



HAL
open science

Émission dipolaire et absorption en champ proche de nanostructures

Etienne Castanié

► **To cite this version:**

Etienne Castanié. Émission dipolaire et absorption en champ proche de nanostructures. Optique [physics.optics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT : . tel-00642536

HAL Id: tel-00642536

<https://hal.science/tel-00642536>

Submitted on 18 Nov 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.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Physique

(ED 389 - La Physique de la Particule à la Matière Condensée)

Préparée à l'INSTITUT LANGEVIN - ONDES ET IMAGES

Présentée par

Étienne Castanié

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Émission dipolaire et absorption en champ proche de nanostructures

Soutenue le 4 novembre 2011

devant le jury composé de :

M.	ADAM	Philippe	Invité
M.	CARMINATI	Rémi	Directeur de thèse
M.	DE WILDE	Yannick	Invité
MME	MAÎTRE	Agnès	Examineur
M.	QUIDANT	Romain	Rapporteur
M.	RIGNEAULT	Hervé	Président
M.	ROCH	Jean-François	Rapporteur
M.	SÁENZ	Juan-José	Examineur

Remerciements

La thèse est parfois présentée comme un projet personnel, porté par le doctorant uniquement, et dont la réussite dépend quasi-intégralement du niveau et de l'implication de ce dernier. Ceci n'est pas entièrement vrai. En effet, outre le doctorant, la réussite d'une thèse passe également par un encadrement - au sens large - de qualité. Cet encadrement désigne tout d'abord l'environnement scientifique dans lequel évolue le doctorant, mais décrit également le soutien au niveau administratif, ainsi que l'atmosphère présente sur le lieu de travail.

Concernant ces trois points, j'ai eu la chance durant ma thèse d'évoluer dans un laboratoire qui m'a offert un encadrement de grande qualité. Je vais maintenant m'attacher à remercier ceux qui ont personnellement contribué à la réussite de mes travaux durant ces 36 derniers mois.

Tout d'abord, je tiens à remercier Jean-François Roch et Romain Quidant d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également Hervé Rigneault, Agnès Maître, Juan-José Sáenz et Philippe Adam, qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse. Leur intérêt ainsi que leur maîtrise technique des sujets de cette thèse ont permis des échanges de qualité durant la soutenance.

Je remercie la Direction Générale de l'Armement qui a financièrement soutenu ma thèse.

Les deux personnes auxquelles je dois le plus sont mes encadrants, Rémi Carminati et Yannick De Wilde. Grâce à eux, j'ai eu l'occasion de travailler à la fois avec un théoricien et un expérimentateur, ce qui m'a grandement aidé dans la compréhension de la nanophotonique. Je souhaite à tout doctorant, lorsque c'est possible, d'avoir l'occasion de prendre connaissance de son sujet de thèse à la fois du point de vue du théoricien et de celui de l'expérimentateur. Leur disponibilité et leur enthousiasme m'ont permis d'avancer sans grandes difficultés durant ma thèse.

Il n'est pas humainement possible de faire la liste exhaustive des qualités de Rémi et Yannick, je me vois donc contraint de ne développer que quelques aspects qui font d'eux des excellents directeurs de thèse. Le premier aspect de la personnalité de Rémi auquel je veux rendre hommage est le suivant : bien que théoricien, Rémi possède une excellente connaissance du monde expérimental. Cela lui permet à la fois de discuter avec les expérimentateurs des résultats d'expériences dans un langage commun, mais

aussi de proposer des idées d'expériences prenant en compte les limites inhérentes aux réalités expérimentales. Ce lien fort entre théorie et expérience a été grâce à lui un des fils conducteurs de ma thèse, et je l'en remercie.

Le deuxième trait de Rémi qui m'a beaucoup marqué est par certains aspects semblable au *Reality Distortion Field* de Steve Jobs : lorsque je vais (encore aujourd'hui) poser une question de Physique à Rémi, je repars systématiquement avec une motivation sans faille après la discussion ! Cela est valable quelque soit mon état de motivation avant la discussion, et m'a souvent permis de retrouver l'envie d'avancer lorsque les difficultés me semblaient trop importantes.

Yannick a été mon encadrant pour la partie expérimentale de ma thèse. Il a été présent durant toutes les phases de développement du montage expérimental, et j'ai énormément appris à son contact. C'est lui qui m'a fait découvrir à quel point l'inventivité et la colle vont de pair ! Grâce à lui j'ai pu découvrir le développement instrumental sous toutes ses coutures. Son talent s'est exprimé en particulier lorsque nous avons débuté le montage de l'AFM, Yannick démontrant à ce moment qu'il est possible de développer et réaliser un AFM fonctionnel en quelques semaines, nous permettant d'aller au plus vite vers les procédures d'accrochage des sources. Sa grande modestie et son talent d'expérimentateur le classent donc naturellement dans le *top quartile* de l'effet Dunning-Kruger¹.

Tous les résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations présents dans ce manuscrit proviennent d'un travail d'équipe. J'ai eu la chance de travailler aux côtés de Valentina Krachmalnicoff depuis bientôt deux ans, et j'ai aujourd'hui beaucoup de raisons de la remercier chaleureusement. Je lui dois tout ce qui fait de moi un expérimentateur. C'est grâce à elle que je suis passé d'un élève d'école d'ingénieur qui fait un TP en suivant son protocole à un doctorant capable de résoudre des problèmes nouveaux. Sa rigueur, sa motivation et sa capacité à persévérer jusqu'à trouver une solution à chaque problème forcent le respect et l'admiration. J'ai été ravi de travailler au quotidien avec Valentina, et je ne doute pas que ses futurs équipiers constateront comme moi qu'elle dispose de qualités humaines et scientifiques exceptionnelles.

Durant toute ma thèse nous avons partagé le montage expérimental avec Sébastien Bidault et Mickaël Busson. Je les remercie pour leur aide durant le développement de notre manip' et nos premiers pas en mesure de temps de vie de fluorescence. En particulier, je remercie Sébastien pour ses nombreux conseils d'opticien chevronné, et sa patience que je testais en lui demandant régulièrement comment aligner le laser en entrée du microscope.

J'ai mis ses nerfs à rude épreuve en allant le déranger dans son bureau plusieurs fois par jour, parfois pour des questions de fonctions de Green, parfois pour des questions de Linux, ou encore pour des questions basiques de diffusion multiple. Il a été patient même lorsque je revenais lui poser plusieurs fois la même question, et même s'il a tenu bon face à mes tentatives de le faire passer sous mac, merci pour tout Romain !

1. "However [...], those in the top quartile once again tended to underestimate their ability.", Journal of Personality and Social Psychology, 1999, Vol. 77, No. 6. 1121-1134.

Mon départ du laboratoire ne laissera pas Rémi sans doctorant, puisque mon petit frère de thèse Alexandre Cazé reste à ses côtés pour encore deux ans. J'ai beaucoup de raisons de remercier Alex pour les échanges que nous avons pu avoir, plus souvent sur la manière de vivre sa vie plutôt qu'à propos des films métalliques semi-continus. Toutefois, outre ses réflexions philosophiques et son enthousiasme constant, je le remercie (et le félicite) également pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée en approfondissant le sujet du caractère fractal des amas d'or. A ce sujet, la section 1.4 du chapitre 3 du présent document a bénéficié de ses lumières, permettant d'expliquer de manière simple le phénomène de la fractalité de contour des amas d'or.

S'il nous est arrivé quelque fois de manquer de matériel, nos fournisseurs-prêteurs officiels en matière de lentilles, translations, montures et autres outils étaient Gilles Tessier et Sylvain Gigan. Grâce à leurs immenses ressources matérielles et générosité, nous avons toujours pu trouver une solution à nos difficultés techniques.

Lorsque nous avons débuté nos expériences sur les films d'or semi-continus, nous avons eu la chance de bénéficier des connaissances et de l'expertise de l'équipe d'Emmanuel Fort et Samuel Grésillon dans ce domaine. En particulier, je tiens à remercier Karla, Julie, Olivier et Thomas, qui nous ont donné de précieux conseils quant à l'utilisation du bâti de dépôt et des billes fluorescentes.

Les images de microscopie électronique à transmission du chapitre 3 ont été réalisées par Xiangzhen Xu. Merci à elle pour ce travail de qualité, ainsi que pour les images à très haute résolution qui nous ont permis de voir les rangées atomiques des grains d'or!

Lorsque les échantillons que nous pouvions fabriquer ou acquérir nous-même ne nous suffisaient plus, nous nous sommes adressés à Géraldine Dantelle (pour les nanodiamants) et à Stéphane Collin (pour les nanoantennes optiques). Merci à eux pour leur disponibilité et leur professionnalisme.

Un montage expérimental a peu de chances d'être finalisé sans mécaniciens chevronnés. Merci à Ludovic et à Abdel pour leur aide précieuse en matière de conception et réalisation mécanique.

Partir en conférence en Autriche ou acheter des fixations Thorlabs (sans me tromper la deuxième fois) n'aurait pas été possible sans le concours de Delphine, Christelle et Stéphanie : merci à elles!

J'ai eu la chance de travailler dans le meilleur bureau du monde, aux côtés des plus grands : Virginie (Dr. Moreau), Sarah, Hugues, Valentina, Rémi. L'ambiance régnant dans le bureau a été parfaite durant ces trois années. Toujours prompts à rire et à manger des bonbons, mes co-bureaux m'ont offert une ambiance de travail idéale!

Même si elle n'en faisait pas partie, elle a largement mérité sa place dans le meilleur bureau du monde : merci à Salma pour ses visites fréquentes, ses gâteaux marocains, les notions musicales qu'elle a tenté de m'inculquer, et plus encore! En particulier, merci à Salma et Sarah pour leur bonne humeur durant nos trois mois de rédaction commune. La

rédaction était plus légère grâce à nos échanges quotidiens.

Un grand merci général à tous les doctorants, stagiaires, post-doctorants et permanents avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger : Anne, Arthur, Jonas, Emilie, Erika, Benjamin, Nicolas, Amaury, Marc, Nicolas, Pierre, Léo, Matthieu, Cédric, Mohamed, Natalia, Emmanuel, Emmanuel, Mickaël, Michaël, Patrick, Arnaud, Charles, Patricia, Emmanuel, Marie, Olivier, et ceux que je pourrais avoir oubliés.

