'onde d'excitation. La Figure IV.4-7 présente les résultats obtenus en suivant cette procédure pour deux échantillons élaborés avec deux angles d'évaporation différents. L'évolution de l'intensité d'une seule bande (1171 cm^{-1}) est reportée ici, l'allure de la courbe est la même pour les autres modes de vibrations.

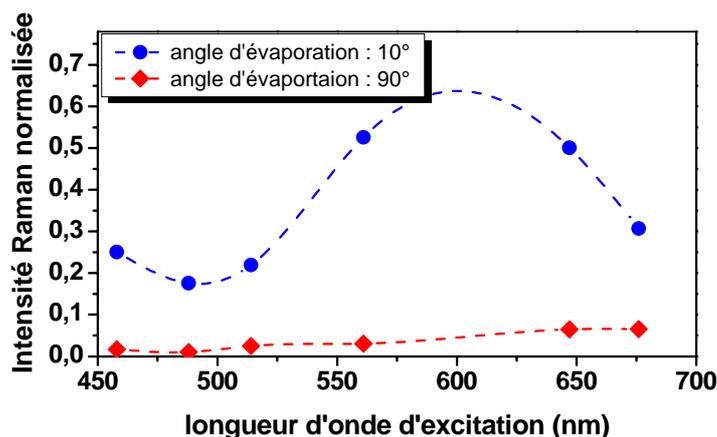


Figure IV.4-7

Variation de l'intensité Raman de la bande à 1179 cm^{-1} du spectre SERS du cristal violet en fonction de la longueur d'onde d'excitation (temps d'acquisition : 600 s ; puissance : 0,5 mW ; résolution : 1 cm^{-1} ; intensité de la bande à 1179 cm^{-1} normalisée par l'intensité de la bande à 1332 cm^{-1} d'un diamant synthétique ; substrat rugueux d'argent)

Les exaltations les plus fortes ont été observées en illuminant les échantillons avec une lumière jaune (561,15 nm). On observe notamment un rapport d'intensité de 17,2 entre l'échantillon rugueux ($\alpha_{\text{évap}} = 10^\circ$) et l'échantillon peu rugueux ($\alpha_{\text{évap}} = 90^\circ$).

La même étude a été réalisée sur les substrats nano-lithographiés et recouverts de nanoparticules d'or. Les résultats sont reportés sur la Figure IV.4-8. Il est intéressant de signaler que dans les 2 cas le signal Raman du cristal violet a été significativement exalté. La seconde remarque d'importance, est que les spectres sont tous identiques au niveau des fréquences des modes et des intensités relatives pour une longueur d'onde d'analyse donnée. Ceci contraste évidemment avec les expériences sur la bipyridine ou les spectres enregistrés varient de manière significative selon les conditions d'exaltation.

Il apparaît donc, et ceci est corroboré par la DFT, que la molécule ne se lie pas de manière forte avec le substrat, qu'il soit en argent ou en or. Néanmoins nous avons pu le vérifier, l'incidence du métal sur la molécule est réelle, avec le transfert électronique de ce dernier vers le métal (0,28 e-), entraînant un aplanissement de la molécule qui tend à se coucher sur le substrat.

Le troisième point qui mérite d'être souligné concerne le signal de diffusion Raman maximal observé quelque soit le métal (Argent ou or), pour une lumière laser incidente de longueur d'onde 561,15 nm. Cette longueur d'onde est la plus proche dont nous disposons de la position de la bande d'absorption la plus intense du cristal violet. Ce point est remarquable, car il peut traduire deux aspects envisageables de ce cas de SERRS. Soit l'effet de résonance domine l'effet plasmonique, soit comme le prédisent les calculs numériques (cf. Figure IV.4-10), la résonance des plasmons se décale vers les grandes longueurs d'onde. Dans les deux cas, les modèles théoriques exposés au chapitre II, faisant intervenir des effets multiplicatifs de phénomènes de résonance, seraient pertinents.

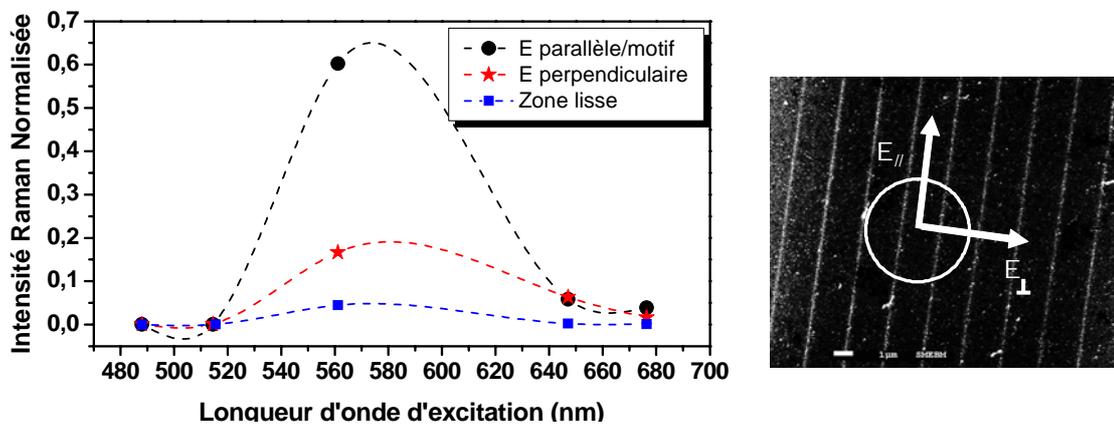


Figure IV.4-8

Influence de l'orientation (définie sur l'image de droite) du champ électrique et de la longueur d'onde d'excitation sur l'intensité du signal de diffusion Raman du cristal violet déposé sur des lignes de nanoparticules d'or (motif n°3) ; (temps d'acquisition : 30 s ; résolution : 2,5 cm⁻¹)

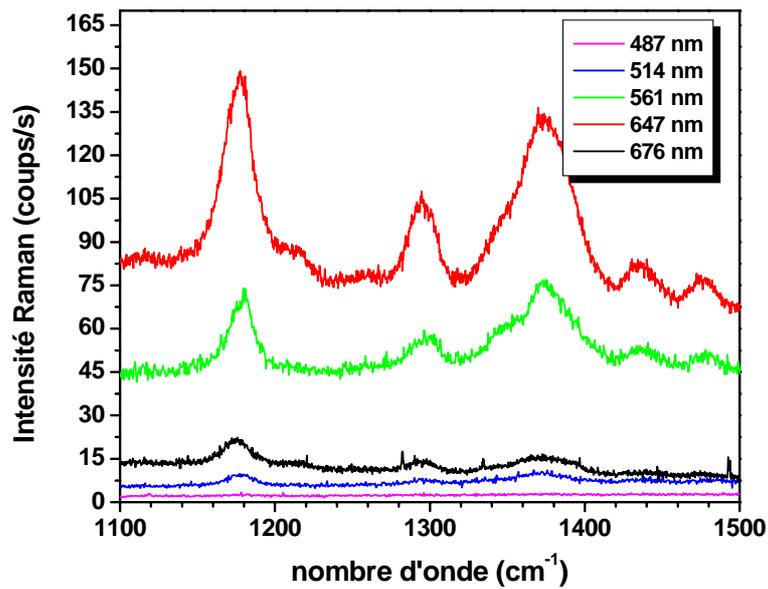


Figure IV.4-9

Spectres du cristal violet déposé sur des lignes de nanoparticules d'or (motif n°3) enregistrés avec différentes longueurs d'onde d'excitation (temps d'acquisition : 30 s ; résolution 2,5 cm⁻¹)

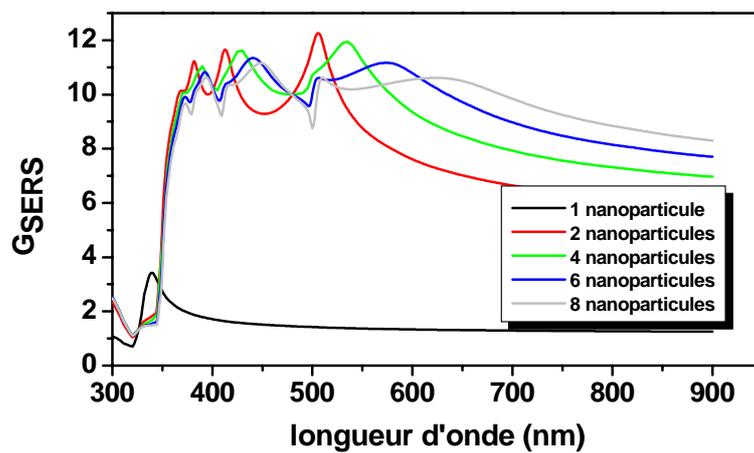


Figure IV.4-10

Calcul par FEM de l'évolution de G_{SERS} en fonction de la longueur d'onde excitatrice pour un nombre croissant de nanoparticules (alignement de nanoparticules d'argent ; diamètres des nanoparticules : 20 nm ; $\vec{E}_{inc} //$ à l'alignement ; calcul effectué entre les deux nanoparticules du milieu de l'alignement)

Des modélisations du facteur d'exaltation à proximité d'un dimère (2 nanoparticules au contact) ont été réalisées. Le résultat présenté Figure IV.3-5 prédit une exaltation aux alentours de 500 nm et non pas vers 560 nm. Lorsque l'on effectue le même calcul en considérant un plus grand nombre de nanoparticules, les pics G_{SERS} se décalent vers les longueurs d'onde du rouge (cf. Figure IV.4-10). Ce phénomène est souvent relié au couplage des plasmons localisés des nanoparticules.

Les calculs numériques montrent d'une part que la présence d'une seule nanoparticule est 10^8 moins efficace que plusieurs nanoparticules couplées à quelques angströms les unes des autres (agrégats). C'est une des raisons pour laquelle, le taux d'agrégation des nanoparticules joue un rôle essentiel pour le SERS en solution. D'autre part, les courbes de la Figure IV.4-10 montrent que les plasmons de surface se couplent à l'échelle de plusieurs nanoparticules de sorte que des pics d'exaltation apparaissent et qu'ils se déplacent (avec le nombre de nanoparticules) vers les grandes longueurs d'onde. Les plasmons localisés de surface des motifs métalliques des substrats rugueux sont susceptibles de se coupler de la même manière. L'exaltation est exacerbée par les propriétés de résonance de la molécule du cristal violet. En effet, à 560 nm nous nous trouvons dans des conditions très proches du SERS résonant (SERRS : Surface Enhanced Resonant Raman Scattering). Comme le montre l'expression II.4.4-5 du chapitre II de l'amplitude de transition (en SERS), dans ces conditions, les effets de résonance des plasmons se multiplient avec la diffusion résonante de la molécule. Il serait très intéressant de compléter ces expériences en illuminant nos échantillons avec une longueur d'onde proche de 600 nm afin de quantifier l'exaltation de la diffusion à la résonance de la molécule.

IV.4.3.b Effet de la rugosité de surface, et de la structuration sur l'effet SERRS

Nous avons vu au chapitre précédent que toute chose égale par ailleurs, l'échantillon qui a été élaboré avec le plus fort angle d'évaporation présente une exaltation beaucoup plus faible que l'échantillon élaboré avec un angle d'évaporation faible (10°). Il a également été montré dans ce même chapitre que lorsque l'angle d'évaporation est de 90° , la rugosité de la surface métallique est faible (environ 2 nm). Cet échantillon ne présente donc pas ou peu

d'exaltation de l'intensité de la diffusion Raman (en rouge sur la Figure IV.4-7). La rugosité du second est de l'ordre 10 à 12 nm, ce qui se traduit par un pouvoir exaltant plus important.

En tenant compte des observations AFM, présentées au chapitre III, nous avons modélisé les deux situations les plus tranchées ($\alpha_{\vec{E}} = 90^\circ$ et $\alpha_{\vec{E}} = 0^\circ$ ou 180°).

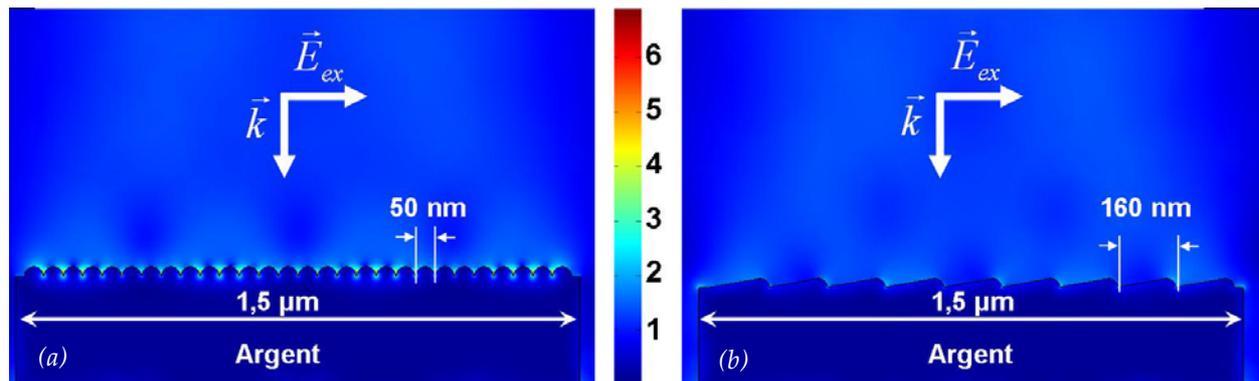


Figure IV.4-11

(a) Cartographie de G_{SERS} calculé par FEM lorsque que $\alpha_{\vec{E}} = 90^\circ$; (b) $\alpha_{\vec{E}} = 0^\circ$ ou 180°

(longueur d'onde d'excitation : 514,5 nm)

Les calculs sont certainement très loin de représenter la réalité car la forme des motifs et la distance qui les sépare (ici choisie à 2 nm sur la Figure IV.4-11 (a)) sont des paramètres qui influencent de manière importante le facteur d'exaltation calculé. Cependant ce calcul présente qualitativement les différences essentielles entre les deux configurations. Lorsque que le champ électrique est parallèle à l'axe de grande symétrie des motifs ($\alpha_{\vec{E}} = 0^\circ$ ou 180°), le facteur d'exaltation des points chauds est plus faible que lorsque $\alpha_{\vec{E}} = 90^\circ$. De plus le nombre de sites d'exaltation est très différent entre les deux situations. Ainsi, lorsque le champ électrique incident est perpendiculaire aux motifs, le nombre de molécules qui se trouvent dans des sites au fort pouvoir exaltant est très important. De ce fait, comme le montre la Figure IV.4-12 l'effet SERS est plus important lorsque le champ électrique de la lumière incidente est perpendiculaire à l'axe de plus grande symétrie des motifs.

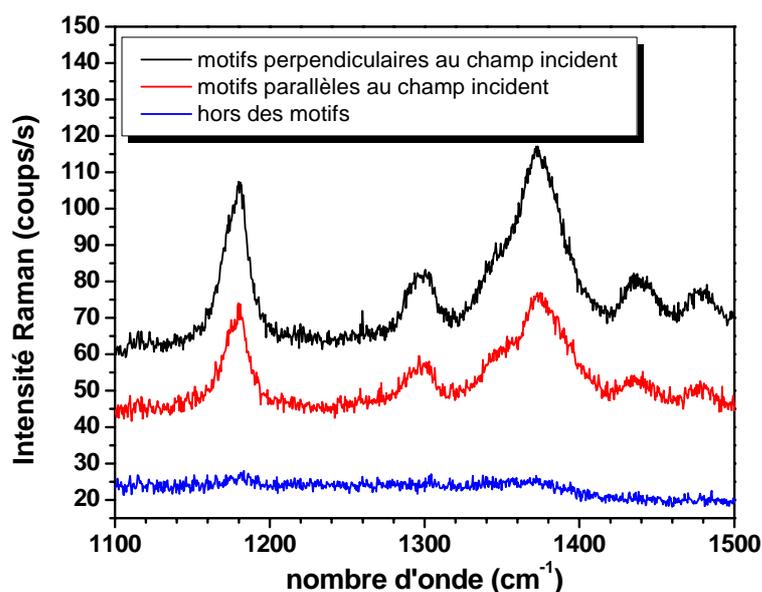


Figure IV.4-12

Spectres du cristal violet enregistrés sur substrats d'argent rugueux avec un champ électrique incident parallèle (en rouge), perpendiculaire (en noir) à l'axe de plus grande symétrie des motifs de surface et sur substrats lisse. (longueur d'onde d'excitation : 561,1 nm ; temps d'acquisition : 30 s ; résolution : 2,5 cm⁻¹)

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons analysé les expériences SERS réalisées au cours de ces trois années. La molécule de bipyridine a été utilisée pour sonder des agrégats d'argent. Cette étude a mis en évidence une grande diversité de spectres suivant la géométrie locale des agrégats d'argent. Nous avons notamment souligné la forte interaction entre la molécule et le métal. Cette interaction est caractérisée par l'apparition d'une bande de faible intensité à 256 cm⁻¹ (liaison Ag-N) dans le spectre SERS de la bipyridine. La molécule forme un complexe chélate avec le métal et se stabilise en conformation cis. En d'autres termes, la molécule prend une position particulière par rapport à la surface du métal. Position particulière qui compte tenu de l'orientation du champ électrique au niveau de la surface métallique pourrait expliquer l'augmentation de certaines bandes Raman vis-à-vis des autres. Les études numériques ont mis en évidence de forts effets de gradient de champ au niveau des cavités. Dans ces zones le champ est tournant autour du point-chaud.