Merci à Max de m'avoir proposé dès mon arrivée au labo (j'étais encore dans la salle stagiaire, c'est dire) de l'accompagner faire du sport sous le regard de Daniel ou de Fred, ou encore d'aller courir ensemble au Luxembourg.

Un remerciement spécial à Khalid Daoudi, grâce auquel j'ai eu la chance d'enseigner en PCEM1 à Paris V. Merci à lui de m'avoir donné les bons contacts !

Lors de la rédaction du présent manuscrit, j'ai fait appel à une équipe de correcteurs, qui ont contribué à la rigueur grammaticale et syntaxique du texte. Merci à François, Lucie, Simon, Vincent, Marie, Nicolas, Matthieu, Danièle et hoki, ils m'ont épargné du temps de relecture !

Enfin, je remercie ma femme, Gaëlle, pour sa patience et son soutien durant toute ma thèse. Elle a su m'encourager lorsque je traversais des moments difficiles. En particulier, son aide a été cruciale durant toute la durée de la rédaction du manuscrit, et la qualité du document lui doit beaucoup.

Résumé

Le présent document constitue le mémoire rédigé durant ma thèse de doctorat, qui s'est déroulée de novembre 2008 à novembre 2011 à l'Institut Langevin (ESPCI ParisTech).

Une partie de ce travail de thèse a consisté en l'étude expérimentale des fluctuations spatiales de la densité de modes optiques (LDOS) à la surface de films d'or semi-continus, connus pour présenter des modes de surface localisés au voisinage du seuil de percolation. Pour cela, nous avons dispersé des nanosources fluorescentes à la surface de films de fraction surfacique d'or croissante et mesuré la statistique du taux d'amortissement des émetteurs. Nous avons montré que les fluctuations spatiales de LDOS sont maximales lorsque les modes localisés apparaissent. Nous avons ensuite développé un instrument permettant de réaliser l'imagerie de LDOS en accrochant une nanosource fluorescente à l'apex d'une pointe d'AFM, et réalisé une preuve de principe sur des échantillons de test.

Une autre partie a concerné l'étude théorique de la réponse optique d'une nanoparticule métallique. Nous avons montré comment le taux d'amortissement d'un dipôle en champ proche d'une nanosphère métallique est modifié lorsque les interactions microscopiques sont prises en compte. Nous avons également étudié l'influence de l'environnement sur la section efficace d'absorption d'une nanoparticule, et montré que cette grandeur n'est pas intrinsèque, mais dépend de l'environnement. Nous avons confirmé ce résultat sur un exemple simple permettant de donner des ordres de grandeur.

Mots-clés

fluorescence, champ proche, émission spontanée, densité d'états électromagnétique, plasmons, films métalliques semi-continus, microscopie de champ proche, fractales, modes localisés, couplage faible, temps de vie de fluorescence, taux d'amortissement, section efficace d'absorption, effets non-locaux, nanoparticule

Summary

This document is the report written during my Ph.D., which lasted from 2008 to 2011 at the Institut Langevin (ESPCI ParisTech, Paris, France).

One part of this work is the experimental study of the local density of electromagnetic states (LDOS) spatial fluctuations on semi-continuous gold films. Those random films are known to exhibit localized surface modes when they are close to the percolation threshold. First we dispersed fluorescent nanosources on random films of increasing gold filling fraction, then we measured the sources decay rate statistics. We have shown that the LDOS spatial fluctuations reach a maximum when localized modes appear. We also designed a new experimental setup which allows us to record LDOS maps by using a fluorescent nanosource glued to an AFM tip. We made a proof of concept of this apparatus on test samples.

Another part of this work was the theoretical study of the optical response of a metallic nanoparticle. We have shown that the decay rate of an electric dipole in the near-field of a metallic nanoparticle is modified when microscopic interactions are taken into account. We also studied the dependence of the absorption cross-section of a metallic nanoparticle on its environment, and showed that the absorption cross-section is not an intrinsic property. We confirmed this result with a simple example which allowed us to calculate orders of magnitude.

Key-words

fluorescence, near-field, spontaneous emission, density of electromagnetic states, plasmons, semi-continuous metallic films, near-field microscopy, fractals, localized modes, weak coupling, fluorescence lifetime, decay rate, absorption cross-section, nanoparticle, non-local effects

Thesis title

Dipolar emission and absorption in the near-field of nanostructures.

Table des matières

Introduction générale	xiii
I Fluorescence, champ proche et plasmons de surface : une introduction	1
1 Influence de l'environnement sur l'émission spontanée	3
1.1 Emission d'un dipôle électrique - Modèle classique	4
1.1.1 Dipôle électrique et formalisme de Green	4
1.1.2 Puissance cédée par un dipôle électrique à son environnement	5
1.1.3 Cas particulier : émission dans le vide	6
1.1.4 Modification de la puissance cédée par un dipôle électrique	7
1.2 Emission spontanée - Modèle quantique	7
1.2.1 Système à deux niveaux	7
1.2.2 Emission spontanée dans un environnement	8
1.2.3 Cas particulier : émission spontanée dans le vide	8
1.2.4 Modification du taux d'amortissement	8
1.3 Influence de la LDOS sur l'émission de fluorescence	9
1.3.1 Lien entre les approches classique et quantique	9
1.3.2 Densité d'états électromagnétiques locale	9
1.3.3 Influence de la LDOS sur l'émission dipolaire	10
1.3.4 Désexcitation radiative et non-radiative	12
1.3.5 Rendement quantique apparent	12
1.4 Signal de fluorescence	13
1.4.1 Equations de Bloch optiques	13
1.4.2 Intensité de fluorescence en régime stationnaire	16
1.4.3 Influence de l'environnement sur l'intensité de fluorescence	18
1.5 Conclusion	19
2 Introduction au champ proche optique et aux plasmons	21
2.1 Ondes propagatives et ondes évanescentes	22
2.1.1 Fréquences spatiales	22
2.1.2 Spectre angulaire d'une onde monochromatique	23
2.1.3 Diffraction par un objet circulaire	25
2.2 Résolution optique et champ proche	27

2.2.1	Pouvoir séparateur et résolution	27
2.2.2	Résolution sub-longueur d'onde	27
2.2.3	Dipôle rayonnant et champ proche	28
2.3	Sondes locales à balayage	29
2.3.1	Microscopie à force atomique	30
2.3.2	Microscopie optique de champ proche	31
2.4	Plasmons de surface	32
2.4.1	Fréquence plasma	32
2.4.2	Plasmon de nanoparticule	33
2.4.3	Plasmon de surface	34
2.5	Conclusion	34

II Emission de fluorescence en champ proche de nanostructures désordonnées **37**

3 Statistiques de la LDOS sur des films d'or désordonnés **39**

3.1	Films d'or désordonnés	41
3.1.1	Fabrication	41
3.1.2	Propriétés optiques	42
3.1.3	Imagerie par microscopie électronique	44
3.1.4	Caractère fractal des amas d'or	45
3.1.5	Surintensités de champ électrique et modes localisés	52
3.2	Montage expérimental	55
3.2.1	Schéma de l'expérience	55
3.2.2	Excitation	56
3.2.3	Détection	57
3.2.4	Choix des émetteurs fluorescents	59
3.3	Fluctuations spatiales de la LDOS sur les films d'or désordonnés	64
3.3.1	Influence de la distance à la surface	65
3.3.2	Influence de la fraction surfacique d'or	67
3.3.3	Variance normalisée du taux d'amortissement	69
3.3.4	Extension spatiale des modes du champ électrique	69
3.4	Conclusion	72

4 Nanomanipulation de sources fluorescentes en microscopie de champ proche **75**

4.1	Principe de l'expérience	77
4.2	Mesure de temps de vie de fluorescence	78
4.3	Instrumentation AFM	79
4.3.1	Micro et nanomanipulation de la pointe	79
4.3.2	Electronique de contrôle	80
4.3.3	Fabrication des pointes	81
4.3.4	Performances de l'AFM	82

4.4	Accrochage d'une nanosource fluorescente à l'apex d'une pointe d'AFM . . .	85
4.4.1	Choix de la source fluorescente	85
4.4.2	Protocole d'accroche	86
4.5	AFM couplé à la mesure de temps de vie pour l'imagerie de LDOS	88
4.5.1	Interface pour l'acquisition simultanée des cartes de LDOS, d'inten- sité de fluorescence et de topographie	88
4.5.2	Résultats sur des échantillons de test	89
4.6	Conclusion	92
 III Réponse optique de nanoparticules métalliques : deux questions anciennes revisitées		95
5	Modification de fluorescence en régime d'interaction non-locale	97
5.1	Les différents régimes d'interaction	99
5.1.1	Taux d'amortissement d'un dipôle au voisinage d'une nanosphère métallique	99
5.1.2	Développement de Mie	100
5.1.3	Transition entre les régimes d'interaction	102
5.1.4	Interaction à grande distance - couplage dipolaire	104
5.1.5	Interaction à courte distance	107
5.2	Effets non-locaux	113
5.2.1	Non-localité d'un milieu	113
5.2.2	Echelles de longueur microscopiques	114
5.2.3	Constante diélectrique de Lindhard	115
5.2.4	Impédance de surface – Coefficient de réflexion	116
5.2.5	Taux d'amortissement en modèle non-local	117
5.3	Conclusion	122
6	Influence de l'environnement sur la section efficace d'absorption d'une nanoparticule métallique	125
6.1	Expression générale des sections efficaces d'absorption et d'extinction d'une particule dipolaire	126
6.1.1	Polarisabilité habillée	126
6.1.2	Section efficace d'absorption	129
6.1.3	Section efficace d'extinction	130
6.2	Cas particulier : nanosphère métallique dans un environnement isotrope . .	131
6.2.1	Hypothèses de travail	131
6.2.2	Polarisabilité	132
6.2.3	Section efficace d'absorption à résonance	133
6.2.4	Section efficace d'extinction à résonance	135
6.3	Nanoparticule métallique au voisinage d'un miroir parfait	135
6.3.1	Nanoparticule et miroir parfait	135
6.3.2	Section efficace d'absorption normalisée	136

6.3.3	Champ électrique	137
6.3.4	Fonction de Green du système étudié	138
6.3.5	Résultats	140
6.4	Conclusion	143
Conclusion et perspectives		145
Annexes		151
A	Puissance cédée par un dipôle classique à son environnement	151
B	Partie imaginaire du tenseur de Green du vide	153
C	Equations de Bloch optiques pour un système à trois niveaux	155
D	Diagramme de rayonnement d'un ensemble de dipôles ponctuels orientés aléatoirement	159
E	Détail de la procédure de <i>handshaking</i>	169
F	Taux d'amortissement radiatif face à un plan	175
Bibliographie		179

Introduction générale

Très souvent en histoire des sciences, l'étude d'une découverte, d'un résultat expérimental, d'une théorie ou d'un paradigme fait apparaître clairement le fait suivant : l'histoire est tout sauf linéaire, il n'y a pas qu'un seul chemin qui mène à telle théorie ou telle découverte. La représentation chronologique habituelle tend à rendre moins visible, voire à effacer cette constatation : les découvertes scientifiques sont le fruit d'un processus multiple.