Dans la seconde partie du chapitre nous avons abordé les expériences SERS menées sur des substrats structurés. La molécule de cristal violet a été utilisée comme sonde. Une étude par la théorie de la fonctionnelle densité a mis en évidence la faible interaction entre le métal et la molécule. Cependant, il y a un transfert de charge qui favorise l'aplanissement de la molécule parallèlement à la surface du métal. Les études expérimentales ont montré que la diffusion Raman exaltée de surface du cristal violet sur de l'or et sur de l'argent est très efficace pour une longueur d'onde proche de la résonance de la molécule. Nous avons également mis en évidence l'influence de l'orientation du champ électrique incident par rapport à la géométrie des structures de surface sur l'efficacité de l'exaltation de la diffusion Raman.

Références bibliographiques :

1. P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* **136** (1964) (3B), p. B864.
2. A.H. Gomes de Mesquita, C.H. MacGillavry and K. Eriks, *Acta Crystallographica* **18** (1965) (3), p. 437.
3. W. Kohn and L.J. Sham, *Physical Review* **140** (1965) (4A), p. A1133.
4. J.-Y. Mevellec, Etude des propriétés vibrationnelles du polythiénylène vinylène et du polyfurylène vinylène, Université de Nantes, Nantes (1990), p. 224.
5. L. Novotny and H. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, Cambridge (2006).
6. L. Zhou and L.E. Davis, *IEE trans* **44** (1996) (6), p. 809.
7. P.B. Johnson and R.W. Christy, *Physical Review B* **6** (1972) (12), p. 4370.
8. A.G. Brolo, Z. Jiang and D.E. Irish, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **547** (2003) (2), p. 163.
9. M. Kim and K. Itoh, *The Journal of Physical Chemistry* **91** (1987) (1), p. 126.
10. A.L. Kamyshny, V.N. Zakharov, Y.V. Fedorov, A.E. Galashin and L.A. Aslanov, *Journal of Colloid and Interface Science* **158** (1993) (1), p. 171.
11. M. Kim and K. Itoh, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **188** (1985), p. 137.
12. J.S. Strukl and J.L. Walter, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **27** (1971) (2), p. 223.
13. P.K. Mallick, G.D. Danzer, D.P. Strommen and J.R. Kincaid, *The Journal of Physical Chemistry* **92** (1988) (20), p. 5628.
14. H. Wetzal and H. Gerischer, *Chemical Physics Letters* **76** (1980) (3), p. 460.
15. H. Nichols and R.M. Hexter, *The Journal of Chemical Physics* **74** (1981) (3), p. 2059.
16. R.M. Smith and A.E. Martell, *Critical stability constants*, Plenum Press, New-York (1982).
17. E.J. Ayars, C.L. Jahncke, M.A. Paesler and H.D. Hallen, *Journal of Microscopy* **202** (2001) (1), p. 142.
18. J.K. Sass, H. Neff, M. Moskovits and S. Holloway, *The Journal of Physical Chemistry* **85** (1981) (6), p. 621.
19. E.J. Ayars, H.D. Hallen and C.L. Jahncke, *Physical Review Letters* **85** (2000) (19), p. 4180.
20. H. Hallen, *NanoBioTechnology* **3** (2007) (3), p. 197.
21. C. Loison, R. Antoine, M. Broyer, P. Dugourd, J. Guthmuller and D. Simon, *Chemistry - A European Journal* **14** (2008) (24), p. 7351.
22. A.M. Kelley, L.C.T. Shoute, M. Blanchard-Desce, G.P. Bartholomew and G.C. Bazan, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* **104** (2006) (8), p. 1239

23. H.B. Lueck, J.L. McHale and W.D. Edwards, *Journal of the American Chemical Society* **114** (1992) (7), p. 2342.
24. F. Jürgen, H. Horst and N. Antje, *Journal of Physical Organic Chemistry* **16** (2003) (1), p. 53.
25. S. Lovell, Marquardt and B. Kahr, *The Royal Society of Chemistry Perkin Trans. 2* (1999), p. 2241.
26. H.P.J.M. Dekkers and E.C.M.K.-V. Luyt, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* **31** (1976) (4), p. 1001
27. M.V. Canameres, C. Chenal, R.L. Birke and J.R. Lombardi, *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) (51), p. 20295.

CHAPITRE V

Mise en place et évaluation
d'un montage Raman exalté
par effet de pointe

V.1 Introduction

Lors de l'étude présentée au premier chapitre, nous avons souligné l'intérêt d'associer la spectroscopie Raman à une sonde locale. En exploitant l'effet SERS avec une nano-sonde métallique, la spectroscopie TERS permet notamment d'améliorer significativement la résolution latérale et l'efficacité de la spectroscopie Raman. Cette technique offre la possibilité d'étudier des nanomatériaux isolés et fait l'objet d'études scientifiques diverses et variées. Dans le cadre de ce travail, le TERS constitue un autre champ d'investigation des phénomènes d'exaltation de la diffusion Raman par les métaux nobles.

Eu égard aux dimensions nanométriques des sondes métalliques et de la distance pointe-surface nécessaire pour observer une exaltation de la diffusion Raman, la mise en place d'un montage TERS doit satisfaire un certain nombre d'exigences. Celles-ci conditionnent les choix de la configuration du montage et des méthodes de réalisation des nano-pointes métalliques. L'adaptation d'un système de nano-positionnement de la pointe au spectromètre Raman est l'un des points clefs. La géométrie du système doit être choisie de manière à focaliser aisément le faisceau laser incident à l'extrémité de la nano-sonde. Afin de pouvoir étudier des échantillons opaques, nous nous sommes orientés vers une configuration en mode réflexion.

Ce chapitre est dédié à la description d'un dispositif TERS en mode réflexion et à l'analyse des résultats expérimentaux. Dans la première partie, nous décrirons les différents éléments qui composent le montage. Deux méthodes d'élaboration de nano-sondes métalliques seront abordées. Ensuite nous présenterons le système de nano-positionnement de la pointe et la manière dont celui-ci a été adapté au spectromètre Raman. Lors de cette description, nous soulignerons les raisons à l'origine des choix de la configuration géométrique et des méthodes d'élaboration des sondes métalliques. La seconde partie du chapitre est consacrée à la description et l'interprétation de quelques résultats expérimentaux.

V.2 Nano-pointes et dispositif expérimental

V.2.1 Elaboration des nano-pointes

V.2.1.a Gravure électrochimique

La gravure par électrochimie est une méthode simple et rapide qui permet d'obtenir des pointes extrêmement fines. Cette technique consiste à attaquer un fil massif de métal par la voie électrochimique. Le fil métallique, qui joue le rôle de cathode, ainsi qu'une anode (généralement en platine) sont plongées dans une solution électrolytique. Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre les deux électrodes, le métal s'érode peu à peu pour former une pointe. La composition chimique de l'électrolyte, la nature du métal à graver, la forme de l'anode et sa position par rapport au fil métallique sont autant de paramètres qui influencent la forme et la finesse de la pointe. Il existe donc toute une variété de protocoles expérimentaux [1, 2].

Compte tenu de leurs propriétés d'exaltation, l'argent et l'or sont les deux métaux les plus utilisés. Suivant la nature du métal à graver, la composition de l'électrolyte est différente. En ce qui concerne l'or, l'électrolyte est souvent composé d'un mélange d'acide chlorhydrique avec de l'acide sulfurique [3, 4] ou avec de l'éthanol [5]. L'acide chlorhydrique est couramment utilisé car les ions H^+ assurent la conduction du courant et les ions Cl^- permettent de complexer l'or sous la forme $AuCl_4^-$ et $AuCl_2^-$ [5]¹. Ces complexes ont des potentiels standards (respectivement 1V et 1,15V à 25 °C) inférieurs à celui de l'or (1,68V) facilitant ainsi son oxydation.

La gravure électrochimique de fil d'argent est plus délicate. Dans la littérature, on trouve plusieurs types d'électrolytes, tels que l'acide nitrique [6], l'ammoniaque [7] ou l'acide

¹ Potentiels standards des couples oxydant/réducteur pouvant intervenir à l'anode : Au^+ / Au ($E_0 = 1,68 V$) ; Au^{3+} / Au ($E_0 = 1,42 V$) ; $AuCl_4^- / Au$ ($E_0 = 1,00 V$) ; $AuCl_2^- / Au$ ($E_0 = 1,15 V$) ; H^+ / H_2O ($E_0 = 1,23 V$) ; Cl_2 / Cl^- ($E_0 = 1,359 V$)
Potentiels standards à la cathode : H_2O / H_2 ($E_0 = 0,00 V$)

perchlorique mélangé à un alcool [8]. Ce dernier doit être pris avec d'extrêmes précautions car des composés explosifs peuvent se former lorsqu'un alcool est mis en présence avec un l'acide perchlorique. Compte tenu des difficultés, nous n'avons pas gravé de fils d'argent.

La forme de la contre électrode joue un rôle important sur la forme de la pointe. Afin d'obtenir des pointes avec un axe de révolution, les contre-électrodes de platine en forme d'anneau sont très utilisées. Différentes configurations sont possibles. Une certain nombre d'entre elles sont exposées dans la référence [1]. Afin de nous affranchir d'un système électronique compliqué, nous nous sommes orientés vers une technique de gravure au niveau du ménisque. Le fil métallique est introduit au milieu d'un anneau de platine placé très proche de l'interface air-électrolyte. Lors de l'application d'une tension la partie immergée du fil métallique s'oxyde peu à peu. La morphologie est étroitement liée aux phénomènes de capillarité à l'interface de fil-électrolyte [9]. La finesse de la pointe dépend de diminution de la hauteur du ménisque au cours de l'électrolyse. Le rayon $r(t)$ du fil métallique diminue au cours du temps suivant la relation suivante :

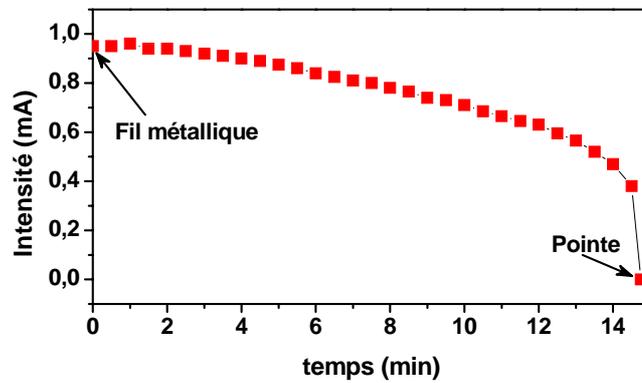
$$r(t) = r_0 - C \times t \quad (\text{V.2-1})$$

C est une constante associée à la vitesse de gravure. Par conséquent la hauteur $h(t)$ du ménisque varie selon l'équation suivante :

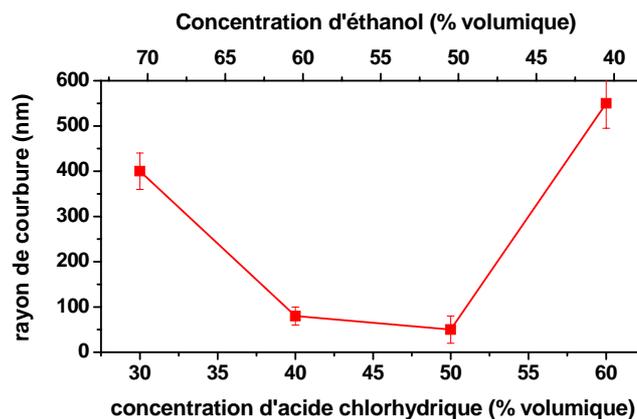
$$h(t) = r(t) \cdot \cos(\theta_c) \cdot \log \left\{ \frac{4a}{r(t) \cdot (1 + \sin(\theta_c))} - \gamma_E \right\} \quad (\text{V.2-2})$$

Où θ_c représente l'angle de contact, γ_E la constante d'Euler et a la constante de capillarité. La longueur finale de la pointe est égale à la hauteur initiale du ménisque. Cette fonction est quasiment linéaire, et explique pourquoi les pointes prennent la forme d'un cône. Pour obtenir des pointes de plus en plus fine il faut donc augmenter la hauteur du ménisque. C'est pour cela qu'un alcool est souvent ajouté à l'électrolyte. A la fin de la gravure, le fil métallique n'est plus en contact avec l'électrolyte et l'intensité du courant devient nulle. Un

exemple de l'évolution de l'intensité au cours de la fabrication d'une pointe en or est exposé sur la Figure V.2-1 (a).



(a)



(b)

Figure V.2-1

(a) Evolution de l'intensité du courant au cours de la fabrication d'une pointe en or (électrolyte : 50% HCl/ 50% Ethanol, tension : 1V) ; Variation du rayon de courbure de l'extrémité des pointes en or en fonction de la composition de l'électrolyte (tension : 1V)

Nous avons donc réalisé un montage expérimental simple (Figure V.2-2) afin de fabriquer des pointes en or. Deux multimètres nous permettent de mesurer la tension et l'intensité du courant qui traverse le circuit. Un fil d'or de 125 μm de diamètre est placé au centre d'un anneau de platine. Les deux électrodes sont reliées à une générateur de tension continue (jusqu'à 30 V) et sont immergées dans une solution électrolytique composée d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'éthanol.

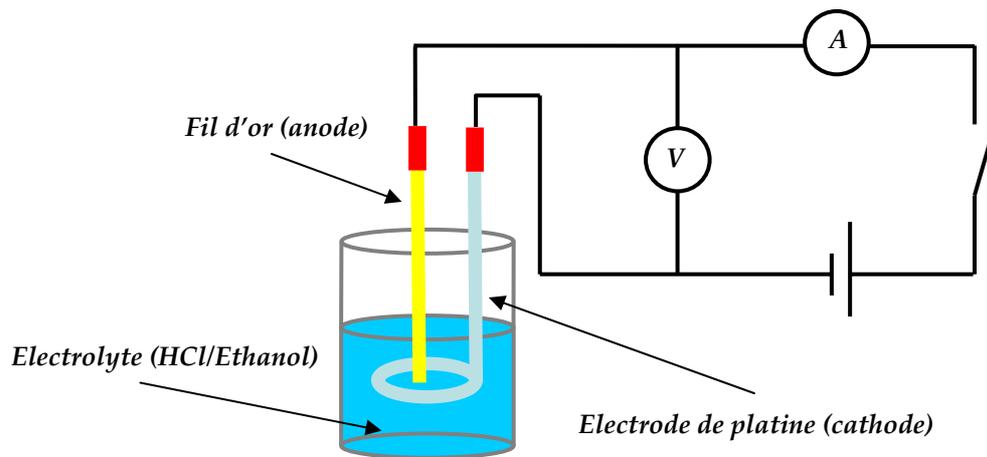


Figure V.2-2

Schéma du dispositif expérimental d'élaboration de pointes par la voie électrochimique

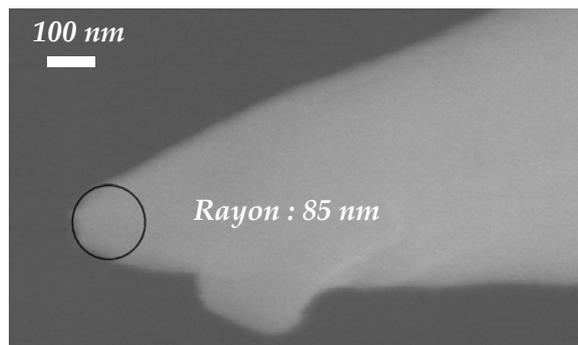


Figure V.2-3

Image MEB d'une pointe en or gravée avec un électrolyte 50% HCl et 50 % éthanol et une tension appliquée de 1 V

Une étude préliminaire nous a permis de déterminer la meilleure composition pour fabriquer des pointes fines. La courbe présentée sur la Figure V.2-1 (b) montre que les pointes les plus fines sont obtenues en utilisant une solution électrolytique composée de 50% en volume d'acide chlorhydrique (37% massique) et 50 % d'éthanol. Plus la concentration en éthanol augmente, plus la hauteur du ménisque augmente. Cependant lorsque que la concentration en éthanol dépasse les 50 %, les ions H^+ et les ions Cl^- sont en concentration trop faible pour que la réaction d'oxydation s'opère. De plus, selon la référence [5], l'ajout d'éthanol à une tendance à réduire le nombre de bulles qui se forment à la surface du fil d'or.

Ces bulles peuvent venir perturber la formation de la pointe. Dans la suite nous avons donc élaboré des pointes en utilisant un électrolyte composé de 50% en volume d'acide chlorhydrique et 50 % d'éthanol. La Figure V.2-3 livre un exemple de pointe que la méthode permet d'obtenir.

L'influence de la tension appliquée entre l'électrode de platine et le fil d'or a été évaluée en menant une étude statistique sur une centaine d'expériences d'électrochimie (électrolyte : 50% éthanol et 50% HCl). La tension appliquée a une influence directe sur la cinétique des réactions d'oxydoréduction. Lors de ces expériences nous avons observé une corrélation très nette entre l'augmentation de la quantité de bulles gazeuses se formant durant la réaction et l'augmentation de la tension appliquée. Ces bulles se forment car il y a un dégagement de Cl_2 gazeux au cours de la réaction. Plus la tension appliquée est grande, plus la quantité de Cl_2 qui se dégage est grande, ce qui augmente le nombre de bulles au niveau de la partie immergée du fil d'or. En fin de réaction, ces bulles peuvent éclater à proximité du ménisque, ce qui a pour conséquence d'altérer de la forme de la pointe. Une illustration de ce phénomène est exposée sur la Figure V.2-4.

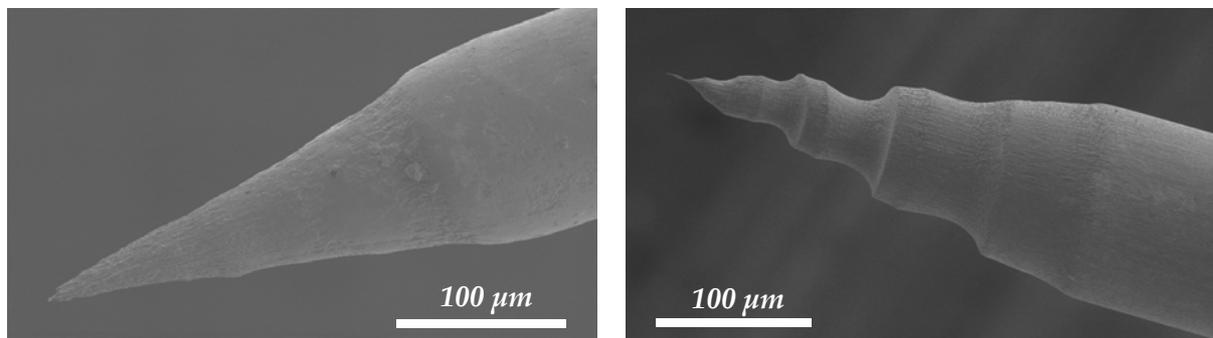


Figure V.2-4

Image MEB de pointes en Or

(a) tension : 1 V (surface lisse) ; (b) tension 2 V (surface irrégulière)

Les expériences ont montré qu'au-delà de 3 V, le nombre de bulles est si important que le rayon de courbure est systématiquement supérieur à 500 nm. Lorsque la tension appliquée est inférieure à 3 V, la qualité des pointes s'améliore significativement. La Figure V.2-5 regroupe les résultats obtenus dans cette gamme de tension. Afin d'évaluer la reproductibilité des pointes, nous avons mesuré le rayon de courbure de l'apex à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Nous qualifions de « réussies » les pointes dont l'apex à

un rayon de courbure inférieur à 200 nm. La Figure V.2-5 (a) montre que le pourcentage de pointes « réussies » est variable selon la tension appliquée. La meilleure reproductibilité a été obtenue en appliquant une tension de 3 V, 71% des pointes réalisées ont des dimensions nanométriques. Dans cette gamme de tension, nous observons une légère influence de la tension sur la dimension de la pointe. Cependant, comme le montre la Figure V.2-5 (b), l'écart-type sur les mesures est très important, ce qui ne permet pas d'être affirmatif. L'imprécision sur la mesure du rayon de courbure, notamment due aux problèmes liés à l'orientation de la pointe sous le faisceau électronique du MEB, participe certainement à accroître l'écart-type.

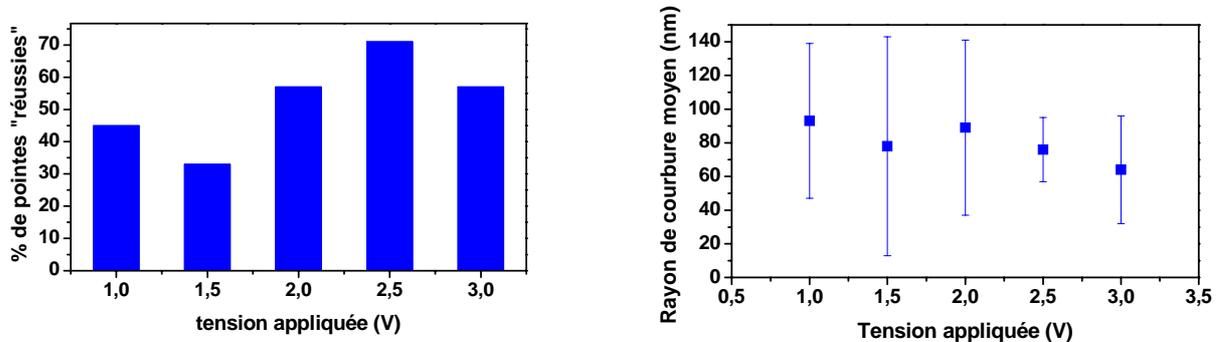


Figure V.2-5

(a) % de pointes « réussies » (dont le rayon de courbure à l'extrémité est inférieur à 200 nm) et (b) Rayon de courbure moyen des pointes « réussies » en fonction de la tension appliquée entre l'électrode de platine et le fil d'or

Ces résultats soulignent certes les limites de la méthode employée sur la reproductibilité des pointes à l'échelle nanométrique, mais montrent qu'en moyenne le rayon de courbure de l'apex est compris entre 65 et 95 nm (dans la gamme de 1 à 3 V). Cette méthode simple et rapide (une pointe peut être réalisée en une dizaine de minutes) permet d'obtenir des pointes qui sont à la frontière entre le monde des nanosciences et des microsciences. Ces pointes sont très loin d'égaliser la finesse des pointes commerciales des microscopies à sonde locale usuelles (autour de 7 nm pour des pointes AFM standards). Cependant l'écart-type sur les dimensions des pointes est très important, il arrive parfois que certaines pointes soient très fines. Les rayons de courbures les plus faibles sont de l'ordre de 5 à 10 nm (très proche de la limite de résolution de notre microscope électronique à balayage MEB). Les expériences

TERS menées avec ces pointes seront présentées au paragraphe V.3.1. Notons enfin que la méthode électrochimique a été très décrite dans la littérature. Certains travaux reportent des résultats meilleurs que les nôtres avec des pointes dont l'apex peut atteindre des dimensions inférieures à 10 nm. Les méthodes employées, l'appareillage et les électrolytes employés sont divers et variés. Un tableau qui répertorie certains travaux et les modes d'élaboration associées se trouve en . Nous pourrions améliorer la qualité des pointes en remplaçant le générateur de tension continue par un générateur de tension pulsée. Cela permettrait de d'augmenter la tension de travail tout en réduisant la formation de bulles de Cl_2 à proximité du ménisque.

<i>Année (Nom) Méthode de formation de la pointe</i>	<i>Diamètre (μm)</i>	<i>Immersion du fil</i>	<i>Electrode</i>	<i>Solution</i>	<i>Lavage de la pointe</i>	<i>Tension</i>	<i>Taille pointe (nm)</i>
2008 (Williams) MENISQUE		<i>Juste à la surface Au centre de l'anneau</i>	<i>Anneau de platine de 0.5 mm (immersion 5 mm)</i>	<i>HCl (37%)</i>	<i>Eau</i>	<i>Pulsation 8 V</i>	<i>< 50</i>
2005 (Billot) POINT D'INFLEXION	250	<i>10 mm</i>	<i>Tige de platine (immersion 3cm)</i>	<i>HCl/H₂SO₄ 0.5 M</i>	<i>Eau distillée Ethanol</i>	<i>16 V Ouverture du circuit à 0.55A</i>	<i>20-30</i>
2008 (Gucciardi) POINT D'INFLEXION			<i>Anneau ou tige de platine</i>	<i>HCl/H₂SO₄ 0.5 M</i>		<i>12-18 V Ouverture du circuit avant I=0</i>	<i>30</i>
2008 (Thèse Lopes) MENISQUE	250	<i>5 mm</i>	<i>Anneau de platine (immersion 5 mm)</i>	<i>HCl/Ethanol (50/50 Vol)</i>	<i>HCl 17%</i>	<i>10 V 2.3V pour la fin (I=0)</i>	<i>< 70</i>
2004 (Ren) CASSURE	250	<i>2-3 mm Au centre de l'anneau</i>	<i>Anneau d'or de 8 mm de diamètre (fil de 1mm) (3/4 immergé)</i>	<i>HCl/Ethanol (50/50 Vol)</i>		<i>2.4 V</i>	<i>20</i>
2002 (Quaade) CASSURE	250			<i>HCl 1 ou 3 M</i>		<i>1.5-2 V</i>	<i>10</i>

Figure V.2-6

Quelques paramètres expérimentaux de la littérature

V.2.1.b Greffage de colloïdes

La méthode de fabrication de pointes TERS par la voie électrochimique ne permet pas d'obtenir des pointes très fines de manière reproductible. La méthode abordée dans ce paragraphe a été mise au point afin d'améliorer et maîtriser la finesse des pointes. L'idée de départ est de greffer des nanoparticules d'or (diamètre : 15 nm) à l'extrémité d'une pointe. Ainsi la (ou les) nanoparticule(s) greffées à l'apex réduit(sent) significativement les dimensions de l'extrémité de la pointe.

L'élaboration de nano-pointes par greffage de colloïdes s'effectue en deux étapes. La première étape concerne la gravure chimique d'une fibre optique afin d'obtenir une pointe en silice. Nous avons utilisé des fibres optiques multimodes commerciales (Thorlabs, références : AFS 105/125Y). Les fibres optiques disposent d'un revêtement en acrylate dont le diamètre extérieur est de 240 μm . Comme l'illustre la Figure V.2-7, cette gaine mécanique protège la gaine optique composé de silice dopée au fluore (diamètre extérieur : 125 μm) et le cœur de silice (diamètre : 105 μm) de la fibre optique.

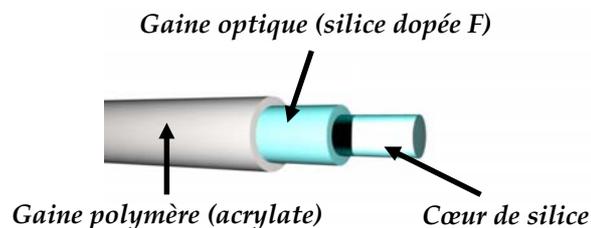


Figure V.2-7

Schéma de la composition des fibres optiques multimodes

Pour retirer la gaine mécanique, nous utilisons une pince à dénuder micro-strip T06S13 du même constructeur. L'extrémité de la fibre dénudée est ensuite clivée à l'aide d'une cliveuse XL410 de chez Thorlabs. Ensuite, un procédé mis au point durant la thèse de M. Chaigneau [10], permet de graver 10 fibres simultanément. Deux rangées de 5 fibres sont placées dans un premier container en téflon, constitué de deux parties dissociables. Les fibres sont ensuite immergées dans un bain de résine liquide (à 100 °C) afin de recouvrir la partie dénudée

excepté l'extrémité. Le but de cette étape est de fabriquer une gaine de substitution (simple à retirer) en laissant refroidir la résine. La présence de cette gaine est indispensable pour obtenir une forme conique à l'extrémité des fibres lors de la gravure. Ces fibres sont immergées dans 3 ml de solution d'acide fluorhydrique (HF) concentrée à 40 % pendant 4 heures. Cette opération est réalisée en encastrant le premier container (qui maintient les fibres) dans un second (en téflon) contenant la solution de HF. A la fin de la gravure la gaine de substitution est retirée en dissociant les deux parties du container et les pointes sont rincées dans un solvant organique.

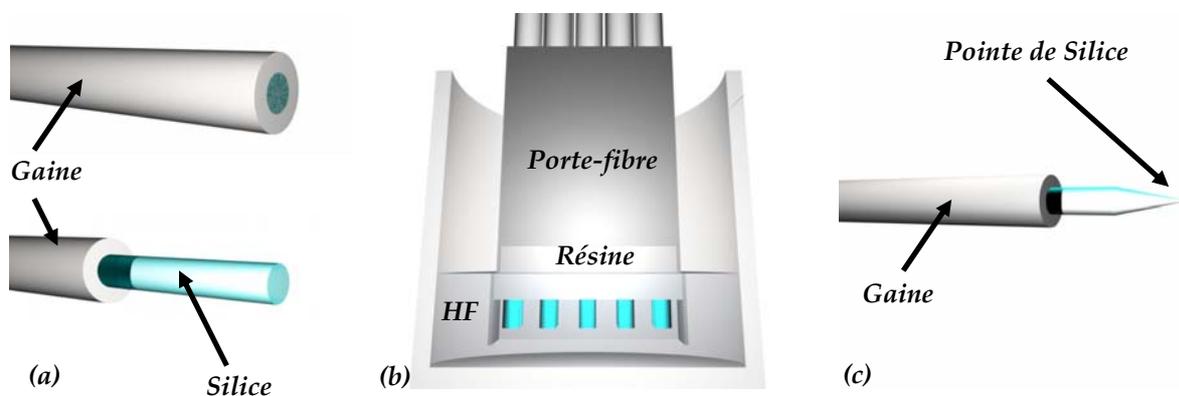
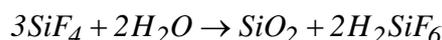
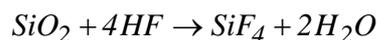


Figure V.2-8

Schéma des étapes de gravure

(a) la gaine mécanique est retirée avec une pince à dénudée puis l'extrémité de la fibre est nettoyée avec de l'acétone ; (b) immersion dans une solution de HF pendant 4 heures puis immersion dans de l'eau ultra-pure pendant 12 heures ; (c) la gaine de substitution (résine) est retirée en dissociant les deux containers du porte-fibre. Enfin les pointes sont rincées à l'éthanol et à l'eau ultra-pure.

Cette méthode permet de s'affranchir d'une couche superficielle au-dessus de la solution de HF. La gaine de substitution étant totalement imperméable, le HF ne peut agir qu'à l'intérieur de la résine. Les réactions mises en jeu lors de la gravure sont les suivantes :



La forme conique de la pointe est assurée par la concavité du ménisque à l'intérieur de la gaine de substitution. Des mouvements de micro-convection générés par un gradient de

concentration ont lieu durant la gravure favorisant la formation d'un cône à l'extrémité de la pointe. Une étude complète des caractéristiques des nano-pointes de silice obtenues est exposée en référence [10]. Cette méthode de gravure permet d'obtenir des nano-pointes dont le rayon de courbure est inférieur à 50 nm. L'angle du cône est d'environ 25° et la longueur de 400 µm. La reproductibilité de pointes est de l'ordre de 90% car la suppression de la gaine mécanique a lieu avant l'étape de gravure, ce qui limite les risques de cassure de la pointe.