Cette multiplicité peut prendre plusieurs formes. Deux scientifiques peuvent par exemple découvrir le même phénomène à quelques mois d'intervalle sans avoir connaissance des travaux de l'autre. Ou encore, une découverte scientifique peut être issue de la rencontre de plusieurs scientifiques qui, partageant leurs connaissances respectives, vont faire naître des idées qu'aucun n'aurait eut seul. La rencontre de plusieurs domaines de la science (et de la physique dans le cas présent) qui peuvent paraître très proches ou même identiques lorsqu'on les observe au présent, peut faire oublier qu'ils ont souvent été étrangers les uns aux autres jusqu'à ce qu'une circonstance les fasse se rejoindre. Pour celui qui débute *a posteriori* dans un nouvel axe de recherche, et qui ignore donc le passé de ce dernier, il n'est pas intuitif que c'est la jonction de plusieurs domaines différents qui a abouti à ce nouveau chemin.

C'est avec cette idée en tête que nous allons présenter les différents chemins qui ont mené aux motivations et aux travaux présentés dans ce manuscrit. Nous ne décrirons pas l'intégralité de chaque domaine ayant contribué aux idées présentées ici. Nous donnerons plutôt des étapes qui nous paraissent significatives, ainsi que les idées essentielles. La liste n'est pas exhaustive, et ce pour deux raisons. Tout d'abord, nous nous restreindrons aux découvertes du 20^{ème} et 21^{ème} siècle. D'autre part, nous ne décrirons pas l'historique complet de chaque domaine. Enfin, il est clair au vu des lignes précédentes que la distinction en chemins n'implique pas pour autant des domaines cloisonnés et indépendants les uns des autres.

L'émission spontanée, 1917 Dans un article de 1917, A. Einstein introduit le concept d'*émission spontanée*. Ce processus décrivant l'émission de lumière par un système quantique à deux niveaux sans excitation extérieure apparente est d'une importance fondamentale dans l'étude de l'interaction entre un émetteur quantique et le champ électromagnétique (Einstein 1917).

La super-résolution, 1928 En 1928, E. Synge propose (et en discute avec Einstein, voir la référence Novotny (2007)) la première idée permettant de surpasser la limite

de résolution classique de $\lambda/2$ (Synge 1928). Synge et Einstein échangent sur la possibilité d'utiliser une particule diffusante de taille sub-longueur d'onde (ou bien un écran opaque percé d'un trou de même taille) afin de créer une source lumineuse plus petite que la longueur d'onde placée au plus près d'un échantillon d'intérêt. En déplaçant l'objet diffusant (ou l'échantillon), il est possible d'enregistrer une image. Le concept de résolution est alors remplacé par celui de localisation.

L'effet Purcell, 1946 Le premier écrit (à notre connaissance) relatant la possibilité de modifier le taux d'émission spontanée d'un émetteur est celui de E. M. Purcell (Purcell 1946). Dans ce très court abstract d'une conférence d'avril 1946, Purcell affirme que le taux d'émission spontanée du moment magnétique nucléaire dépend de son environnement. Dans l'hypothèse d'un moment magnétique unique dans une cavité monomode positionné au maximum du mode, il prédit une augmentation du taux d'amortissement d'un facteur proportionnel à Q/V , où V est le volume modal et Q le facteur de qualité du mode. Cet abstract est considéré comme le point de départ de toutes les études portant sur la modification du taux d'amortissement en présence d'un environnement¹.

Modification du temps de vie de fluorescence, 1968-1975 La première vérification expérimentale de l'influence de l'environnement sur le taux d'amortissement d'un émetteur quantique est attribuée à K.H. Drexhage en 1968. L'expérience relatée (Drexhage 1968) est la suivante : une monocouche d'ions d'euporium (Eu^{3+}) est déposée à une distance d d'un miroir d'argent. Le schéma est représenté sur la figure 1 (gauche). Les auteurs mesurent le temps de vie de fluorescence des ions Eu^{3+}

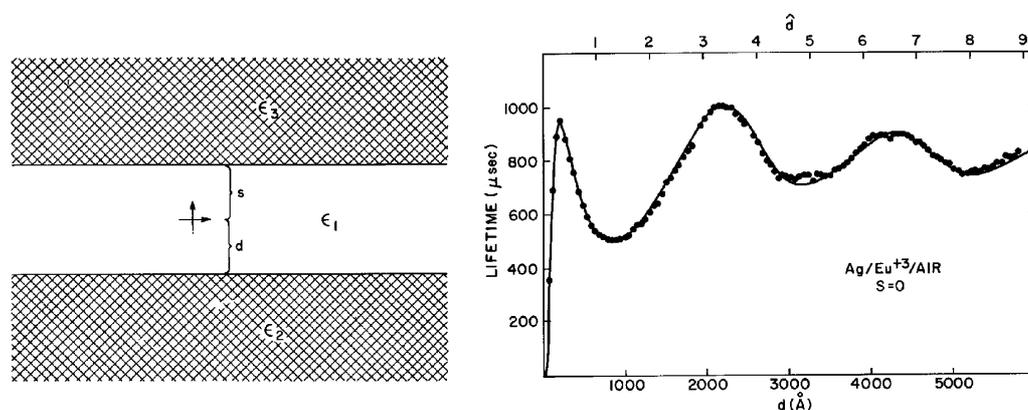


Figure 1 – Schéma de l'expérience initiale de Drexhage (gauche). Résultats expérimentaux de Drexhage (droite, points) et courbe théorique calculée par Chance *et al.* (ligne continue, ajustement avec deux paramètres libres). Images tirées de la référence Chance *et al.* 1978

lorsque d varie (jusqu'à des distances d plus petites que la longueur d'onde d'émission des ions). Le résultat de la mesure est présenté sur la figure 1 (droite). Des

1. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous n'aborderons pas le vaste domaine de l'électrodynamique quantique en cavité (*cavity QED*), qui décrit le couplage entre un émetteur unique (souvent un atome) et un mode de cavité (Haroche et Raimond 2006).

oscillations amorties du temps de vie sont constatées, ainsi qu'une brutale chute du temps de vie lorsque $d \rightarrow 0$. Ce résultat est surprenant, comme le montre la citation de la figure 2, qui constitue le début de la première question posée à Drexhage après la présentation de ses résultats lors d'une conférence en 1967 (du temps où les questions ainsi que les réponses lors des conférences étaient notées et archivées).

H. Kallmann :
 These very interesting experiments show that the radiative lifetime of an excited molecule is not a constant, fixed property of this molecule as one likes to conclude from the fact that it is determined by its wavefunction. Here it is

Figure 2 – Extrait d'une question de H. Kallmann à K.H. Drexhage après la présentation de ses résultats à l'*International Conference on Photochemistry* de septembre 1967 à Munich.

Après la publication des résultats de Drexhage, plusieurs publications tentent d'expliquer théoriquement les résultats expérimentaux (Morawitz 1969, Kuhn 1970, Chance et al. 1974) et s'en approchent. Utilisant un modèle classique du rayonnement d'un dipôle électrique, Chance *et al.* réussissent à expliquer quantitativement l'effet mesuré (Chance et al. 1978).

Le microscope de champ proche optique, 1984 L'optique de champ proche désigne l'étude des ondes non-propagatives (évanescentes) du champ électromagnétique aux fréquences optiques. Son exploitation et sa réalisation expérimentale demandent d'avoir un instrument de mesure sensible aux composantes évanescentes du champ électrique généré par un échantillon. Dieter Pohl est le premier à avoir mesuré des variations latérales de champ électrique plus petites que la longueur d'onde, réalisant ainsi l'idée d'E. Synge presque 60 ans plus tard. La technique fut à l'époque baptisée *stéthoscope optique* (Pohl et al. 1984). Cet outil permet de placer une source lumineuse sub-longueur d'onde en champ proche d'un échantillon.

Une molécule unique comme sonde de champ proche, 2000 En utilisant un microscope à force atomique au bout duquel est placé un cristal de p-terphenyl, les auteurs de Michaelis et al. 2000 ont réussi la première image de champ proche utilisant une molécule fluorescente unique comme sonde active. Ce résultat permet d'envisager des expériences semblables aux systèmes que décrivent les théoriciens, comme le très fréquent exemple de l'*émetteur unique face à un miroir métallique*.

Analogie entre l'émetteur unique et le plasmon de nano-particule, 2005 Près de 40 ans après la première réalisation expérimentale de Drexhage, les auteurs de Buchler et al. 2005 ont publié deux résultats expérimentaux : le premier était une reprise de l'expérience de Drexhage en utilisant une molécule fluorescente unique (plutôt qu'une monocouche de molécules). L'intensité de fluorescence ainsi que le temps de vie de fluorescence de la molécule face au miroir d'argent sont représentés sur la figure 3 (gauche) (courbe (a) pour l'intensité de fluorescence, courbe (b) pour le temps de vie). Ce résultat permet de montrer la faisabilité de ce type de mesures à l'échelle de la molécule unique. L'autre résultat de cet article est présenté sur la

figure 3 (droite) : les auteurs montrent que la largeur de la résonance plasmon d'une nanosphère métallique (courbe (a)), représentée en fonction de la distance à un plan de verre) dépend de l'environnement de la nanosphère, et que son comportement qualitatif suit celui du taux d'amortissement de l'émetteur quantique face à un plan d'argent. Ce résultat souligne le fait que le dipôle de transition d'un émetteur quantique et la résonance dipolaire d'une nanosphère métallique ont des comportements similaires.