La deuxième étape concerne la silanisation de l'extrémité de la nano-pointe de silice. A ce stade il est important de souligner que les pointes sont préalablement fixées à un bras d'un diapason en quartz afin de pouvoir les intégrer dans le dispositif TERS. La fixation est assurée par de la colle « superglue ». Celle-ci se dissout lors de la phase de nettoyage à chaud des organosilanes (cf. chapitre III). L'étape de silanisation a donc été réalisée en phase liquide afin de préserver la fixation de la pointe. Les extrémités des pointes (collées sur le diapason) sont immergées pendant 15 minutes dans 10 ml d'une solution contenant 90% volumique de méthanol, 5% d'eau ultra-pure et 5% d'APDMES ((3-aminopropyl)-diméthyléthoxysilane). Ensuite les organosilanes non greffés sont éliminés en immergeant les pointes dans une solution de méthanol. Après séchage, les pointes sont trempées dans une solution colloïdale d'or (chapitre III) pendant 15 min. Ce temps très court a été choisi afin de limiter le nombre de nanoparticules greffées à l'apex la pointe en silice. La toute dernière phase consiste en un nettoyage des nanoparticules non greffées. Un rinçage au méthanol puis à l'eau ultra-pure assurent cette opération.

La Figure V.2-9 présente deux images MEB de la même pointe obtenue après greffage de nanoparticules d'or. A faible grossissement, la surface de pointe semble relativement lisse. A fort grossissement, nous pouvons observer que la surface est facettée. En vue de dessus, l'extrémité de la pointe ressemble à une pyramide. Les arrêtes formées aux intersections des faces de la pyramide constituent des sites privilégiés sur lesquels les nanoparticules d'or se greffent préférentiellement. L'image à fort grossissement de la Figure V.2-9 montre que des nanoparticules sont greffées à l'extrémité de la pointe. Ce phénomène a été observé sur toutes les pointes que nous avons pu imager par Microscopie Electronique à Balayage. Il nous a été très difficile d'évaluer la reproductibilité car les risques de cassures sont importants (gravure, greffage des nanoparticules, préparation des échantillons pour le MEB) avant la phase de caractérisation. De ce fait, environ trois pointes sur vingt accèdent à la

phase de caractérisation au MEB sans avoir subi de dommage. Notons enfin qu'il est très difficile d'évaluer le nombre de nanoparticules d'or à l'extrémité de la pointe. En effet, hormis les problèmes liés à la limite de résolution du MEB, à l'effet de charge, effet de champ etc. la caractérisation de l'extrémité de la pointe est très difficile car celle-ci vibre et n'est pas toujours bien orientée. Cependant en effectuant quelques clichés en mode rétrodiffusion, nous avons pu observer qu'une monocouche de nanoparticules recouvre l'extrémité de la pointe et parfois seules quelques (3 à 4) nanoparticules sont placées au niveau de l'apex.

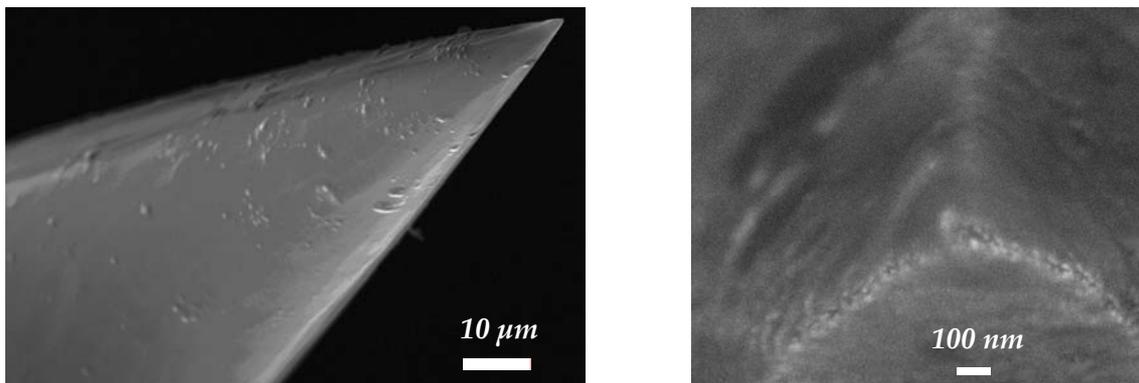


Figure V.2-9

Images MEB d'une pointe de silice greffées de nanoparticules d'or

V.2.2 Système de nano-positionnement

En microscopie à sonde locale, le contrôle de la distance sonde-échantillon constitue un des points clef. Au vu du confinement du champ électrique aux interfaces, la pointe-sonde doit se situer à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon d'analyse. Une maîtrise minutieuse de la distance qui sépare la pointe-sonde de la surface est donc nécessaire. En associant un système d'asservissement très réactif avec un matériau piézoélectrique, il est possible de contrôler cette distance avec une précision inférieure au nanomètre.

L'élément piézoélectrique permet de convertir un déplacement en un signal électrique et réciproquement. Une valeur consigne fixée par l'utilisateur permet au contrôleur électronique d'ajuster la position de la sonde par rapport à l'échantillon en corrigeant le signal d'erreur (erreur = signal - consigne). La rapidité et la stabilité du système

d'asservissement dépendent des paramètres du contrôleur électronique. Les contrôleurs PI, qui combinent les gains intégral et proportionnel, sont couramment utilisés. Généralement ces déplacements verticaux sont couplés à des déplacements horizontaux de façon à pouvoir balayer la surface. Les techniques de microscopies à sonde locale s'appuient sur deux types d'interaction, par exemple l'effet tunnel comme le STM (Scanning Tunneling Microscopy) ou les forces de surface comme l'AFM (Atomic Force Microscopy). L'effet tunnel des électrons requiert l'étude d'échantillons exclusivement conducteurs, ce qui limite le champ des investigations. Les systèmes de positionnement s'appuyant sur les forces de surface permettent de s'affranchir de cette limitation.

En champ proche optique les systèmes basés sur la mesure de forces latérales sont très répandues. Il est important de noter que les forces utilisées pour ajuster la distance sonde-échantillon constituent aussi les quantités physiques d'intérêt des microscopies à sonde locale standards. Les techniques comme le TERS (Tip Enhanced Raman Spectroscopy) se servent quant à elles des forces d'interaction pour contrôler la position de la sonde par rapport à l'échantillon, mais la quantité physique d'intérêt est d'une autre nature. Dans le cas du TERS, le signal de diffusion de la lumière constitue la quantité physique d'intérêt. Cette remarque est importante car elle conditionne la technique à employer pour recueillir le signal traduisant les forces d'interaction entre la sonde et l'échantillon. En effet, dans de nombreux cas, les forces qui s'appliquent sur la sonde sont évaluées grâce à un laser optique. Généralement le faisceau laser se réfléchit sur la sonde et est redirigé vers une photodiode qui enregistre la déflexion ou les oscillations du bras de levier. Il y a un risque important de noyer le signal de diffusion que l'on souhaite recueillir. Nous nous sommes donc orientés vers l'utilisation d'un diapason en cristal de quartz aux propriétés piézoélectriques pour évaluer les forces d'interaction.

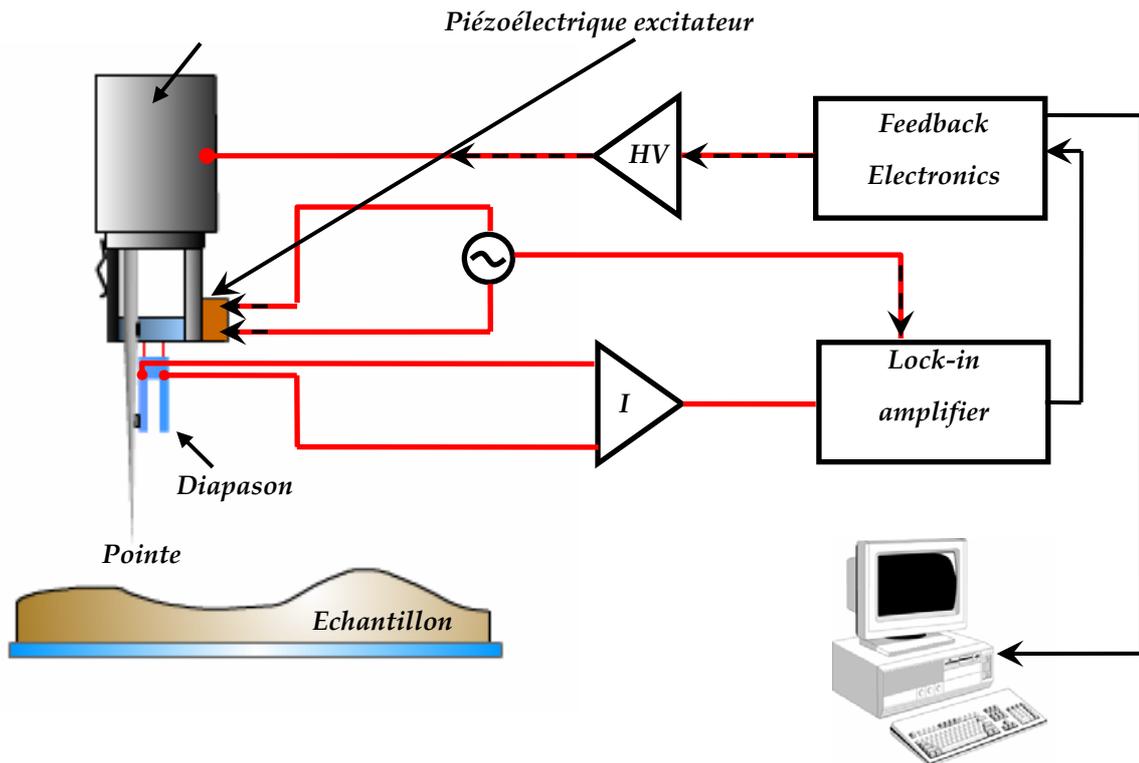


Figure V.2-10

Schéma descriptif du système de nano-positionnement : Tête SMENA Shear-force (NT-MDT)

Le système de nano-positionnement de la pointe utilisé lors des expériences TERS est schématisé sur la Figure V.2-10. Un scanner piézoélectrique XYZ assure les déplacements de la sonde au-dessus de la surface de l'échantillon. Il permet de balayer des surfaces de $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ et ajuste la distance pointe-surface avec une précision de l'ordre de $0,1\ \text{nm}$ selon les données constructeur. Le système est muni d'un piézoélectrique exciteur (piezodriver) permettant d'exciter un diapason en quartz (Farnell quartz $32,7680\ \text{kHz}$) sur lequel est collée la sonde. La sonde est collée sur l'un des deux bras du diapason tel que la Figure V.2-11 le montre. Les petites dimensions, le faible coût² et la standardisation de ces diapasons présentent des avantages significatifs comparés aux éléments piézoélectriques.

² Initialement ces diapasons ont été développés pour les montres et les horloges.

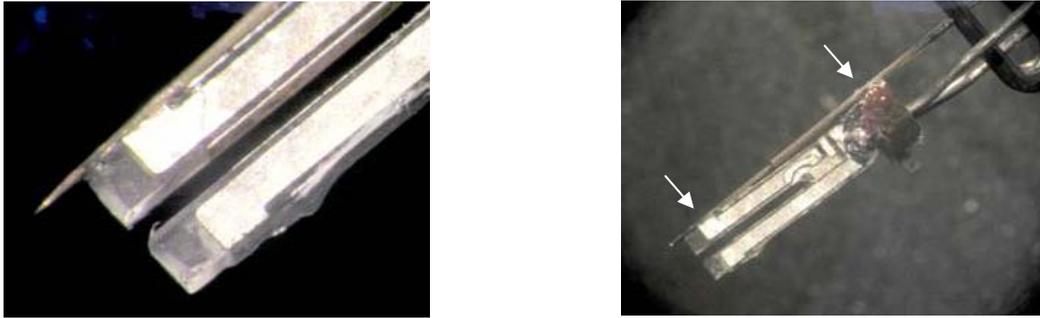


Figure V.2-11

Fixation de la pointe-sonde sur l'un des bras du diapason (les flèches blanches localisent les points de colle)

Le piézoélectrique exciteur impose la fréquence des oscillations du diapason. En général la fréquence imposée est proche de la fréquence de résonance du diapason. Les dimensions des branches sont adaptées à la fixation de la pointe-sonde. Ainsi les déplacements de la pointe sont intimement couplés avec ceux de l'une des deux branches du diapason. L'expérimentateur doit veiller à ce que l'extrémité de la pointe soit le plus près possible du bout de la branche du diapason. En pratique, la pointe ne doit pas dépasser de plus de 1 mm afin de préserver un bon couplage entre les deux éléments.

Sous excitation électrique, le diapason se comporte comme un oscillateur harmonique forcé. Pour de faibles amplitudes d'oscillations $x(d,t)$, l'équation du mouvement s'écrit comme suit :

$$\ddot{x}(d,t) + \gamma(d)\dot{x}(d,t) + \omega_0^2(d)x(d,t) = \frac{F}{m}e^{-i\omega t} \quad (\text{V.2.2-1})$$

Où m est la masse effective correspondant à environ le quart de la masse d'une seule branche du diapason [11]. γ est la constante d'amortissement, ω_0 la fréquence de résonance et F le force imposée au diapason. Le paramètre d représente la distance entre la pointe et l'échantillon. La résolution de l'équation différentielle permet de déterminer l'amplitude des oscillations $x(d,t)$ des bras du diapason :

$$x(d,t) = \frac{F}{m} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_0^2(d) - \omega^2 - i\gamma(d)\omega} \quad (\text{V.2.2-2})$$

Chaque bras du diapason oscille à la même fréquence en opposition de phase. Selon cette expression la variation de l'amplitude des oscillations des bras du diapason en fonction de la fréquence prend la forme d'une Lorentzienne centrée sur la fréquence de résonance [12]. Deux types de forces sont mis en jeux lors de l'interaction de la pointe avec la surface de l'échantillon. La première est une force dissipative de friction, elle est associée au second terme de l'équation (V.2.2-1). La seconde, correspondant au troisième terme de l'équation (V.2.2-1), est une force de rappel.

Les oscillations (en opposition de phase) des deux bras du diapason induisent des charges de surface. Ces charges sont recueillies par deux électrodes placées sur chaque face du diapason et connectées à un circuit électrique. Le signal correspondant est amplifié par un préamplificateur qui transmet ensuite l'information électrique à un amplificateur synchrone (autorisant l'acquisition de deux signaux d'entrée simultanés). Enfin le signal électrique émis par le diapason est comparé au signal électrique émis par le diapason loin de la surface. Un circuit électronique de rétroaction (feedback) ajuste alors la distance pointe-surface afin de respecter une consigne d'amplitude (setpoint) préalablement défini par l'opérateur.

V.2.3 Couplage entre le Raman et le système de nano-positionnement

Un des points clef de la mise au point d'un spectroscope TERS concerne l'intégration du système de nano-positionnement au spectromètre Raman. Nous nous sommes orientés vers une configuration en mode réflexion permettant l'analyse d'échantillons opaques. Des contraintes d'ordre pratiques et d'ordre physiques doivent être prises en considération. L'objectif est de pouvoir focaliser aisément le faisceau laser sous la pointe tout en recueillant le signal de diffusion le plus efficacement possible. La configuration spatiale des différents éléments joue un rôle important. La Figure V.2-12 expose schématiquement la configuration du dispositif TERS.

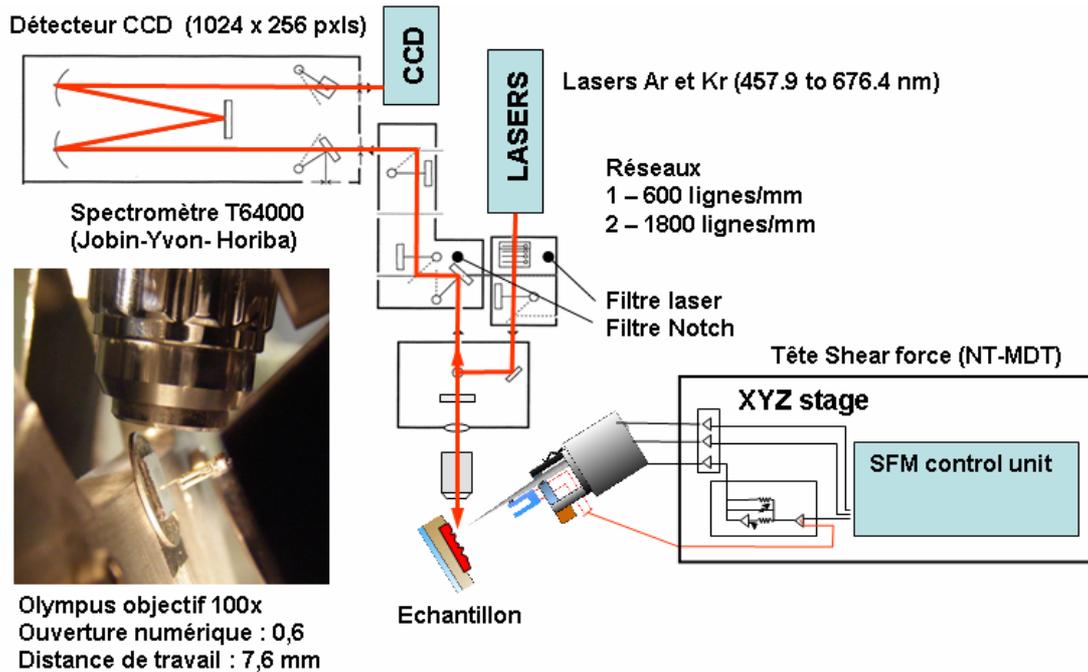


Figure V.2-12

Schéma du dispositif TERS

Pour bien comprendre comment le dispositif TERS a été élaboré, présentons tout d'abord le spectromètre Raman utilisé lors de ce travail. Celui-ci est un modèle commercial Jobin-Yvon T64000. Lui sont associés trois lasers (Argon, Krypton et laser à cristal semi-conducteur) qui permettent de couvrir une large gamme du domaine du visible. La lumière monochromatique est filtrée et acheminée jusqu'à l'objectif (grossissements x10, x50 et x100 disponibles) d'un microscope optique au moyen d'un jeu de filtres et de miroirs. Une caméra est associée au microscope optique afin de visualiser précisément la zone irradiée de l'échantillon. Ensuite une partie de la lumière diffusée par l'échantillon est recueillie par l'objectif et acheminée vers un détecteur multicanal (caméra CCD, 256x1024 pixels) refroidi à l'azote liquide. Entre l'objectif et la caméra, plusieurs chemins optiques de la lumière sont possibles. Le rôle de cette partie du spectromètre est d'éliminer le signal de diffusion Rayleigh et de disperser la lumière sur le détecteur. Ainsi la lumière, si le spectromètre est utilisé en configuration « simple » passe tout d'abord à travers un filtre Notch. Le filtre Notch est un filtre passe-bande dont le rôle est de filtrer la diffusion Rayleigh. En configuration « triple », un prémonochromateur assure l'élimination de la diffusion Rayleigh. Comparé au filtre Notch, l'utilisation du prémonochromateur permet l'étude des

basses fréquences du spectre. Cependant cette méthode de filtration du signal abaisse très nettement l'intensité du signal atteignant le détecteur. Nos expériences TERS ont été menées essentiellement en utilisant la configuration « simple ». Enfin la lumière diffusée traverse un réseau de 1800 traits par millimètre situé dans le spectrographe afin d'être dispersée sur le détecteur.

Sous l'objectif, l'échantillon d'analyse est placé sur une table XY. Usuellement, la place disponible entre la table XY et l'objectif est insuffisante pour pouvoir placer le système de nano-positionnement. Cependant la table peut être abaissée d'une trentaine de centimètres grâce à une rallonge, espace suffisant pour placer la tête SMENA shear-force. La lumière incidente est focalisée verticalement sur l'échantillon. Compte tenu de l'encombrement de la tête SMENA shear-force, il serait impossible de focaliser le faisceau laser sous la pointe en posant celui-ci sur la table XY. De plus pour des raisons liées au fonctionnement du spectromètre, la lumière incidente est polarisée de sorte que le champ électrique incident soit parallèle à la surface de la table XY. Or comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, l'orientation du champ électrique incident par rapport à l'axe de plus grande symétrie de la pointe joue un rôle prépondérant sur le phénomène de diffusion [13-16]. L'étude exposée dans la référence [16] montre notamment que l'efficacité de la diffusion est accrue lorsque l'axe de plus grande symétrie d'une pointe forme un angle de 35° avec la direction de propagation de l'onde incidente. Afin de répondre à ces contraintes, nous avons élaboré un module incliné se fixant sur la table XY. Celui-ci comporte un plan incliné à 55° par rapport à la direction verticale, sur lequel trois bagues sont fixées afin d'encaster les trois pieds de la tête du système de nano-positionnement. La tête est plaquée sur le module grâce à deux ressorts. L'échantillon d'analyse est fixé sur le plan incliné par un scotch double face de sorte que l'axe de révolution de la pointe soit perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Cette configuration conserve les bénéfices de la table XY et du microscope optique permettant de focaliser aisément le faisceau laser sous la pointe. De plus l'espace entre l'échantillon et le haut de la tête shear-force est suffisant pour travailler avec des objectifs dont la distance de travail est supérieure à 5 mm. Il nous a donc été possible de travailler dans un premier temps avec un objectif de grossissement x50 (distance de travail : 8,1 mm et ouverture numérique : 0,55) puis avec un objectif x100 (distance de travail : 7,6 mm et ouverture numérique : 0,6).

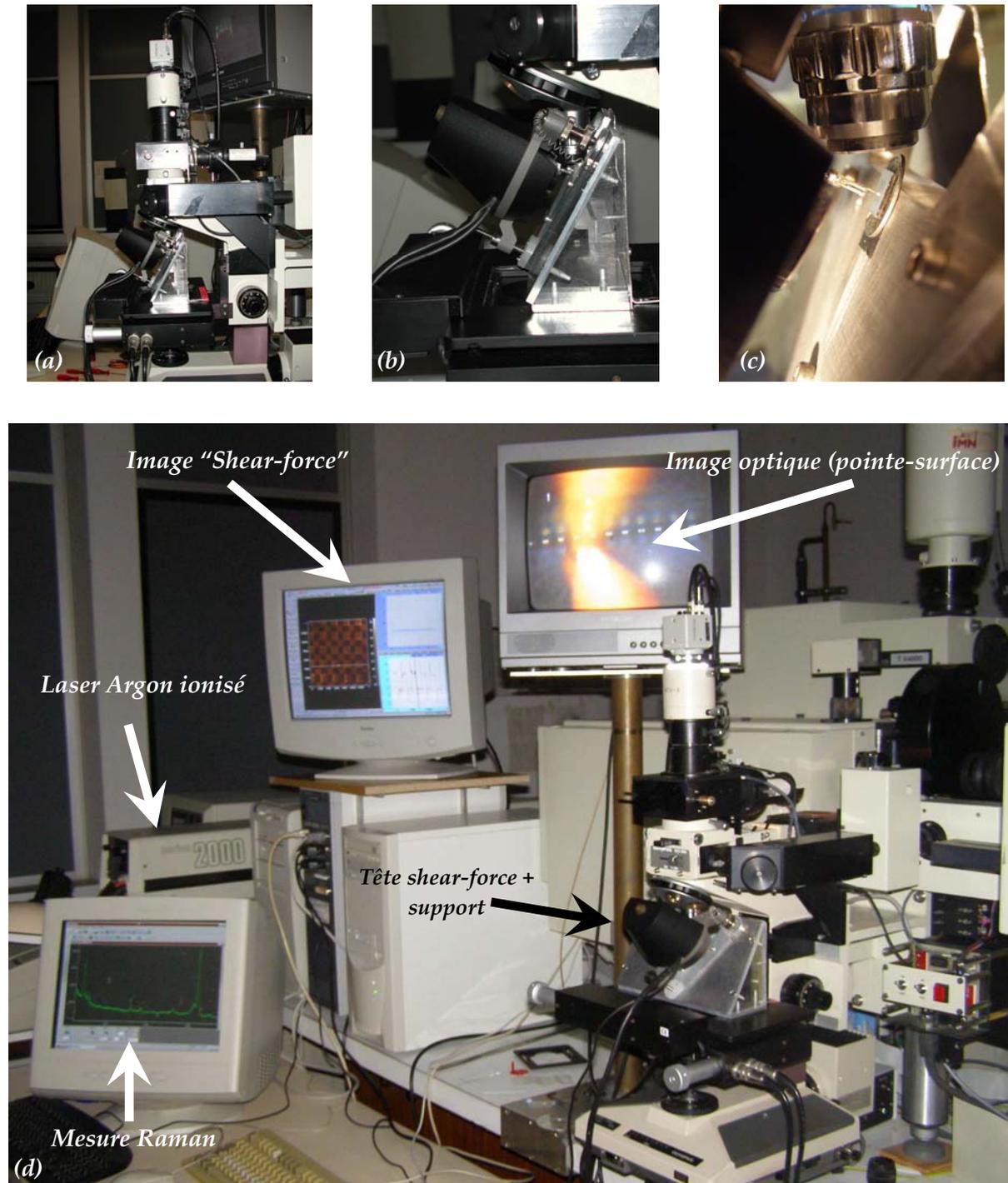


Figure V.2-13

(a), (b), (c) Photographies de la tête SMENA shear-force placée sur le module incliné ; (d) Photographie de l'ensemble du dispositif TERS. Le spectromètre Raman se situe en arrière plan.

V.3 Expériences de spectroscopie TERS

La spectroscopie TERS est une méthode d'analyse relativement récente. La réalisation de pointes métalliques aux dimensions nanométriques, la nécessité de disposer d'un système de positionnement très précis et la compréhension incomplète des phénomènes physiques et chimiques associés sont autant d'exigences que l'expérimentateur doit prendre en compte pour mettre au point un tel dispositif. La phase de conception a pris une très grande part dans ce travail. Les quelques résultats expérimentaux que nous présentons sont le fruit d'améliorations et des évolutions du système au cours des deux dernières années. Notre objectif se place sur le plan de la conception et de l'évaluation du spectroscopie TERS. L'analyse des résultats se focalisera sur l'augmentation de la diffusion, plutôt que sur l'analyse rigoureuse des variations de spectre observées. Ce paragraphe se décompose en deux parties. La première correspond aux premiers spectres du cristal violet obtenus avec le TERS élaboré à l'IMN en utilisant les pointes d'or massives gravées par électrochimie (décrites au paragraphe V.2.1.a). La seconde partie expose les résultats obtenus sur des nanotubes de carbone en utilisant les pointes de silice greffées décrites au paragraphe V.2.1.b.

V.3.1 Spectroscopie TERS du cristal violet avec une pointe d'or obtenue par électrochimie

Afin de bénéficier des effets de couplage entre plasmons, le cristal violet est déposé sur un substrat lisse d'or. La couche mince d'or est obtenue par évaporation thermique en appliquant un angle $\alpha_{\text{évap}}$ de 90° . Puis une goutte de solution de cristal violet (4 ppm) est déposée sur le substrat et laissée au repos pendant 6 à 12 heures. La Figure V.3-1 présente le meilleur résultat que nous ayons obtenu en utilisant une pointe en or gravée par électrochimie. Ces spectres ont été enregistrés avec un objectif de grossissement x50. Un premier spectre (en noir sur la Figure V.3-1) est enregistré lorsque la pointe est relevée. Selon les données constructeur lorsque la vis de réglage est totalement vissée, la distance pointe-surface de l'ordre de 5 à 6 millimètres. Un second spectre du cristal violet est enregistré lorsque la pointe « accroche » la surface, c'est-à-dire au moment où le tube piézoélectrique se contracte. La distance précise entre la pointe et la surface est difficilement accessible. Elle dépend notamment de la valeur de la consigne appliquée et de l'affinité de la pointe avec

l'échantillon. Toujours selon les données du constructeur, cette distance est inférieure à 10 nm lorsque la valeur de consigne est fixée à 50% de l'amplitude maximale des oscillations du diapason.

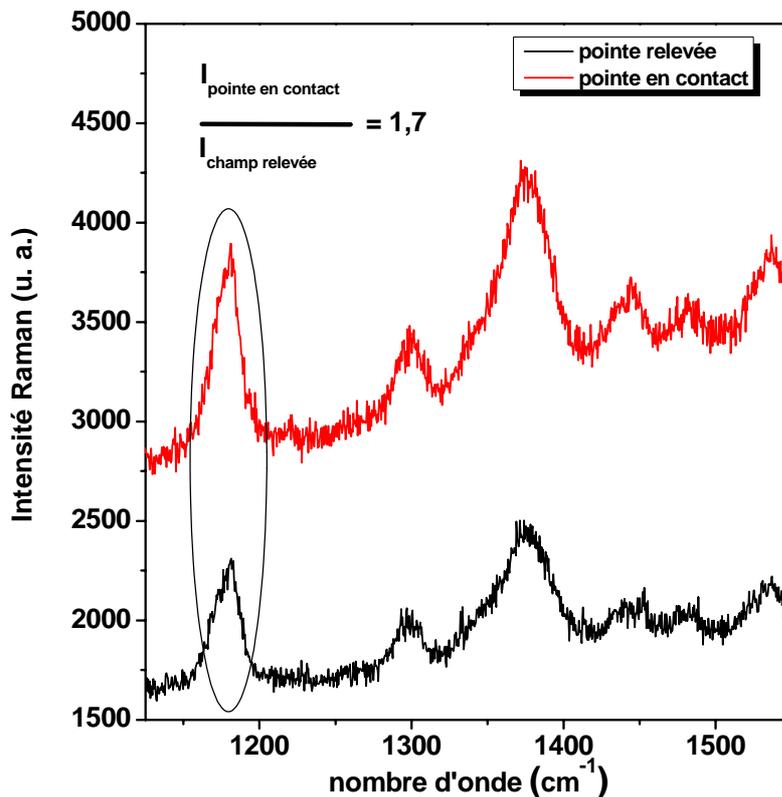


Figure V.3-1

Spectres du cristal violet enregistrés pointe relevée (en noir) et pointe en contact (« accroche » consigne fixée à 50% de l'amplitude maximal des oscillations du diapason) de l'échantillon (en rouge)

(longueur d'onde d'excitation : 561,15 nm ; objectif x50 ; temps d'acquisition : 300 s ; puissance : 1mW ; résolution 1 cm⁻¹)

Nous pouvons définir le contraste C comme le rapport de l'intensité Raman obtenu lorsque la pointe est en contact avec l'échantillon $I_{contact}$ sur l'intensité Raman lorsque la pointe est relevée $I_{relevée}$:

$$C = \frac{I_{contact}}{I_{relevée}} \quad (V.3.1-1)$$

La Figure V.3-1 met en évidence une légère augmentation de la diffusion Raman lorsque la pointe en or est en contact avec la surface de l'échantillon. Par exemple le contraste calculé à partir de la raie à 1180 cm^{-1} atteint 1,7. Le gain en intensité n'est pas très important, mais il témoigne d'un premier pas vers la spectroscopie TERS. La faible efficacité de l'exaltation peut être imputée, en premier lieu, au rapport de dimensions entre la région située en dessous de la pointe (zone d'exaltation) et le volume total d'analyse. Le diamètre du faisceau laser incident est de l'ordre $1,5 \text{ }\mu\text{m}$. Or la zone où le champ électrique est significativement augmenté par la présence de la pointe métallique a des dimensions très inférieures. Nous pouvons évaluer l'exaltation M du signal de diffusion Raman au moyen de l'équation suivante :

$$M = \frac{S_l}{S_p}(C - 1) + 1 \quad (V.3.1-2)$$

où S_l et S_p sont respectivement l'aire de la surface de l'échantillon illuminée par le faisceau laser incident et l'aire de la zone d'influence de la pointe en or. Dans cette expression, nous faisons l'approximation que la densité d'énergie du faisceau laser est homogène³. L'objectif de ce calcul approximatif est de mettre en évidence l'ordre de grandeur de l'exaltation du signal de diffusion Raman en dessous de la pointe. Celui-ci est d'autant plus approximatif que les aires S_l et S_p ne sont pas connues avec précision. Concernant S_l , le parcours optique (miroirs, lentilles), les caractéristiques de l'objectif (distance focale, ouverture numérique) et la longueur d'onde déterminent le diamètre du faisceau laser illuminant l'échantillon. Cependant, lorsque le faisceau est focalisé à la surface de l'échantillon le diamètre de l'aire illuminée est d'environ $1,5 \text{ }\mu\text{m}$.

³ Un calcul plus précis devrait prendre en compte l'allure gaussienne de la répartition d'énergie du faisceau.