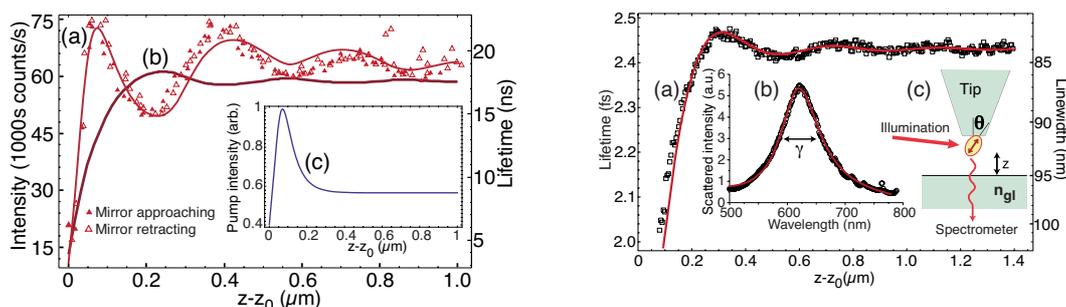


Figure 3 – Intensité et temps de vie de fluorescence d'une molécule unique face à un miroir d'argent (gauche), largeur de la résonance plasmon d'une nanoparticule d'or (80 nm de diamètre) en fonction de la distance à un miroir de verre (droite). Courbes tirées de la référence Buchler et al. 2005.

Nanoantenne optique couplée à un émetteur unique, 2010 Le dernier résultat que nous mettons en avant est la publication en 2010 d'un résultat expérimental prouvant la capacité des techniques actuelles à maîtriser le couplage entre un émetteur fluorescent unique et des nanostructures plasmoniques, en l'occurrence des nanoantennes optiques (du type Yagi-Uda). Les auteurs de la référence Curto et al. 2010

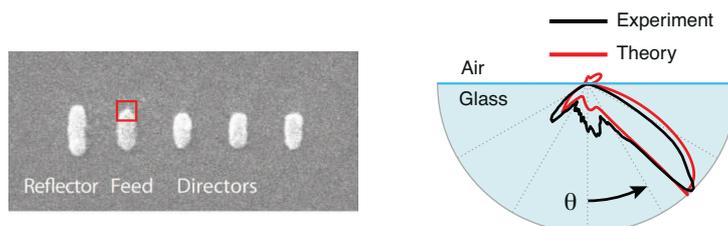


Figure 4 – Image MEB d'une nanoantenne de type Yagi-Uda (gauche), le carré rouge indique la position du quantum dot. Diagramme de rayonnement d'une nanoantenne unique excitée par un quantum dot (droite). Images tirées de la référence Curto et al. 2010

ont démontré que leurs antennes possèdent une émission directionnelle, comme les antennes radios classiques. La plasmonique en général, et le domaine du couplage émetteur/nanoantenne en particulier fait également partie des sujets qui ont motivés les travaux de cette thèse.

Les huit jalons présentés ci-dessus permettent de dessiner les contours du thème général de cette thèse : l'étude de certains aspects de l'interaction de champ proche entre un émetteur

dipolaire (le dipôle de transition d'un émetteur quantique ou le moment dipolaire d'une nanoparticule) et un environnement structuré. Ce travail s'inscrit dans le domaine de la *nano-optique*.

Ce mémoire est construit en trois parties : une introduction à la modification de fluorescence en champ proche de nanostructures dans un premier temps, puis l'étude expérimentale de la densité de modes photoniques à la surface d'échantillons nanostructurés, et enfin deux études sur deux aspects de la réponse optique d'une nanoparticule métallique.

Dans la première partie, nous étudierons théoriquement le cas d'un émetteur dipolaire se trouvant dans un environnement quelconque (diffusant, absorbant, désordonné ou ordonné). Nous rappellerons tout d'abord les liens existant entre le taux d'amortissement de l'émetteur, le tenseur de Green et la densité de modes électromagnétiques locale (LDOS). Nous nous intéresserons ensuite à l'expression du signal de fluorescence, et montrerons en utilisant les équations de Bloch optique comment le signal de fluorescence est affecté par l'environnement de l'émetteur.

Dans une seconde partie, nous présenterons les premiers résultats de mesure des fluctuations spatiales de la LDOS à la surface de films d'or semi-continus. Ces échantillons formés d'amas d'or aléatoires sont connus pour présenter des propriétés de transport optique remarquables : au voisinage du seuil de percolation, une partie des modes optiques est constituée de modes spatialement localisés (Grésillon et al. 1999). Nous étudierons ces propriétés optiques en terme de statistiques de la LDOS, et les relierons à la topologie des amas d'or.

Nous présenterons ensuite le développement d'un instrument de mesure permettant la cartographie de la LDOS d'un échantillon nanostructuré. Le principe est celui de la sonde active fluorescente placée à l'apex d'une pointe de microscope à force atomique (Frimmer et al. 2011). Les premiers résultats d'imagerie de LDOS sur des échantillons test seront commentés.

Enfin, la troisième partie sera l'occasion de discuter deux questions rarement posées en nano-optique. La première est celle de la limite entre la description macroscopique et la description microscopique d'un métal en champ proche d'un émetteur dipolaire. Il n'est pas rare aujourd'hui de réaliser des structures où des émetteurs fluorescents sont positionnés à quelques nanomètres de nanoparticules métalliques (Curto et al. 2010), et la réponse optique du métal est souvent considérée de façon macroscopique. Nous montrerons que la distance critique en dessous de laquelle il est nécessaire de considérer la réponse du métal comme microscopique est de l'ordre du libre parcours moyen des électrons libres du métal, et nous étudierons quantitativement les déviations induites par le régime microscopique.

Notre deuxième interrogation portera sur l'influence de l'environnement sur la section efficace d'absorption d'une nanosphère métallique. La nanosphère est la plus simple des nanoantennes optiques, et il a déjà été démontré que sa résonance plasmon dépend de l'environnement (Buchler et al. 2005, Kalkbrenner et al. 2005). Nous montrerons une

forme généralisée de l'expression de la section efficace d'absorption d'une nanoparticule dans un environnement complexe, et donnerons des ordres de grandeur de sa modification dans un cas simple.

Première partie

Fluorescence, champ proche et plasmons de surface : une introduction

Chapitre 1

Influence de l'environnement sur l'émission spontanée

Table des matières

1.1	Emission d'un dipôle électrique - Modèle classique	4
1.1.1	Dipôle électrique et formalisme de Green	4
1.1.2	Puissance cédée par un dipôle électrique à son environnement .	5
1.1.3	Cas particulier : émission dans le vide	6
1.1.4	Modification de la puissance cédée par un dipôle électrique . .	7
1.2	Emission spontanée - Modèle quantique	7
1.2.1	Système à deux niveaux	7
1.2.2	Emission spontanée dans un environnement	8
1.2.3	Cas particulier : émission spontanée dans le vide	8
1.2.4	Modification du taux d'amortissement	8
1.3	Influence de la LDOS sur l'émission de fluorescence	9
1.3.1	Lien entre les approches classique et quantique	9
1.3.2	Densité d'états électromagnétiques locale	9
1.3.3	Influence de la LDOS sur l'émission dipolaire	10
1.3.4	Déexcitation radiative et non-radiative	12
1.3.5	Rendement quantique apparent	12
1.4	Signal de fluorescence	13
1.4.1	Equations de Bloch optiques	13
1.4.2	Intensité de fluorescence en régime stationnaire	16
1.4.3	Influence de l'environnement sur l'intensité de fluorescence . . .	18
1.5	Conclusion	19

Ce premier chapitre a pour objectif l'introduction des concepts utiles à la description de l'émission dipolaire et de l'émission de fluorescence. Nous étudierons en particulier l'influence de l'environnement sur la dynamique de l'émetteur.

Dans un premier temps nous comparerons la description classique de la puissance émise par un dipôle électrique avec la description quantique du taux d'amortissement d'un système à deux niveaux. Nous retrouverons un résultat connu, à savoir que la modification de la puissance cédée à l'environnement par un dipôle classique est égale à la modification du taux d'amortissement d'un émetteur quantique dans le même environnement. Nous relierons ensuite ces deux grandeurs au tenseur de Green ainsi qu'à la densité d'états électromagnétiques locale.

Dans un deuxième temps nous étudierons le processus d'émission fluorescente sous excitation continue, et calculerons avec les équations de Bloch optiques l'expression en régime permanent de l'intensité de fluorescence d'un émetteur quantique. Enfin, nous discuterons le régime linéaire et le régime saturé, et montrerons que le signal de fluorescence dépend du rendement quantique apparent de l'émetteur ainsi que du facteur d'exaltation local du champ électrique excitateur.

1.1 Emission d'un dipôle électrique - Modèle classique

1.1.1 Dipôle électrique et formalisme de Green

Considérons un dipôle électrique \mathbf{p} placé à la position \mathbf{r}_0 et orienté selon le vecteur unitaire \mathbf{u} ($\mathbf{p} = p\mathbf{u}$). Ce dipôle rayonne de façon monochromatique à la pulsation ω (la longueur d'onde émise est $\lambda = 2\pi c/\omega$, où c est la vitesse de la lumière dans le vide). Son moment dipolaire $p = |\mathbf{p}|$ est de la forme :

$$p(t) = \text{Re} [p(\omega) \exp(-i\omega t)] \quad (1.1)$$

où $p(\omega)$ est l'amplitude complexe du dipôle.

Nous considérons que ce dipôle rayonne dans un environnement quelconque (voir la figure 1.1). Son environnement peut être constitué de matériaux optiquement diffusants, absorbants, qui peuvent être ordonnés ou désordonnés. Cela signifie que l'énergie que cède le dipôle à son environnement peut être diffusée ou bien être absorbée par l'environnement.

Pour toute la suite, nous considérons que l'environnement dans lequel se trouve le dipôle vérifie le théorème de réciprocité (Carminati et al. 1998), ce qui signifie en pratique qu'il n'y a pas de matériau optiquement actif ou de champ magnétique externe.