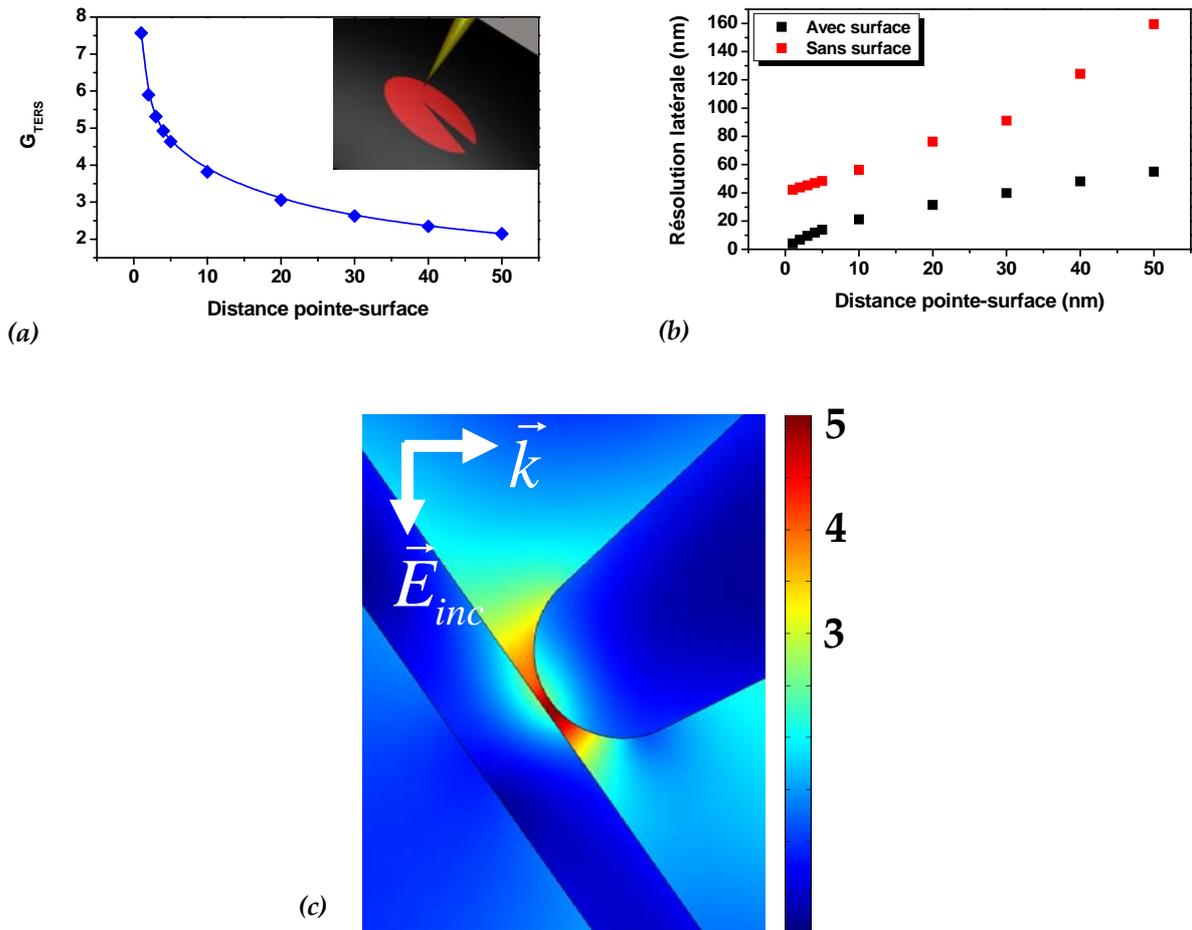


Figure V.3-2

(a) Variation du facteur d'exaltation G_{TERS} en fonction de la distance pointe-surface (calcul à la surface dans l'axe de la pointe ; rayon de courbure : 40 nm) ; (b) Evolution de la résolution latérale en fonction de la distance pointe-surface sans (en rouge) et avec (en noir) surface lisse d'or ; (c) Cartographie calculée de G_{TERS} à proximité (distance pointe-surface : 5 nm) d'une pointe d'or (rayon de courbure : 40 nm) ; (angle entre \vec{k} et l'axe de révolution de la pointe : 35°, longueur d'onde d'excitation : 561,15 nm ;

L'aire de la zone d'influence S_p de la pointe est également incertaine. La surface de cette zone dépend de la distance pointe-échantillon, du rayon de courbure de la pointe et de la nature du substrat. Selon la référence [17], la résolution latérale attendue est de l'ordre du $3/4$ du rayon de courbure de l'extrémité de la pointe. Les auteurs exposent une analyse numérique (méthode des éléments finis) où la résolution est définie comme la largeur à mi-hauteur du profil gaussien de $|E_{loc}|^4 / |E_{inc}|^4$ calculé sur une ligne perpendiculaire à l'axe de révolution de la pointe. A. Downes et al. montrent notamment que la résolution latérale attendue augmente linéairement avec le rayon de courbure de l'apex. Cependant, comme le

montre la Figure V.3-2 (b), la présence d'une surface lisse d'or améliore significativement la résolution latérale attendue [18]. En effet, lorsque la pointe est seule, l'effet de pointe domine, l'exaltation électromagnétique est alors confinée à proximité des zones où le rayon de courbure est faible et s'étend sur une surface circulaire dont le diamètre est comparable à celui du rayon de courbure de l'apex. La présence d'une surface lisse sous la pointe génère un point chaud issu d'un fort couplage plasmons. Le couplage induit une intense exaltation du champ électrique dans une zone très localisée. Par exemple, à une distance de 1 nm de la pointe, la résolution latérale attendue est divisée par 10 en introduisant un substrat métallique lisse.

La distance pointe-substrat joue un rôle important sur la résolution et la sensibilité de la spectroscopie TERS. La variation du facteur d'exaltation calculé à la surface de l'échantillon (sur l'axe de révolution de la pointe) est présentée sur la Figure V.3-2 (a). Ce calcul met en évidence la rapide décroissance du facteur G_{TERS} avec la distance séparant la pointe de la surface de l'échantillon. Par exemple, le rapport $|E_{loc}|^4 / |E_{inc}|^4$ à 20 nm est 0,56% du même rapport à 1 nm de distance. Ceci a un effet direct sur la résolution latérale attendue. En effet, la norme du champ électrique local des zones de l'échantillon situées sur l'axe de révolution de la pointe sont plus exaltées que les zones qui s'en éloignent. Avec la diminution de la distance, l'aire se trouvant juste sous la pointe prend une part de plus en plus importante, ce qui réduit la résolution latérale.

Compte tenu de ces calculs numériques nous pouvons à présent évaluer l'augmentation du signal Raman qui se produit sous la pointe. Considérons que le rayon de courbure moyen de l'ordre de 40 nm des pointes réalisées par électrochimie. Selon la Figure V.3-2 (b), la résolution latérale attendue pour une telle pointe est de l'ordre de 15 nm avec une distance pointe-surface⁴ de 5 nm. En prenant en compte ces valeurs, un contraste C de 0,7 et une aire illuminée de 1,5 μm de diamètre dans l'expression (V.3.1-2), le calcul montre que le signal de diffusion Raman est multiplié par un facteur M de 7×10^3 en dessous de la pointe. Un premier pas vers la spectroscopie TERS est mis en évidence. Dans la littérature [19-21], les expériences TERS exposées présentent des facteurs M de l'ordre de 1×10^4 à 1×10^5 .

⁴ Distance qui correspond à celle donnée par le constructeur lorsque la pointe « accroche » la surface.

Une exaltation par la présence d'une pointe a été mise en évidence. Cependant l'exaltation enregistrée est mille fois inférieure aux valeurs que l'on retrouve dans la littérature. De plus les pointes réalisées par électrochimie ont des dimensions relativement grandes par rapport aux échelles des nanosciences. Afin de diminuer le rayon de courbure de l'apex et d'améliorer la reproductibilité, nous nous sommes orientés vers le greffage de nanoparticules d'or sur des pointes de silices.

V.3.2 Spectroscopie TERS de nanotubes de carbone avec une pointe de silice greffée de nanoparticules d'or

Dans ce paragraphe, nous présentons les expériences TERS réalisées avec les pointes de silice greffées de nanoparticules d'or. Ces pointes dont la finesse dépend du nombre de nanoparticules au niveau de l'apex ont permis notamment d'enregistrer le spectre de nanotubes de carbone monoparoi. Ces dernières années, les nanotubes de carbone ont suscité l'intérêt des scientifiques. Ces nano-objets, de structure quasi unidimensionnelle, présentent des propriétés électroniques et optiques particulières. Suivant leur chiralité les nanotubes de carbone ont un caractère semi-conducteur ou métallique. Cette caractéristique leur confère un potentiel d'application très intéressant et explique l'effort important porté sur les études scientifiques autour de ces nano-objets. La spectroscopie Raman s'avère être un outil performant pour analyser les propriétés structurales et électroniques des nanotubes [22-24]. Le spectre Raman des nanotubes de carbone monoparoi présente trois caractéristiques importantes. Les raies de basses fréquences (généralement $< 300 \text{ cm}^{-1}$) sont attribuées aux modes de respiration de nanotubes (RBM : Radial Breathing Mode). La fréquence de ces raies est inversement proportionnelle aux diamètres des tubes. A 1350 cm^{-1} , les bandes D caractérisent les défauts des nanotubes. Les bandes G vers 1580 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration le long l'axe de révolution du nanotube (élongation du tube, bande G^+) et aux modes de vibration suivant la circonférence (bande G^-) [25-27]. Les rapports d'intensité des bandes G permettent d'obtenir des informations sur la structure électronique des nanotubes [28]. La spectroscopie Raman des nanotubes de carbone est dominée par des effets de résonance. En ajustant l'énergie du faisceau laser incident avec l'énergie correspondant à la bande interdite au-dessus du niveau de Fermi des nanotubes, les conditions de résonance sont atteintes et il devient alors possible d'enregistrer le spectre d'un

nanotube isolé. Ce matériau constitue un très bon candidat comme objet lors d'études de la spectroscopie TERS. Cette spectroscopie a notamment permis la détection de nanotubes isolés [29] avec une résolution latérale inférieure à 15 nm [30, 31], l'étude de la chiralité [26] ou encore l'étude d'une contrainte appliquée par une pointe sur un nanotube [32].

Au laboratoire, les expériences TERS ont été menées sur des nanotubes commerciaux (Carbon Nanotechnologies Inc.), réalisés suivant le procédé HiPco (« High-Pressure CO ») [33]. Ils sont mis en suspension (agitation par ultrasons) dans une solution aqueuse de SDBS (sodium dodecyl benzene sulfonate) à 0,7% massique. Ensuite une goutte de solution est déposée sur un substrat lisse d'or, puis laissée au repos pendant 1 à 3h.

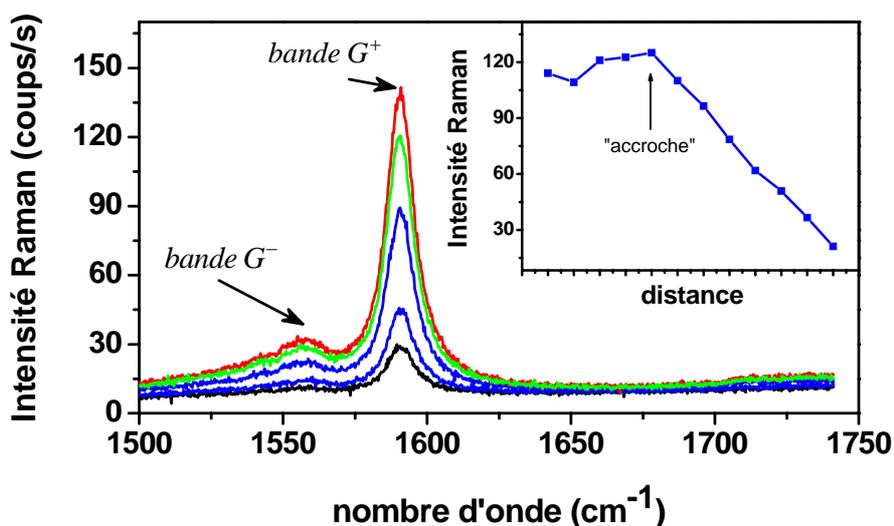


Figure V.3-3

Evolution de l'intensité des bandes G lors de l'approche de la pointe vers l'échantillon. L'encart montre le profil de l'évolution de l'intensité de la bande G⁺ en fonction de la distance pointe-surface ; (longueur d'onde d'excitation : 647,1 nm ; objectif x100 ; temps d'acquisition : 30 s ; puissance : 300 mW ; résolution 1 cm⁻¹)

Sur la Figure V.3-3 (a) est exposée l'évolution de l'intensité des bandes G lorsque la pointe est approchée de l'échantillon. La courbe en noir correspond au spectre des nanotubes enregistré lorsque la pointe est relevée (distance pointe-surface de 5 à 6 mm). La première phase d'approche de la pointe est grossière, puisqu'elle est assurée au moyen d'une vis.

Selon le constructeur, un tour complet déplace verticalement la pointe d'environ 120 μm . Lors de cette phase d'approche, lorsque la pointe est proche de la distance « d'accroche », le signal de diffusion Raman augmente significativement. Les courbes bleues correspondent aux spectres enregistrés en réduisant progressivement la distance pointe-surface. Une très légère rotation de la vis d'approche génère de très grandes variations de l'intensité du signal de diffusion Raman. Qualitativement, ces courbes montrent une augmentation du signal de diffusion lorsque la pointe est de plus en plus proche de la surface. Le spectre en rouge correspond à la distance pointe-surface (< 10 nm selon le constructeur) pour laquelle la pointe « accroche »⁵ la surface. A cette distance, l'intensité des bandes G est maximale. Le contraste C est de 5,9 sur cet exemple. La dernière phase de l'approche est assistée par le tube piézoélectrique, en diminuant la valeur de consigne en amplitude des oscillations du diapason. Nous observons une légère diminution de l'intensité des bandes G. En résumé nous observons tout d'abord une augmentation du signal de diffusion lorsque la distance pointe-surface diminue, puis après « accroche », le signal diminue légèrement.

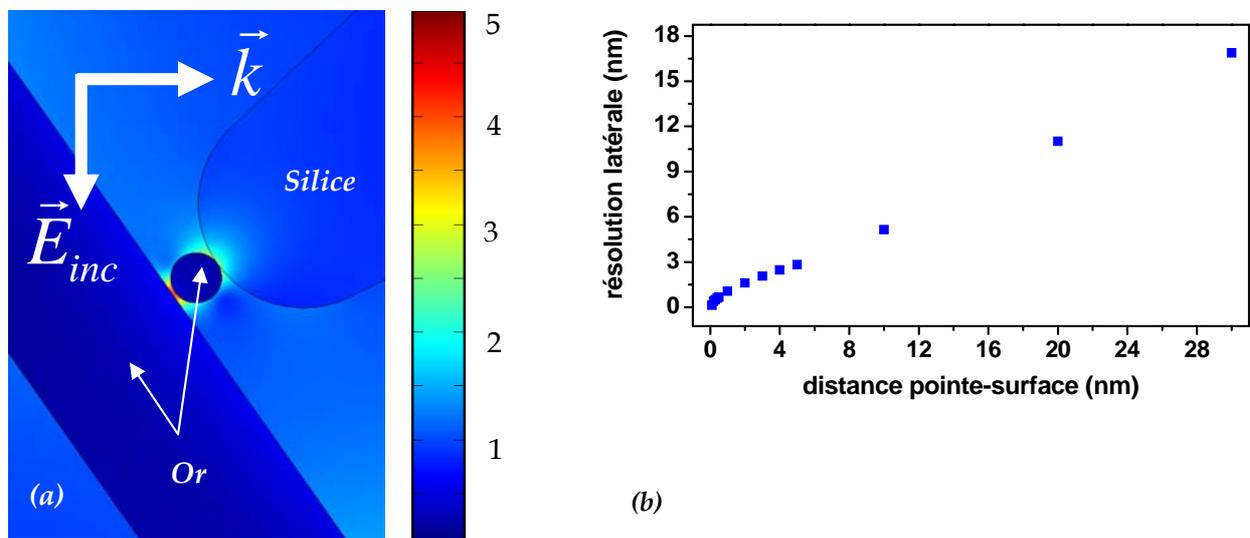


Figure V.3-4

(a) Cartographie calculée de G_{TERS} à proximité (distance nanoparticule-surface : 1nm) d'une nanoparticule d'or greffée (diamètre : 20 nm) sur une pointe de silice (rayon de courbure : 25 nm). L'angle entre la direction du champ électrique et l'axe de révolution de la pointe est de 35° ; (b) Variation de la résolution latérale attendue en fonction de la distance pointe-surface

⁵ Le tube piézoélectrique se contracte.