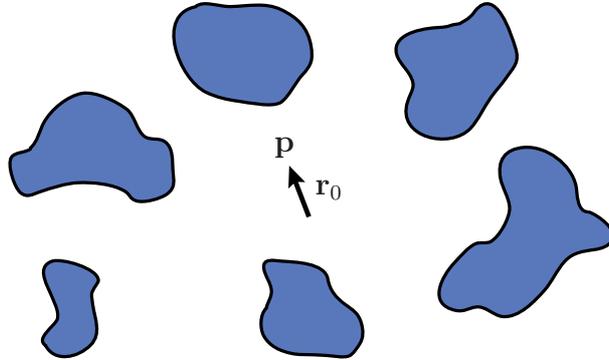


Figure 1.1 – Un dipôle électrique \mathbf{p} est placé (à la position \mathbf{r}_0) dans un environnement quelconque.

Nous allons utiliser le formalisme de la fonction de Green, qui permet de relier un dipôle source au champ électrique qu'il génère en tout point de l'espace en régime monochromatique. Pour des champs vectoriels, la fonction de Green est un tenseur d'ordre 2 défini de la manière suivante : lorsqu'un dipôle \mathbf{p} placé au point \mathbf{r}_0 émet, le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ qu'il génère au point \mathbf{r} de l'espace peut s'écrire en fonction du tenseur de Green $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mu_0 \omega^2 \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{p} \quad (1.2)$$

Le tenseur de Green vérifie l'équation de propagation suivante :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \mathbf{I} \quad (1.3)$$

où \mathbf{I} est la matrice identité et $\epsilon(\mathbf{r}, \omega)$ la constante diélectrique de l'environnement (qui est un tenseur d'ordre 2 dans le cas le plus général de matériaux anisotropes). Pour définir complètement $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$, on lui impose de vérifier la condition d'onde sortante à l'infini, ainsi que les relations de continuité du champ électrique aux interfaces.

Par construction, le tenseur de Green contient toute l'information relative au milieu dans lequel se propage le rayonnement. Son expression analytique (dans l'espace de Fourier) est connue pour des géométries simples (Chen-To 1994).

1.1.2 Puissance cédée par un dipôle électrique à son environnement

Nous allons maintenant exprimer la puissance moyenne P (au sens de la moyenne temporelle sur une durée grande devant $2\pi/\omega$) cédée par le dipôle électrique à son environnement lorsque son moment dipolaire $p = |\mathbf{p}|$ est fixé. De manière générale, P s'écrit

(voir la démonstration en annexe A) :

$$P = \frac{\omega}{2} \text{Im} [\mathbf{p}^* \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)] \quad (1.4)$$

où $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ désigne l'amplitude complexe du champ électrique à la position du dipôle, et \mathbf{p}^* désigne le complexe conjugué de \mathbf{p} .

On utilise alors l'équation 1.2 en $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$:

$$P = \frac{\mu_0 \omega^3}{2} \text{Im} [\mathbf{p}^* \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{p}] \quad (1.5)$$

Comme $\mathbf{p} = p\mathbf{u}$ on peut exprimer la puissance P en fonction du terme $\text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}]$:

$$P = \frac{\mu_0 \omega^3}{2} |\mathbf{p}|^2 \text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}] \quad (1.6)$$

La puissance cédée par un dipôle classique à son environnement dépend donc à la fois de son moment dipolaire $p = |\mathbf{p}|$ et de son environnement au travers du terme $\text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}]$.

1.1.3 Cas particulier : émission dans le vide

Lorsque le dipôle \mathbf{p} se trouve dans le vide, nous pouvons calculer l'expression de la puissance P_0 qu'il émet (toute la puissance est rayonnée, il n'y a pas d'absorption) en utilisant l'expression de la fonction de Green du vide $\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$. L'équation 1.6 permet d'écrire :

$$P_0 = \frac{\mu_0 \omega^3}{2} |\mathbf{p}|^2 \text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}] \quad (1.7)$$

Dans le vide, la fonction de Green connectant les points \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , à la fréquence ω s'écrit :

$$\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \text{VP} \left\{ \left[\mathbf{I} - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} + \frac{ik_0 R - 1}{k_0^2 R^2} (\mathbf{I} - 3\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \right] \frac{\exp(ik_0 R)}{4\pi R} \right\} - \frac{\delta(\mathbf{R})}{3k_0^2} \mathbf{I} \quad (1.8)$$

où nous notons $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{R}$, $\mathbf{n} = \mathbf{R}/|\mathbf{R}|$, $R = |\mathbf{R}|$ et $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda$. VP désigne la valeur principale. La partie réelle de $\mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$ possède une singularité, mais pas sa partie imaginaire. On peut montrer (voir l'annexe B) que la partie imaginaire du tenseur de Green du vide à l'origine ($\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_0$) s'écrit :

$$\text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}] = \frac{k_0}{6\pi} \quad (1.9)$$

En injectant le résultat 1.9 dans l'équation 1.7, on obtient l'expression de la puissance P_0 :

$$P_0 = \frac{\omega^4 |\mathbf{p}|^2}{12\pi \epsilon_0 c^3} \quad (1.10)$$

où ϵ_0 désigne la permittivité électrique du vide. On retrouve l'expression classique de Larmor (Jackson 1999).

1.1.4 Modification de la puissance cédée par un dipôle électrique

Nous pouvons enfin calculer la modification de puissance cédée par le dipôle P/P_0 , qui compare la situation du dipôle dans le vide avec celle du dipôle dans un environnement quelconque représenté par $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$ en divisant l'équation 1.6 par l'équation 1.10 :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{6\pi}{k_0} \text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}] \quad (1.11)$$

Il est important de souligner que la puissance cédée par un dipôle à son environnement n'est pas une valeur intrinsèque au dipôle mais dépend de son environnement, même lorsque le moment dipolaire \mathbf{p} est fixé. C'est un résultat bien connu en théorie des antennes. On décrit en général ce changement comme un changement d'impédance du milieu environnant.

1.2 Emission spontanée - Modèle quantique

Dans cette section, nous allons rappeler comment est décrite l'influence de l'environnement sur l'émission spontanée d'un émetteur quantique représenté par un système à deux niveaux d'énergie.

1.2.1 Système à deux niveaux

Considérons un système quantique à deux niveaux d'énergie dont le moment dipolaire de transition est noté \mathbf{p} . Lorsqu'il est excité, le système peut relaxer par émission spontanée dans son état fondamental. Si le système est dans l'état excité à l'instant $t = 0$, alors la probabilité $p_e(t)$ qu'il soit toujours dans l'état excité au temps quelconque t vaut (Cohen-Tannoudji et al. 1997) :

$$p_e(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.12)$$

Le temps τ est appelé la durée de vie du niveau excité.

On définit le taux d'amortissement du dipôle de transition Γ comme l'inverse de la durée de vie :

$$\boxed{\Gamma = \frac{1}{\tau}} \quad (1.13)$$

Le profil de raie d'émission d'un système quantique à deux niveaux n'est pas parfaitement monochromatique, mais a la forme d'une distribution Lorentzienne. La fréquence centrale ω est telle que $\hbar\omega$ corresponde à l'écart d'énergie entre les deux niveaux du système (où \hbar désigne la constante de Planck réduite). La largeur à mi-hauteur de la raie d'émission est donnée par le taux d'amortissement Γ .

1.2.2 Emission spontanée dans un environnement

Comme dans la section précédente, nous allons supposer que l'émetteur quantique est placé dans un environnement quelconque, à la position \mathbf{r}_0 , et noter \mathbf{u} le vecteur unitaire donnant la direction de son moment dipolaire de transition.

Un calcul perturbatif faisant appel à la règle d'or de Fermi (et donc à la condition de couplage faible entre l'émetteur et le champ électrique) permet de montrer le résultat suivant qui relie le taux d'amortissement Γ au tenseur de Green évalué à la position de l'émetteur (Wylie et Sipe 1984) :

$$\Gamma = \frac{2}{\hbar} \mu_0 \omega^2 |\mathbf{p}|^2 \text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}] \quad (1.14)$$

où $\mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$ désigne le tenseur de Green tel qu'il a été défini précédemment dans le cas classique. Il décrit la réponse électromagnétique de l'environnement. Ce résultat montre que le temps de vie du niveau excité ($\tau = 1/\Gamma$) dépend de l'environnement dans lequel se trouve l'émetteur.

1.2.3 Cas particulier : émission spontanée dans le vide

Lorsque l'émetteur quantique est dans le vide, on note Γ_0 son taux d'amortissement et τ_0 son temps de vie. Si on applique l'équation 1.14 au cas du vide, on obtient :

$$\Gamma_0 = \frac{2}{\hbar} \mu_0 \omega^2 |\mathbf{p}|^2 \text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}] \quad (1.15)$$

où on a noté $\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$ le tenseur de Green du vide à la position de l'émetteur et à la fréquence d'émission ω . L'expression de $\text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}]$ est donnée par l'équation 1.9, ce qui permet d'exprimer le taux d'amortissement d'un émetteur quantique à deux niveaux lorsqu'il se trouve dans le vide :

$$\Gamma_0 = \frac{\omega^3 |\mathbf{p}|^2}{3\pi \hbar \epsilon_0 c^3} \quad (1.16)$$

On retrouve l'expression du taux d'amortissement en espace libre (coefficient d'Einstein d'émission spontanée) d'un système à deux niveaux (Loudon 2000).

1.2.4 Modification du taux d'amortissement

Nous pouvons maintenant calculer la modification du taux d'amortissement Γ/Γ_0 induite par l'environnement par rapport au taux d'amortissement dans le vide. Pour cela, on divise l'équation 1.14 par l'équation 1.16 pour obtenir :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{6\pi}{k_0} \text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}] \quad (1.17)$$

Nous discutons ce résultat dans la section suivante, et en particulier son lien avec le calcul classique de P/P_0 .

1.3 Influence de la LDOS sur l'émission de fluorescence

1.3.1 Lien entre les approches classique et quantique

En comparant les équations 1.11 et 1.17, nous retrouvons le fait que la *modification* P/P_0 de la puissance cédée par un dipôle classique est égale à la *modification* Γ/Γ_0 du taux d'amortissement d'un émetteur quantique :

$$\boxed{\frac{P}{P_0} = \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{6\pi}{k_0} \text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}]} \quad (1.18)$$

Ce résultat fondamental permet d'utiliser un modèle classique pour prédire la modification du taux d'amortissement (et donc du temps de vie) d'un émetteur quantique (Chance et al. 1978). Cette modification est entièrement déterminée par la partie imaginaire du tenseur de Green évaluée à la position du dipôle.

Remarques :

- La modification du taux d'amortissement n'est pas le seul effet dû à l'environnement. La fréquence d'émission du dipôle est également décalée lorsque le dipôle émet dans un environnement (par rapport à la fréquence d'émission dans le vide). Le modèle classique ne permet pas de prédire correctement la modification de la fréquence d'émission, car certains effets purement quantiques interviennent (comme le décalage de Lamb).
- Il est possible d'exprimer la relation 1.18 en séparant le tenseur de Green $\mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$ en deux parties : une partie décrivant la propagation dans le vide $\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$ et une partie décrivant l'environnement via le tenseur $\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) = \mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) - \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$. Cela permet de réécrire l'équation 1.18 sous la forme :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{6\pi}{k_0} \text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}] + \frac{6\pi}{k_0} \text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}] \quad (1.19)$$

Comme $\text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}] = k_0/(6\pi)$ on obtient la relation suivante :

$$\boxed{\frac{P}{P_0} = \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = 1 + \frac{6\pi}{k_0} \text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}]} \quad (1.20)$$

1.3.2 Densité d'états électromagnétiques locale

L'équation 1.18 (ou de manière équivalente l'équation 1.20) permet de calculer le taux d'amortissement normalisé d'un émetteur dipolaire grâce à la connaissance de la partie imaginaire de la fonction de Green du milieu évaluée à la position de la source.

Outre l'utilisation de la fonction de Green, il est possible d'exprimer le taux d'amortissement normalisé d'un dipôle à partir d'une autre grandeur fondamentale : la densité

d'états électromagnétiques locale (LDOS, *Local Density of Optical States*). Puisque le taux d'amortissement dépend de la direction du dipôle de transition, on introduit la LDOS partielle $\rho_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}_0, \omega)$ qui mesure le nombre de canaux de désexcitation disponibles à la position \mathbf{r}_0 , à la fréquence d'émission ω , et pour un dipôle orienté selon la direction \mathbf{u} . La LDOS est dite *partielle* lorsqu'elle correspond à une orientation donnée, et *totale* lorsqu'elle est sommée sur toutes les orientations possibles du dipôle.

Nous choisissons ici de définir la LDOS partielle à partir de la partie imaginaire du tenseur de Green prise à la position de la particule. Nous posons pour la suite :

$$\rho_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}_0, \omega) = \frac{2\omega}{\pi c^2} \text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}] \quad (1.21)$$

Remarque : on peut montrer que cette expression correspond bien à la notion intuitive de LDOS partielle. Pour cela, on décompose le tenseur de Green sur une base de modes normaux $\mathbf{e}_n(\mathbf{r}, \omega)$. Cette décomposition introduite dans l'équation 1.21 permet de réécrire la LDOS partielle $\rho_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}_0, \omega)$ sous la forme (Novotny et Hecht 2006) :

$$\rho_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}_0, \omega) = \sum_n |\mathbf{e}_n(\mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{u}|^2 \delta(\omega - \omega_n) \quad (1.22)$$

Cette expression permet d'interpréter la LDOS partielle comme la grandeur qui compte le nombre de modes dans un intervalle de fréquence $[\omega, \omega + d\omega]$, pondéré par la contribution de chaque mode $|\mathbf{e}_n(\mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{u}|^2$ au point \mathbf{r}_0 .

Nous définissons également la LDOS totale $\rho(\mathbf{r}_0, \omega)$ (appelée dans la suite simplement LDOS) qui est égale à la somme de $\rho_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}_0, \omega)$ sur les orientations du dipôles de transition :

$$\rho(\mathbf{r}_0, \omega) = \frac{2\omega}{\pi c^2} \text{Tr} \{ \text{Im} [\mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)] \} \quad (1.23)$$

où Tr désigne la trace du tenseur.

Lorsque l'émetteur est dans le vide, on peut calculer la LDOS en utilisant l'expression du tenseur de Green du vide \mathbf{G}_0 . La LDOS du vide $\rho_0(\omega)$ est indépendante de la position, et s'écrit :

$$\rho_0(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (1.24)$$

On retrouve l'expression de la densité d'états (DOS) du vide, qui compte le nombre de modes du champ électromagnétique entre ω et $\omega + d\omega$ par unité de volume.

1.3.3 Influence de la LDOS sur l'émission dipolaire

La définition de $\rho_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}_0, \omega)$ (équation 1.21) permet de réécrire l'équation 1.18 en fonction du rapport entre la LDOS partielle du milieu dans lequel se trouve l'émetteur et celle du vide :

$$\boxed{\frac{P}{P_0} = \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{6\pi}{k_0} \text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{u}] = 3 \frac{\rho_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}_0, \omega)}{\rho_0(\omega)}} \quad (1.25)$$

Cette expression est le résultat principal de ce chapitre.

La première égalité $P/P_0 = \Gamma/\Gamma_0$ affirme que la modification de la puissance cédée par un dipôle classique à son environnement est égale à la modification du taux d'amortissement d'un émetteur quantique. En pratique, cela signifie que pour obtenir Γ/Γ_0 , les calculs évaluent P/P_0 (les calculs sont alors menés avec des dipôles classiques).

La troisième égalité met en avant le rôle fondamental de la LDOS dans les problèmes de nano-optique, ce qui permet d'imaginer deux types de mesures différents : dans une première expérience, il est possible de mesurer la LDOS en utilisant un émetteur fluorescent comme sonde d'un milieu inconnu. La modification de son temps de vie de fluorescence donne alors la modification de la LDOS et peut permettre de réaliser un instrument sensible au contraste de LDOS.

Dans un deuxième type d'expérience, il est possible de contrôler le taux d'amortissement d'un émetteur fluorescent en le plaçant dans un milieu dont la LDOS est contrôlée. La désexcitation peut être inhibée (par exemple dans un cristal photonique dont la *gap* contient la fréquence d'émission du dipôle) ou bien au contraire exaltée (à proximité d'un métal par exemple).

Remarques :

- La LDOS est une quantité scalaire qui ne dépend pas de l'émetteur considéré (la LDOS partielle dépend uniquement de l'orientation du dipôle).
- Γ/Γ_0 est le facteur de Purcell F_P sous sa forme la plus générale. Dans le cas particulier d'un émetteur positionné dans une cavité monomode et placé au maximum (ventre) du mode, on peut montrer qu'on retrouve à partir de 1.25 l'expression originale de Purcell (Purcell 1946) :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{3}{4\pi^2} \lambda^3 \frac{Q}{V} \quad (1.26)$$

où Q est le facteur de qualité du mode considéré, et V son volume modal. Notons au passage que le fait que Q/V soit à un facteur près égal à la LDOS montre que les grandeurs Q et V ne sont pas a priori indépendantes.

- Le calcul de Γ/Γ_0 dans des géométries simples peut être mené de façon analytique. Par exemple lorsque l'environnement du dipôle est constitué d'une interface plane (Chance et al. 1978), d'une sphère (Chew 1987), ou d'une nanoparticule dipolaire (Carminati et al. 2006). Dans des situations plus complexes, le calcul peut être fait numériquement. Cela revient en pratique à résoudre un problème de rayonnement classique (rayonnement d'une antenne dipolaire en environnement structuré).

1.3.4 Désexcitation radiative et non-radiative

Du point de vue classique, la puissance P cédée à l'environnement par un dipôle rayonnant peut être séparée en deux contributions : la puissance diffusée par l'environnement et rayonnée en champ lointain P^R et la puissance absorbée P^{NR} :

$$P = P^R + P^{NR} \quad (1.27)$$

Par analogie avec le cas classique (équations 1.25 et 1.27), nous décomposons le taux d'amortissement total Γ d'un émetteur quantique de la manière suivante :

$$\boxed{\Gamma = \Gamma^R + \Gamma^{NR}} \quad (1.28)$$

Les taux d'amortissement radiatif et non-radiatif Γ^R et Γ^{NR} sont définis à partir de P^R et P^{NR} par les relations :

$$\frac{\Gamma^R}{\Gamma_0} = \frac{P^R}{P_0} \quad (1.29)$$

$$\frac{\Gamma^{NR}}{\Gamma_0} = \frac{P^{NR}}{P_0} \quad (1.30)$$

Γ^R désigne la désexcitation radiative correspondant à un photon détectable en champ lointain de la source et de son environnement. Γ^{NR} désigne la désexcitation par couplage direct à des processus dissipatifs dans la matière. Si la réponse optique de l'environnement est décrite par une constante diélectrique $\epsilon(\omega)$, alors le taux d'amortissement non-radiatif Γ^{NR} dépend entre autres de $\text{Im}[\epsilon(\omega)]$.

S'il est possible de séparer physiquement les contributions diffusée et absorbée, il faut noter que la partie imaginaire du tenseur de Green comme la LDOS ne donnent que la modification du taux d'amortissement total.

1.3.5 Rendement quantique apparent

Afin de caractériser la probabilité qu'un photon soit émis en champ lointain lorsqu'un émetteur quantique se désexcite, on définit le *rendement quantique apparent* η :

$$\eta = \frac{\Gamma^R}{\Gamma} = \frac{\Gamma^R}{\Gamma^R + \Gamma^{NR}} \quad (1.31)$$

Ce rendement quantique est appelé *apparent* car on l'oppose au rendement quantique *intrinsèque* d'un émetteur, qui désigne la probabilité qu'un émetteur excité se désexcite de manière radiative dans le vide. Pour l'instant nous avons considéré de manière implicite que le rendement quantique intrinsèque de l'émetteur valait 1 (il n'y a pas de désexcitation non-radiative interne à l'émetteur). Dans le cas où un processus dissipatif interne à l'émetteur quantique existe et est caractérisé par un taux d'amortissement Γ_{int}^{NR} , le rendement quantique apparent s'écrit :

$$\eta = \frac{\Gamma^R}{\Gamma^R + \Gamma^{NR} + \Gamma_{\text{int}}^{NR}} \quad (1.32)$$

Contrairement au taux d'amortissement total, le rendement quantique apparent n'est pas une grandeur facile à mesurer à l'échelle d'un émetteur unique (Wenger et al. 2008).