Ces expériences TERS montrent une nette amélioration comparées à celles présentées au paragraphe précédent. Le contraste est multiplié par 3,5. Evaluons l'exaltation M du signal de diffusion Raman sous la pointe. Considérons tout d'abord le cas le plus simple (certainement le moins probable), où une seule nanoparticule est greffée à l'extrémité de la pointe de silice. La géométrie considérée ainsi que l'évolution de la résolution latérale attendue en fonction de la distance pointe-surface sont exposées sur la Figure V.3-4. En utilisant l'expression (V.3.1-2), avec une zone illuminée de $1,5 \mu\text{m}$ de diamètre et la zone, un contraste $C = 5,9$ et une résolution latérale de 10 nm , l'exaltation M calculée est de $1,10 \times 10^5$. L'ordre de grandeur est en accord avec les valeurs fournies dans la littérature [19-21]. Cependant, le calcul ne tient compte que du cas d'une seule nanoparticule d'or greffée au bout de la pointe. Or comme le montre les images de la Figure V.2-9, plusieurs nanoparticules sont présentes à l'extrémité de la pointe de silice à l'issue de l'étape de greffage. Il convient donc de considérer un cas où plusieurs nanoparticules sont situées au niveau de l'apex.

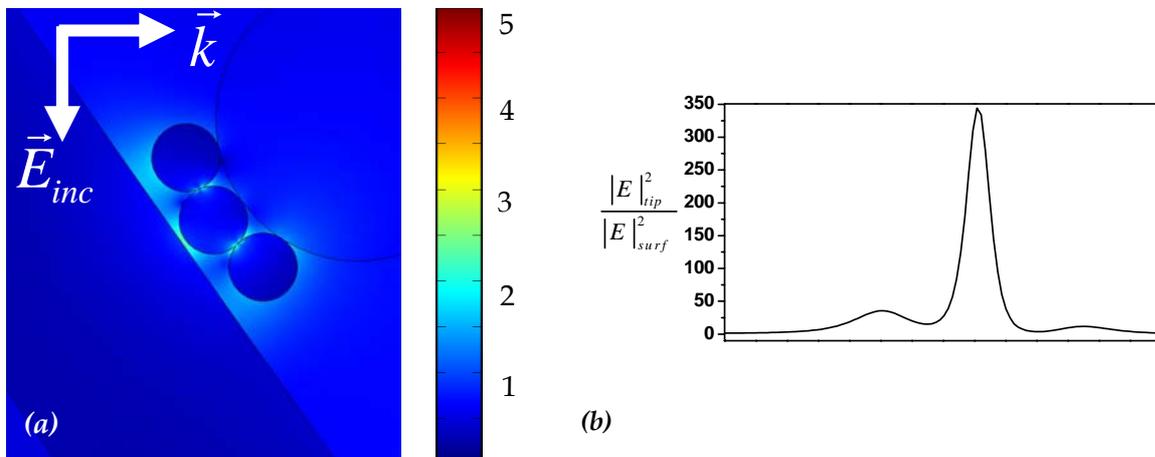


Figure V.3-5

(a) Cartographie calculée de G_{TERS} à proximité (distance nanoparticule-surface : 1nm) de trois nanoparticules d'or greffées (diamètre : 20 nm) sur une pointe de silice (rayon de courbure : 25 nm). L'angle entre la direction du champ électrique et l'axe de révolution de la pointe est de 35° ; (b) Profil calculé au niveau de la surface lisse

$$\text{du rapport } |E_{loc}|_{relevée}^2 / |E_{loc}|_{contact}^2.$$

Considérons la géométrie exposée sur la Figure V.3-5, où trois nanoparticules sont situées à l'extrémité de la pointe en silice. Ce calcul montre que la particule du milieu est celle dont

l'influence est la plus importante. Nous pouvons donc considérer que la résolution latérale reste quasiment inchangée et le calcul de M précédent reste valable. Néanmoins, si nous considérons que la résolution latérale est multipliée par trois, l'exaltation M est diminuée d'environ un ordre de grandeur. Le calcul donne $M = 1,22 \times 10^4$ valeur que l'on retrouve également dans la littérature.

Nous l'avons souligné auparavant, lors des expériences TERS la distance pointe-surface n'est pas connue avec précision. Cependant, nous pouvons essayer d'évaluer cette distance en comparant les valeurs de contraste expérimentales et numériques. Nous définissons le contraste C_{num} comme la moyenne de la puissance 4 de la norme du champ électrique au niveau de la surface lisse en présence de la pointe rapportée à la moyenne lorsque la pointe est relevée :

$$C_{num} = \frac{\int_0^{d_\ell} |E_{loc}|_{contact}^4 dx}{\int_0^{d_\ell} |E_{loc}|_{relevée}^4 dx} \quad (V.3.2-1)$$

Où $|E_{loc}|_{relevée}$ et $|E_{loc}|_{contact}$ représentent respectivement la norme du champ électrique locale lorsque la pointe est relevée et lorsque la pointe est en contact avec la surface lisse. d_ℓ est le diamètre de la surface illuminée par le faisceau laser incident. Les résultats du calcul de C_{num} pour les deux géométries sont exposés sur la Figure V.3-6. Le calcul a été mené en faisant varier la distance séparant la pointe du substrat métallique avec $d_\ell = 1,5 \mu m$. Notons en premier lieu que le contraste calculé décroît rapidement avec l'augmentation de la distance pointe-surface. Malgré le confinement de l'exaltation électromagnétique sous la pointe, l'intensité de cette exaltation⁶ est si grande qu'elle affecte significativement la valeur du contraste calculé. La Figure V.3-6, montre que dans l'approximation de la puissance 4 de la norme du champ électrique, les valeurs de contrastes calculés C_{num} sont comparables aux valeurs expérimentales C . Pour un contraste de 5,9 le calcul prévoit une distance pointe-surface de 2,7 nm pour une seule particule d'or greffée et une distance de 3,9 nm dans le cas

⁶ 10^5 pour une distance pointe-surface de 1 nm et une longueur d'onde d'excitation de 647,1 nm.

de trois nanoparticules. Selon l'étude expérimentale de A. Hartschuh et *al.* [34] sur des nanotubes de carbone, l'augmentation du signal de diffusion est observée lorsque la distance pointe-surface est inférieure à 20 nm. Ces expériences TERS ont été menées avec des pointes en or (rayon de courbure : 15 nm), un objectif d'ouverture numérique 1,4 et une longueur d'onde de 633 nm. Selon ces observations⁷, le contraste est d'environ 6 lorsque la distance pointe-surface est de 10 nm. L'ouverture numérique de l'objectif utilisé par A. Hartschuh et *al.* est deux fois plus grande que celle de notre objectif, réduisant d'un facteur 4 l'aire illuminée par le faisceau laser. Nous devons donc nous attendre à obtenir des contrastes comparables au travail présenté en référence [34] pour des distances pointe-surface inférieures.

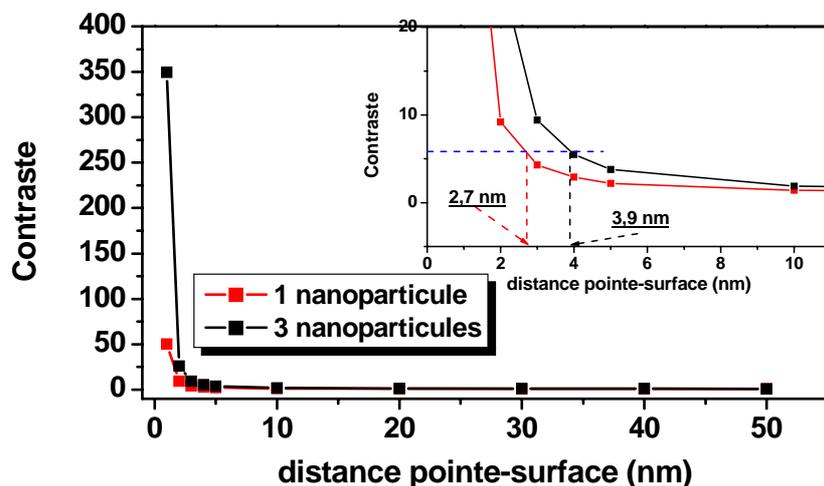


Figure V.3-6

Variation du contraste C_{num} en fonction de la distance pointe-surface. Contraste C_{num} calculé au niveau de la surface du substrat lisse d'or en considérant 1 nanoparticule (en rouge) et 3 nanoparticules (en noir) greffée à l'extrémité d'une pointe de silice

Enfin, une interrogation subsiste sur la légère diminution de l'intensité du signal de diffusion à très courte distance pointe-surface. En effet cette diminution n'est pas prédite par les calculs numériques du champ électrique. D'ailleurs les courbes de la Figure V.3-6

⁷ Intensité de la bande G' à 2600 cm^{-1} .

montrent une augmentation du contraste de plus en plus importante avec la diminution de la distance pointe-surface. Nous soupçonnons un effet d'ombrage occasionné par la présence de la pointe elle-même.

V.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons porté notre attention sur la description d'un montage dédié à la spectroscopie TERS. Un système de nano-positionnement est associé à un spectromètre Raman dans une configuration géométrique permettant d'opérer en mode réflexion. Un module incliné, sur lequel est disposé l'échantillon d'analyse, supporte la tête « shear-force » afin de focaliser aisément le faisceau laser incident sous la pointe. De plus l'inclinaison a été choisie de sorte que la direction du champ électrique incident forme un angle de 35° avec l'axe de révolution de la pointe. Selon les données de la littérature, l'efficacité de la spectroscopie est optimale pour cet angle.

Au laboratoire nous avons éprouvé deux méthodes d'élaboration de pointe en or. Les sondes réalisées par la voie électrochimique présentent en moyenne des rayons de courbure à l'apex compris entre 65 et 95 nm. Ces dimensions sont environ 8 fois supérieures aux sondes habituellement mises en avant en spectroscopie TERS. Cependant, l'intégration de ces sondes dans le montage expérimental a permis de faire un premier pas vers la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe. En effet, le signal de diffusion Raman du cristal violet est multiplié par 2 lorsque la sonde est approchée à moins de 20 nm (« accroche ») de la surface.

Afin d'améliorer la finesse des sondes métalliques, nous avons greffé des nanoparticules d'or (diamètre : 20 nm) à l'extrémité de pointe de silice. L'utilisation de ces pointes a permis d'augmenter d'un facteur 6 le signal de diffusion Raman de nanotubes de carbone monoparoi. Les exaltations mises en évidence lors de ces expériences sont comparables à celles enregistrées dans différents travaux exposés dans la littérature. Nos équipements ne nous ont pas permis de définir avec précision la distance qui sépare la pointe de la surface. Nous nous sommes donc appuyés sur des calculs numériques de contraste pour évaluer cette distance. Ces calculs prédisent un contraste de 6 pour une distance pointe-surface d'environ 4 nm. Cette valeur est cohérente avec l'étude expérimentale présentée en

référence [34]. De plus nous n'observons pas de décalage de la bande G^- . Or selon la référence [32], un décalage de cette bande est observé lorsque la pointe déforme le nanotube⁸. Le diamètre des nanotubes étant inférieur à 2 nm, il est donc envisageable que la distance pointe-surface soit de 4 nm.

⁸ Dus à la pression exercée par la pointe sur le nanotube de carbone.

Références bibliographiques :

1. A.J. Melmed, The art and science and other aspects of making sharp tips, *Fifth international conference on scanning tunneling microscopy/spectroscopy*, AVS, Boston, Massachusetts (USA) (1991), pp. 601-608.
2. Q. Hu and A.S. Hinman, *Analytical Chemistry* **72** (2000) (14), p. 3233.
3. L. Billot, L. Berguiga, M.L.d.l. Chapelle, Y. Gilbert and R. Bachelot, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **31** (2005) (2), p. 139.
4. P.G. Gucciardi, F. Bonaccorso, M. Lopes, L. Billot and M.L. de la Chapelle, *Thin Solid Films* **516** (2008) (22), p. 8064.
5. B. Ren, G. Picardi and B. Pettinger, *Review of Scientific Instruments* **75** (2004) (4), p. 837.
6. A.A. Gorbunov, B. Wolf and J. Edelmann, *Review of Scientific Instruments* **64** (1993) (8), p. 2393.
7. K. Dickmann, F. Demming and J. Jersch, *Review of Scientific Instruments* **67** (1996) (3), p. 845.
8. M. Iwami, Y. Uehara and S. Ushioda, *Review of Scientific Instruments* **69** (1998) (11), p. 4010.
9. F. Bonaccorso, G. Calogero, G. Di Marco, O.M. Marago, P.G. Gucciardi, U. Giorgianni, K. Channon and G. Sabatino, *Review of Scientific Instruments* **78** (2007) (10), p. 103702.
10. M. Chaigneau, Imagerie et spectroscopies en champ proche optique : de la nano-sonde à la caractérisation des matériaux, Université de Nantes, Nantes (2007), p. 179.
11. K. Karrai and R.D. Grober, *Applied Physics Letter* **66** (1995) (14), p. 1842.
12. L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, Cambridge (2006).
13. E. Bailo and V. Deckert, *Chemical Society Reviews* **37** (2008), p. 921.
14. N. Anderson, A. Hartschuh and L. Novotny, *Materials Today* **8** (2005) (5), p. 50.
15. A.L. Demming, F. Festy and D. Richards, *The Journal of Chemical Physics* **122** (2005) (18), p. 184716.
16. W.-X. Sun and Z.-X. Shen, *Journal of the Optical Society of America A* **20** (2003), p. 2254.
17. A. Downes, D. Salter and A. Elfick, *Journal of Microscopy* **229** (2008) (2), p. 184.
18. A. Downes, D. Salter and A. Elfick, *The Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) (13), p. 6692.
19. D. Mehtani, N. Lee, R.D. Hartschuh, A. Kisliuk, M.D. Foster, A.P. Sokolov and J.F. Maguire, *Journal of Raman Spectroscopy* **36** (2005) (11), p. 1068.

20. N. Lee, R.D. Hartschuh, D. Mehtani, A. Kisliuk, J.F. Maguire, M. Green, M.D. Foster and A.P. Sokolov, *Journal of Raman Spectroscopy* **38** (2007) (6), p. 789.
21. T. Schmid, A. Messmer, B.-S. Yeo, W. Zhang and R. Zenobi, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **391** (2008) (5), p. 1907.
22. A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Science* **275** (1997) (5297), p. 187.
23. U. Venkateswaran, E. Brandsen, U. Schlecht, A. Rao, E. Richter, I. Loa, K. Syassen and P. Eklund, *physica status solidi (b)* **223** (2001) (1), p. 225.
24. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho and R. Saito, *Carbon* **40** (2002) (12), p. 2043.
25. A. Jorio and et al., *New Journal of Physics* **5** (2003) (1), p. 139.
26. N. Anderson, A. Hartschuh and L. Novotny, *Nano Letters* **7** (2007) (3), p. 577.
27. T.-a. Yano, T. Ichimura, A. Taguchi, N. Hayazawa, P. Verma, Y. Inouye and S. Kawata, *Applied Physics Letters* **91** (2007) (12), p. 121101.
28. S.D.M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito and K. Kneipp, *Physical Review B* **63** (2001) (15), p. 155414.
29. N. Hayazawa, T. Yano, H. Watanabe, Y. Inouye and S. Kawata, *Chemical Physics Letters* **376** (2003) (1-2), p. 174.
30. A. Hartschuh, aacute, E.J. nchez, X.S. Xie and L. Novotny, *Physical Review Letters* **90** (2003) (9), p. 095503.
31. N. Anderson, A. Hartschuh, S. Cronin and L. Novotny, *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005) (8), p. 2533.
32. T.-a. Yano, Y. Inouye and S. Kawata, *Nano Letters* **6** (2006) (6), p. 1269.
33. M.J. Bronikowski, P.A. Willis, D.T. Colbert, K.A. Smith and R.E. Smalley, Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study, *The 47th international symposium: Vacuum, thin films, surfaces/interfaces, and processing NAN06*, AVS, Boston, Massachusetts (USA) (2001), pp. 1800-1805.
34. A. Hartschuh, N. Anderson and L. Novotny, *Journal of Microscopy* **210** (2003) (3), p. 234.

Conclusion

L'étude des phénomènes d'exaltation de la diffusion Raman par les métaux nobles a été le fil conducteur des travaux réalisés durant ces trois années de thèse. Au regard des multiples processus mis en jeu, la problématique a été abordée sous plusieurs angles de vue. Ainsi nous avons tenté d'établir des connections entre l'expérience et la théorie.