1.4 Signal de fluorescence

Après avoir discuté du taux d'amortissement Γ d'un émetteur quantique, nous allons maintenant calculer le signal de fluorescence I_{fluo} sous excitation stationnaire. Ces deux grandeurs peuvent être mesurées, la première par la mesure du temps de vie de fluorescence, et la seconde par une mesure de l'intensité de fluorescence.

Nous allons calculer le signal de fluorescence avec l'approche des équations de Bloch optiques. Nous écrirons la forme du signal dans le cas général, puis nous traiterons les cas des régimes linéaire et saturé.

Nous allons modéliser l'émetteur par un système quantique à 3 niveaux d'énergie. Ce choix d'un système à 3 niveaux est dicté par la volonté de modéliser le plus simplement possible un système moléculaire réel pour lequel la fréquence d'émission est différente de la fréquence d'absorption.

1.4.1 Equations de Bloch optiques

Système étudié et matrice densité

L'émetteur quantique étudié est représenté sur la figure 1.2. Il est constitué de 3 niveaux énergétiques (plus proche de la réalité des émetteurs que le simple système à deux niveaux). Le niveau 1 représente le niveau fondamental électronique, les niveaux 2 et 3 sont deux niveaux vibrationnels du niveau électronique excité. Le système est éclairé par un rayonnement monochromatique à la pulsation ω quasi-résonant avec la transition $1 \rightarrow 2$. On note \mathbf{r}_0 la position de l'émetteur, qui est supposé inclus dans un environnement quelconque.

Les transitions considérées et leurs taux respectifs sont :

- $2 \rightarrow 3$ K désigne le taux de désexcitation non-radiative lorsque le système passe de l'état 2 à l'état 3.
- $3 \rightarrow 1$ Γ^{NR} correspond à la désexcitation non-radiative due à l'environnement de l'émetteur (absorption), Γ^R correspond à la désexcitation radiative responsable de l'émission de fluorescence. Γ_{int}^{NR} est le taux de désexcitation interne non-radiative (responsable de la diminution du rendement quantique intrinsèque de l'émetteur).

Afin de décrire la dynamique de l'émetteur couplé à l'environnement, nous utilisons le formalisme de la matrice densité $\rho(t)$. Si l'état quantique du système est décrit par la fonction d'onde $\psi(t)$ décomposée comme suit sur les états stationnaires $|1\rangle$, $|2\rangle$ et $|3\rangle$:

$$\psi(t) = c_1(t) |1\rangle + c_2(t) |2\rangle + c_3(t) |3\rangle$$

alors la matrice densité s'écrit :

$$\rho = \begin{pmatrix} |c_1|^2 & c_1 c_2^* & c_1 c_3^* \\ c_1^* c_2 & |c_2|^2 & c_2 c_3^* \\ c_1^* c_3 & c_2^* c_3 & |c_3|^2 \end{pmatrix}$$

Les trois composantes de la première diagonale sont les *populations* des trois niveaux,

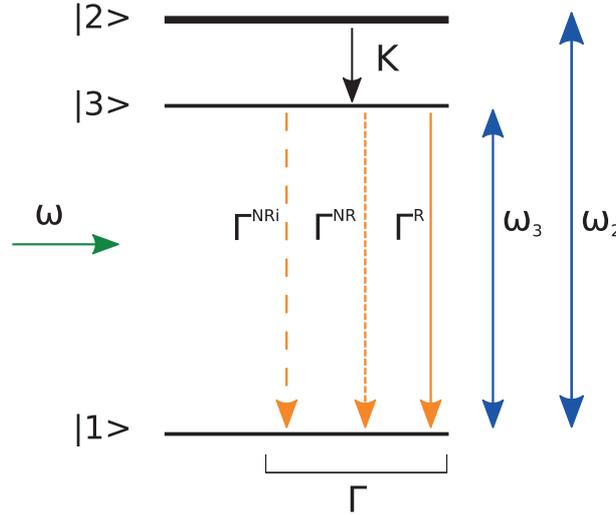


Figure 1.2 – Schéma énergétique du système

les autres composantes sont les *cohérences*. L'évolution de $\rho(t)$ est régie par l'équation suivante (Cohen-Tannoudji et al. 1996) :

$$\boxed{\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho] + \frac{d\rho}{dt}_{relaxation}} \quad (1.33)$$

où H est le hamiltonien total du système (comprenant l'interaction avec le champ électrique externe) et $\frac{d\rho}{dt}_{relaxation}$ décrit les effets de relaxation indépendants du couplage au champ excitateur (couplage non-radiatif à l'environnement, émission spontanée).

Evolution sans champ extérieur

En l'absence de champ excitateur, l'émission spontanée, le couplage non-radiatif à l'environnement et les relaxations internes peuvent modifier les populations selon les taux suivants :

- Le niveau 1 voit sa population modifiée par le terme $\Gamma \rho_{33}$
- Le niveau 2 voit sa population modifiée par le terme $-K \rho_{22}$
- Le niveau 3 voit sa population modifiée par les termes $K \rho_{22}$ et $-\Gamma \rho_{33}$

On a noté ici $\Gamma = \Gamma^R + \Gamma^{NR} + \Gamma_{int}^{NR}$.

Les cohérences des transitions $2 \rightarrow 3$ et $3 \rightarrow 1$ sont considérées nulles car ces transitions ne sont pas résonantes avec le champ excitateur. Les cohérences de la transition $1 \rightarrow 2$

relaxent avec les taux suivants (pour une démonstration, voir Cohen-Tannoudji et al. 1996, section IV.C.2) :

$$\dot{\rho}_{12} = \frac{-K}{2} \rho_{12} \quad (1.34)$$

$$\dot{\rho}_{21} = \frac{-K}{2} \rho_{21} \quad (1.35)$$

Hamiltonien du système couplé au champ excitateur

Le hamiltonien H du système peut se décomposer en deux termes : un terme décrivant le système isolé (sans champ excitateur) et un terme de couplage au champ :

$$H = H_0 + H_{\text{couplage}}$$

Le hamiltonien du système isolé s'écrit sous forme matricielle :

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 \end{pmatrix}$$

où E_1 , E_2 et E_3 sont les énergies associées aux états stationnaires $|1\rangle$, $|2\rangle$ et $|3\rangle$ du système. Le champ externe appliqué au système couple les niveaux 1 et 2. La matrice représentant le couplage sera donc nulle pour toutes les composantes autres que 12 et 21. Le hamiltonien d'interaction s'écrit, dans l'approximation dipolaire électrique :

$$H_{\text{couplage}} = \begin{pmatrix} 0 & \hbar\Omega \cos(\omega t) & 0 \\ \hbar\Omega \cos(\omega t) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

avec $\Omega = \frac{-\mathbf{D}_{12} \cdot \mathbf{E}_0}{\hbar}$ la fréquence de Rabi, \mathbf{E}_0 est l'amplitude du champ électrique excitateur à la position \mathbf{r}_0 et \mathbf{D}_{12} le moment dipolaire de transition entre les niveaux 1 et 2.

Equations de Bloch optiques

En partant de l'équation d'évolution de la matrice densité (équation 1.33), on peut montrer que les populations ρ_{33} et ρ_{22} ainsi que les cohérences ρ_{12} et ρ_{21} voient leurs évolutions régies par les 4 équations suivantes, dites équations de Bloch optiques du système (voir l'annexe C pour une démonstration) :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{33} &= K\rho_{22} - \Gamma\rho_{33} \\ \dot{\rho}_{22} &= -K\rho_{22} + \frac{i\Omega}{2}(\rho_{21} - \rho_{12}) \\ \dot{\rho}_{12} &= \left[i\delta - \frac{K}{2} \right] \rho_{12} - \frac{i\Omega}{2}(2\rho_{22} + \rho_{33} - 1) \\ \dot{\rho}_{21} &= -\left[i\delta + \frac{K}{2} \right] \rho_{21} + \frac{i\Omega}{2}(2\rho_{22} + \rho_{33} - 1) \end{aligned} \quad (1.36)$$

où nous avons noté $\delta = \omega_2 - \omega$ le désaccord entre la fréquence ω_2 de la transition $1 \rightarrow 2$ et la fréquence ω du laser d'excitation.

1.4.2 Intensité de fluorescence en régime stationnaire

Nous allons chercher la solution stationnaire des équations de Bloch optiques afin de déterminer la forme de ρ_{33} en régime permanent. En écrivant $\dot{\rho}_{ij} = 0$ il est possible d'exprimer ρ_{33} :

$$\rho_{33} = \left[1 + \frac{2\Gamma}{K} \left(1 + \frac{2}{\Omega^2} \left\{ \delta^2 + \frac{K^2}{4} \right\} \right) \right]^{-1} \quad (1.37)$$

Le signal de fluorescence stationnaire, correspondant à la puissance détectée en champ lointain, est défini par :

$$I_{fluo} = \hbar\omega_3 \Gamma^R \rho_{33} \quad (1.38)$$

Il s'écrit donc :

$$I_{fluo} = \frac{\hbar\omega_3 \Gamma^R}{1 + \frac{2\Gamma}{K} \left(1 + \frac{2}{\Omega^2} \left\{ \delta^2 + \frac{K^2}{4} \right\} \right)} \quad (1.39)$$

Nous allons maintenant nous placer à résonance ($\delta = \omega_2 - \omega = 0$) pour étudier les régimes saturés et linéaires.