Dans le premier chapitre nous avons exposé les principes physiques et chimiques à l'origine de l'exaltation de la diffusion Raman avec l'appui d'une étude bibliographique. Cette étude a notamment souligné que les limites de la spectroscopie Raman (résolution latérale, intensité faible du signal) peuvent être surpassées en exploitant les propriétés optiques des métaux nobles. L'effet SERS, phénomène d'exaltation de la diffusion par les métaux nobles, offre ainsi la possibilité d'explorer le « nanomonde » avec la spectroscopie Raman. Ce phénomène, observé pour la première fois à la fin des années 70, augmente de 14 à 15 ordres de grandeur (variable selon les auteurs) le signal de diffusion Raman des molécules. Aujourd'hui la communauté scientifique explique cette exaltation invoquant le cumul de deux effets de nature différente. Le premier, dont l'origine est électromagnétique et la contribution est la plus grande (10 à 11 ordres de grandeur), est intimement lié aux propriétés optiques et à l'état de surface du métal. L'exaltation électromagnétique n'apparaît qu'aux abords de nanostructures métalliques présentant des points particuliers ou points-chauds (cavité, interstices, pointes etc.). En ces points, le confinement et l'intensité du champ électrique est particulièrement exalté. Le second effet provient des interactions entre le métal et la molécule d'étude. Cet effet chimique contribue dans une moindre mesure (2 à 3 ordres de grandeur) à l'exaltation de la diffusion mais peut modifier les règles de sélection de la diffusion Raman. En fin de chapitre nous avons décrit une technique associant la microscopie à sonde locale et la spectroscopie Raman, la spectroscopie TERS. La mise en place d'un tel dispositif fût l'un des objectifs de la thèse. L'intérêt du TERS est de bénéficier à la fois de la haute résolution latérale de la microscopie à sonde locale et de l'exaltation de la diffusion Raman par effet SERS.

Dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, nous avons développé une approche quantique de la diffusion Raman. Ce traitement nous a permis de traiter le cas de la diffusion conventionnelle. Dans une telle approche, la diffusion de la lumière par une molécule est décrite comme la succession d'un processus d'absorption et d'émission. La description

quantique met en jeu un état intermédiaire dont l'énergie est généralement comprise entre l'énergie de l'état fondamental de la molécule et l'énergie du 1^{er} niveau excité. Sa durée de vie est si courte que parfois ce niveau est qualifié de virtuel. Lorsque le niveau intermédiaire coïncide avec le 1^{er} niveau excité de la molécule, des effets de résonance peuvent être mis en évidence. Nous avons discuté le cas de la résonance afin de poser les bases de certains phénomènes apparaissant dans la description du champ proche que nous avons proposé. Enfin, en étudiant un système constitué d'une molécule proche d'un atome de métal, nous avons étendu le traitement quantique au cas du champ proche. L'approche souligne en premier lieu l'importance de la distance qui sépare la molécule du métal. L'exaltation implique une interaction métal-molécule par le biais d'un photon virtuel. En discutant la distance séparant la molécule du métal, nous avons proposé un modèle de processus décrivant les phénomènes d'exaltation en spectroscopie TERS et deux modèles de processus envisageables dans le cas d'expériences SERS. Cette description nous a permis de livrer une interprétation des phénomènes d'exaltation en exprimant d'une part en quoi l'excitation des plasmons de surface du métal exalte la diffusion Raman et d'autre part en mettant en relief des effets multiplicatifs entre la résonance des plasmons de surface localisés et celle de la molécule.

Lors du chapitre III nous avons présenté les différents substrats SERS-actifs réalisés au laboratoire. Des surfaces rugueuses d'argent ont été réalisées par évaporation thermique sous incidence rasante. Nous avons mis en évidence une augmentation significative de la rugosité de surface avec la diminution de l'angle d'incidence. Ces conditions d'évaporation ont également des répercussions sur la forme des structures métalliques de surface. Les motifs de surface sont anisotropiques sous incidence rasante (10°) et isotropiques lorsque la direction d'évaporation est perpendiculaire à la surface du substrat. Comme attendu, ces paramètres influencent le signal de diffusion Raman. L'influence de la rugosité sur le signal de diffusion Raman de la molécule du cristal violet a été mise en évidence. Les résultats expérimentaux montrent que les substrats rugueux augmentent significativement le signal de diffusion (jusqu'à 2200 fois plus intense) par rapport aux substrats lisses. D'autre part l'influence de l'anisotropie de forme a été étudiée en faisant varier la direction du champ électrique incident par rapport à la direction de plus grande symétrie des structures métalliques de surface. Nous avons ainsi mis en évidence une efficacité accrue de l'effet SERS lorsque le champ électrique est parallèle à l'axe de plus grande symétrie ($\alpha_E = 0$). La

deuxième partie de ce chapitre a été dédiée aux substrats SERS-actifs réalisées par dépôt de nanoparticules métalliques. Deux stratégies ont été mises en œuvre dans l'objectif de comprendre l'influence de la géométrie locale des nanostructures métalliques sur le signal de diffusion Raman. La première a consisté à agréger des nanoparticules d'argent sur des lames de verre et à étudier les caractéristiques géométriques des agrégats. Nous avons particulièrement porté notre attention sur deux agrégats. Un agrégat constitué de deux branches quasi-perpendiculaires et un agrégat présentant des cavités. Quelques résultats d'expériences de spectroscopie Raman ont été présentés afin d'engager la discussion exposées au chapitre IV. L'objectif du chapitre III n'étant pas d'analyser les résultats, nous avons uniquement souligné les variations du spectre de la bipyridine aux abords de différentes zones de l'agrégat présentant des cavités. L'influence de la géométrie locale des agrégats a donc clairement été mise en évidence. La seconde stratégie a consisté à développer une méthode pour réaliser des dépôts maîtrisés de nanoparticules d'or sur substrats de silicium. La méthode consiste à greffer des nanoparticules suivant des motifs prédéfinis par nano-lithographie électronique d'une couche de PMMA recouvrant un substrat de silicium. Grâce à cette voie d'élaboration il est possible d'obtenir des dépôts de nanoparticules d'or avec une résolution inférieure à 100 nm (même très inférieure). L'objectif de cette méthode de fabrication est d'élaborer des motifs spécifiques pour essayer de comprendre l'influence de l'état de surface métallique sur l'effet SERS. Les observations des spectres Raman ont révélé l'influence du resserrement des lignes des motifs sur l'intensité du signal de diffusion. Celles-ci ont été analysées au chapitre IV.

Au chapitre IV nous avons analysé et interprété les résultats des expériences Raman effectués sur les substrats SERS-actifs présentés au chapitre III. La discussion s'est appuyée sur différents outils d'analyse numérique. Ainsi la première partie du chapitre est dédiée à la description de la théorie de la fonctionnelle densité et du code utilisé, de la méthode de calcul des modes vibration par la méthode des champs de force de valence et de la méthode de calcul du champ électrique par éléments finis. Nous avons tout d'abord analysé les résultats obtenus sur les agrégats d'argent en utilisant la molécule de bipyridine comme une sonde. Notre analyse souligne la forte interaction de la molécule avec le métal. Cette interaction est caractérisée par l'apparition d'une bande de faible intensité à 256 cm^{-1} (liaison Ag-N) dans le spectre SERS de la bipyridine. La molécule forme un complexe chélate avec le métal et se stabilise en conformation trans. Cependant, l'analyse vibrationnelle par la méthode VFF et

la comparaison des spectres SERS en solution colloïdale avec les spectres de la molécule en conformation trans et cis ont montré que nous observons des molécules dans les deux conformations. Sur les agrégats déposés sur lame de silice la conformation cis semble être privilégiée. Nous avons souligné l'apparition d'un mode à 1308 cm^{-1} sur ces spectres SERS. Ce mode implique des liaisons C-C et C-N, ainsi la polarisabilité autour des atomes d'azote est fortement affectée lorsque l'interaction métal-bipyridine est grande. Nous avons évoqué une autre hypothèse en s'appuyant sur des calculs du champ électrique. Nous avons interprété cette nouvelle bande en discutant l'orientation de la molécule à la surface du métal. Enfin l'échantillon présentant des cavités génère des spectres SERS très différents d'une zone à l'autre. Un calcul de champ électrique a montré que le celui-ci est tournant autour point-chaud situé en fond de cavité. De forts gradients de champ sont générés à l'intérieur des cavités. Ces conditions particulières sur le champ électrique pourraient expliquer les différences observées sur les spectres de la bipyridine. Dans la seconde partie du chapitre nous avons abordé les expériences SERS menées sur des substrats structurés. La molécule de cristal violet a été utilisée comme sonde. Une étude par la théorie de la fonctionnelle densité a mis en évidence la faible interaction entre le métal et la molécule. Cependant, il y a un transfert de charge qui favorise l'aplanissement de la molécule parallèlement à la surface du métal. Les études expérimentales ont montré que la diffusion Raman exaltée de surface du cristal violet sur de l'or et sur de l'argent est très efficace pour une longueur d'onde proche de la résonance de la molécule. Or les calculs électromagnétiques par FEM prédisent une résonance des plasmons de l'argent différente de celle de l'or (dans le cas du dimère). Cependant dans le cas de structures complexes, les calculs du champ électrique montrent que la résonance des plasmons de surface localisés de l'argent se décale vers les longueurs d'onde du rouge pouvant ainsi expliquer une exaltation forte du spectre du cristal violet sur de l'argent à 561 nm. Nous avons également mis en évidence l'influence de l'orientation du champ électrique incident par rapport à la géométrie des structures de surface sur l'efficacité de l'exaltation de la diffusion Raman. Les calculs du champ électrique ont montré que dans la configuration où le champ incident est perpendiculaire à l'axe de plus grande symétrie des motifs de surface, le nombre et l'efficacité des points-chauds sont accrus.

Le dernier chapitre du rapport de thèse a été dédié à la description d'un dispositif TERS. Celui-ci a été mis en place au laboratoire dans une configuration en réflexion, permettant ainsi l'étude d'échantillons opaques. Un système de nano-positionnement est associé à un spectromètre Raman. Nous avons élaboré un module incliné permettant à la fois de placer le système de nano-positionnement au-dessus de l'échantillon d'analyse et de

focaliser aisément le faisceau laser sous la pointe. Les pointes ont été élaborées suivant deux méthodes. Avec la méthode électrochimique, nous avons obtenus des sondes dont le diamètre moyen à l'apex est supérieur à 120 nm. L'intégration de ces sondes dans le montage expérimental a permis de faire un premier pas vers la spectroscopie TERS. Afin d'améliorer la reproductibilité et la finesse des pointes, nous nous sommes concentrés sur l'élaboration de sondes à partir de nanoparticules d'or. La méthode consiste à greffer des nanoparticules d'or à l'extrémité de pointes de silice préalablement effilées. L'intégration de ces pointes dans le dispositif TERS a mis en évidence une augmentation d'un facteur 6 du signal de diffusion de nanotubes monoparoi. Grâce aux calculs numériques par la méthode des éléments finis nous avons évalué une distance de 4 nm séparant la pointe de l'échantillon lorsque le contraste est de 6. Nos équipements ne nous ont pas permis de définir avec précision la distance qui sépare la pointe de la surface. Nous nous sommes donc appuyés sur des calculs numériques de contraste pour évaluer cette distance. Ces calculs prédisent un contraste de 6 pour une distance pointe-surface d'environ 4 nm, valeur cohérente avec celles répertoriées dans la littérature. De plus nous n'observons pas de décalage de la bande G^- . Or selon certains travaux, un décalage de cette bande est observé lorsque la pointe déforme le nanotube. Le diamètre des nanotubes étant inférieur à 2 nm, il est donc envisageable que la distance pointe-surface soit de 4 nm.

A l'issue de ce travail de recherche, de nombreux aspects de la diffusion Raman exaltée de surface nous semble avoir été explorés. Ce travail a été animé par le désir de comprendre les phénomènes d'exaltation de la diffusion Raman par les métaux nobles. Dans cette optique nous avons porté notre attention aussi bien sur le plan de la théorie et de la modélisation que sur le plan de l'expérience, dans le souci constant d'établir des liens entre les deux. En termes de perspectives, il serait tout d'abord intéressant de développer plus finement les modèles théoriques présentés au chapitre II, notamment en améliorant la description des plasmons de surface localisés. Les calculs numériques par la méthode des éléments finis ont été réalisés en deux dimensions. Il conviendrait de les améliorer en considérant des géométries en trois dimensions, notamment pour l'étude de la distribution du champ aux abords des cavités. Du point de vue de l'expérience, les substrats obtenus par greffage de nanoparticules ont montré un potentiel très intéressant. Il serait intéressant de continuer à les développer et notamment tenter de réaliser un greffage avec uniquement un dimère. Enfin nous souhaiterions maîtriser le dépôt de métal à l'apex des pointes utilisées en

TERS. Dans cette optique nous avons engagé un travail exploitant un effet d'exaltation du champ à l'extrémité d'une pointe en silice plongée dans une solution de nitrate d'argent, afin de photo-réduire de l'argent à l'apex. Les premiers résultats ont montré qu'il était possible de déposer localement du métal à l'apex d'une pointe en silice.

RESUMÉ et MOTS CLÉS

APPROCHE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE LA DIFFUSION RAMAN EXALTEE : RESONANCE DES PLASMONS DE SURFACE ET EFFET DE POINTE

Ce travail de thèse s'articule autour des phénomènes d'exaltation de la diffusion Raman grâce aux propriétés optiques des métaux nobles (Or et Argent). Des expériences de Spectroscopie Raman Exaltée de Surface (SERS : Surface Enhanced Raman Spectroscopy) et de Spectroscopie Raman Exaltée par sonde locale (TERS : Tip Enhanced Raman Spectroscopy) ont permis l'exploration de ces phénomènes. Le premier volet de ce travail a consisté en la préparation de substrats « SERS-actifs » et en l'analyse de leurs pouvoirs exaltants. Trois types de substrats ont été élaborés au laboratoire afin d'étudier les paramètres d'influence (structuration de la surface, longueur d'onde et polarisation de la lumière incidente, nature du métal, etc...). Le second volet du travail a été consacré à la mise en place d'un dispositif TERS. La conception des pointes métalliques a fait l'objet d'une attention particulière. De plus, un module a été élaboré afin d'associer un système de nano-positionnement de la pointe à un Raman confocal commercial. Ce module a aussi été conçu pour permettre de focaliser le faisceau laser à l'extrémité de la nano-sonde métallique. La conception des outils ainsi que la compréhension des résultats expérimentaux sont corrélés à une analyse numérique. Les sources électromagnétiques (plasmons de surface et effet de pointe) de l'amplification de la diffusion Raman sont étudiées avec l'appui de simulations numériques par la méthode des éléments finis. Enfin les aspects chimiques des phénomènes d'exaltation sont abordés par DFT (Density Functional Theory).

Mots-clés : Spectroscopie Raman, TERS, SERS, plasmon de surface, surface nanostructurée, nanosonde

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL APPROACH OF ENHANCED RAMAN SCATTERING : SURFACE PLASMONS RESONANCE AND LIGHTENING ROD EFFECT

This thesis concerns the study of Enhanced Raman Scattering phenomena, for which Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) and Tip Enhanced Raman Scattering (TERS) experiments have been carried out. Using a variety of different techniques (silver and gold thermal evaporation, gold nanoparticle grafting on patterned substrates, silver nanoparticles deposition), "SERS-active" substrates have been manufactured in order to examine enhancement phenomena. Raman spectra from Single Wall Carbon Nanotubes, crystal violet and bipyridine were recorded in order to determine the role of parameters such as surface geometry, excitation wavelength, light polarization. The second part of this work was dedicated to the design and implementation of a TERS spectrometer. Two methods were used to make gold nanoprobe tips. The first of these was electrochemical etching of a gold wire. In order to improve the sharpness of nano-tips, a second method was then developed, involving the grafting of gold nanoparticles to etched optical fiber. Finally a system was developed to allow coupling with the tip nano-positioning system and a confocal Raman spectrometer. TERS experiments were performed on Single Wall Carbon Nanotubes to test the capability of this new configuration. To support and explain these results, multiscale numerical studies (Density Functional calculations and Finite Element calculations of electromagnetic behaviour) were performed to explore the chemical and electromagnetic enhancement.

Keywords : Raman spectroscopy, TERS, SERS, surface plasmon, nanostructured surface, nanoprobe