L'intensité de fluorescence stationnaire s'écrit alors :

$$I_{fluo} = \frac{\hbar\omega_3 \Gamma^R}{1 + \frac{2\Gamma}{K} \left(1 + \frac{K^2}{2\Omega^2} \right)} \quad (1.40)$$

Introduisons à présent la *fréquence de Rabi de saturation*, notée Ω_s , définie ainsi :

$$\Omega_s = \left[\frac{\Gamma K^2}{2\Gamma + K} \right]^{1/2} \quad (1.41)$$

Le signal de fluorescence s'écrit alors :

$$I_{fluo} = \hbar\omega_3 \Gamma^R \frac{K}{K + 2\Gamma} \frac{1}{1 + \frac{\Omega_s^2}{\Omega^2}} \quad (1.42)$$

Enfin, nous allons considérer que $K \gg \Gamma$. De façon générale, K est plus grand que tout autre taux de relaxation du système (dans les systèmes réels, K est de l'ordre de 10^{12} s^{-1} tandis que Γ est de l'ordre de 10^8 s^{-1}). Comme $K \gg \Gamma$, on simplifie donc l'expression de l'intensité de fluorescence en régime permanent :

$$\boxed{I_{fluo} = \hbar\omega_3 \Gamma^R \frac{1}{1 + \frac{\Omega_s^2}{\Omega^2}}} \quad (1.43)$$

L'expression 1.43 fait apparaître un régime linéaire (par rapport à l'intensité excitatrice) lorsque $\Omega \ll \Omega_s$, et un phénomène de saturation du signal de fluorescence lorsque $\Omega \gg \Omega_s$.

Régime saturé

Si nous traçons l'intensité de fluorescence I_{fluo} en fonction de la fréquence de Rabi au carré (donc en fonction de l'intensité du champ incident, à une constante près), il est clair que le signal de fluorescence subit une saturation lorsque $\Omega \gg \Omega_s$ (figure 1.3). Lors de

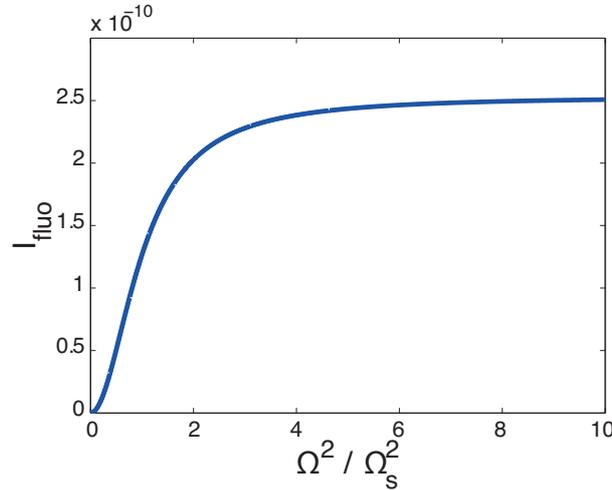


Figure 1.3 – Mise en évidence du phénomène de saturation ($\Gamma^R = 10^9 \text{ s}^{-1}$, et $\omega_3 = 2.4 \cdot 10^{15} \text{ rad.s}^{-1}$)

la saturation, l'intensité de fluorescence en régime permanent peut finalement s'écrire (en vertu de 1.42) :

$$\boxed{I_{sat} = \hbar\omega_3\Gamma^R} \quad (1.44)$$

En régime saturé, l'intensité de fluorescence est directement proportionnelle au taux d'amortissement radiatif Γ^R . En effet à saturation, on peut considérer que le système est toujours dans son état excité ($\rho_{33} = 1$). En conséquence, l'intensité émise en champ lointain ne dépend que du nombre de canaux radiatifs disponibles.

Régime linéaire

A l'inverse du cas saturé, il est possible de considérer l'excitation du système à une fréquence de Rabi très petite devant la fréquence de saturation :

$$\Omega \ll \Omega_s$$

Dans ce cas, l'intensité de fluorescence peut se réécrire :

$$I_{lineaire} = \hbar\omega_3\Gamma^R \frac{\Omega^2}{\Omega_s^2}$$

Le signal est alors directement proportionnel au carré de la fréquence de Rabi, et s'écrit plus précisément :

$$\boxed{I_{lineaire} = \hbar\omega_3\eta \frac{\Omega^2}{K}} \quad (1.45)$$

Cette expression fait naturellement apparaître le rendement quantique apparent du système η :

$$\eta = \frac{\Gamma^R}{\Gamma} = \frac{\Gamma^R}{\Gamma^R + \Gamma^{NR} + \Gamma_{\text{int}}^{NR}} \quad (1.46)$$

Ce régime de fluorescence linéaire est celui qui est le plus fréquemment utilisé en imagerie. On préfère souvent exprimer l'intensité de fluorescence en régime linéaire en fonction de la section efficace d'absorption de l'émetteur σ_a et de l'intensité incidente I_e moyennant l'équivalence $\Omega^2/K = \sigma_a I_e$. L'intensité de fluorescence s'écrit alors :

$$I_{\text{linéaire}} = \hbar\omega_3 \eta \sigma_a I_e \quad (1.47)$$

1.4.3 Influence de l'environnement sur l'intensité de fluorescence

En régime linéaire, l'intensité de fluorescence (donnée par l'équation 1.45) est composée de trois termes :

- Le terme $\hbar\omega_3$ décrit l'énergie d'un photon émis lors de la désexcitation du niveau 3 au niveau 1.
- η désigne le rendement quantique apparent (la fraction d'énergie fournie à l'émetteur qui est effectivement rayonnée).
- Ω^2/K est proportionnel à l'intensité du champ exciteur à la position de l'émetteur $|\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)|^2$.

Dans le cas d'un émetteur se trouvant dans un environnement, et d'un système émetteur/environnement éclairé par un champ électrique incident \mathbf{E}_i , le champ local $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ peut être différent du champ incident. On appelle κ le rapport d'amplitude entre le champ incident et le champ local :

$$\kappa = \frac{|\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)|}{|\mathbf{E}_i|} \quad (1.48)$$

κ est également appelé *facteur d'exaltation* du champ électrique. Comme la fréquence de Rabi est proportionnelle à $|\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)| = \kappa|\mathbf{E}_i|$, nous pouvons noter que l'intensité de fluorescence est directement proportionnelle au produit $\eta\kappa^2$:

$$\boxed{I_{\text{fluor}} \propto \eta\kappa^2} \quad (1.49)$$

La relation 1.49 est d'une importance fondamentale dans l'étude de la modification du signal de fluorescence d'un émetteur au voisinage d'un environnement diffusant ou absorbant. Dans le domaine spécifique des nanoantennes optiques par exemple, l'objectif est d'utiliser des résonances de nanoparticules métalliques afin d'obtenir de grandes valeurs de κ tout en conservant un rendement quantique apparent élevé.

On parle de *quenching* de fluorescence lorsque $\eta\kappa^2 \ll 1$. Cela correspond à une diminution de l'intensité de fluorescence détectée en champ lointain. A l'inverse, lorsque $\eta\kappa^2 \gg 1$ on parle d'amplification (ou d'exaltation) du signal de fluorescence.

1.5 Conclusion

Ce premier chapitre nous a permis d'introduire les concepts fondamentaux qui nous servent dans les chapitres suivants. Nous avons montré comment décrire l'influence d'un environnement quelconque sur la dynamique d'émission d'un émetteur dipolaire (classique ou quantique).

Les deux résultats principaux de ce chapitre sont les équations 1.25 et 1.49. La première affirme que la modification de la puissance cédée par un dipôle classique à son environnement est égale à la modification du taux d'amortissement Γ/Γ_0 d'un émetteur quantique placé au même endroit, et que ces deux grandeurs sont reliées au tenseur de Green du système ainsi qu'à la densité d'états électromagnétiques locale. Il est donc possible d'une part de mesurer les variations de la LDOS d'un environnement donné en mesurant la variation du taux d'amortissement d'un émetteur placé dans cet environnement. D'autre part, la relation 1.25 permet également de contrôler la dynamique d'émission d'un émetteur grâce à la connaissance de la LDOS de l'environnement.

L'équation 1.49 permet de déterminer l'influence de l'environnement sur le signal de fluorescence d'un émetteur de manière quantitative. L'amplification de champ locale κ permet d'augmenter le signal de fluorescence si l'environnement est bien choisi, tandis que le rendement quantique apparent η décrit la fraction d'énergie fournie à l'émetteur qui sera effectivement rayonnée et détectable. Les paramètres η et κ n'étant *a priori* pas indépendants, leur prise en compte simultanée est nécessaire afin d'optimiser l'émission de fluorescence.

Dans les chapitres suivants nous verrons des exemples de l'utilisation des équations 1.25 et 1.49 dans le domaine de la nano-optique. En particulier, nous allons nous intéresser à des systèmes qui modifient fortement la LDOS, ce qui requiert de placer l'émetteur en champ proche de son environnement.

Chapitre 2

Introduction au champ proche optique et aux plasmons

Table des matières

2.1 Ondes propagatives et ondes évanescentes	22
2.1.1 Fréquences spatiales	22
2.1.2 Spectre angulaire d'une onde monochromatique	23
2.1.3 Diffraction par un objet circulaire	25
2.2 Résolution optique et champ proche	27
2.2.1 Pouvoir séparateur et résolution	27
2.2.2 Résolution sub-longueur d'onde	27
2.2.3 Dipôle rayonnant et champ proche	28
2.3 Sondes locales à balayage	29
2.3.1 Microscopie à force atomique	30
2.3.2 Microscopie optique de champ proche	31
2.4 Plasmons de surface	32
2.4.1 Fréquence plasma	32
2.4.2 Plasmon de nanoparticule	33
2.4.3 Plasmon de surface	34
2.5 Conclusion	34

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les modifications de la LDOS peuvent être mesurées grâce au taux d’amortissement d’un dipôle. Dès les premières mesures de modifications du temps de vie de fluorescence d’émetteurs au voisinage d’un environnement modifiant la LDOS (Drexhage 1968), les expérimentateurs ont remarqué que les modifications les plus importantes avaient lieu pour des distances émetteur-environnement inférieure à la longueur d’onde d’émission. Cette zone s’appelle la zone de champ proche optique, et nous allons nous attacher à la décrire dans ce chapitre. Les concepts introduits dans ce chapitre seront utilisés tout au long du présent mémoire.

Le champ proche optique est une notion reliée au concept d’ondes évanescentes, qui sont des ondes non propagatives. Nous allons définir les ondes évanescentes grâce à la représentation du spectre angulaire du champ électrique, puis nous montrerons le lien entre les ondes évanescentes et la résolution optique. Ensuite, nous présenterons une des manières les plus utilisées pour dépasser la limite de résolution : le microscope de champ proche. Enfin, nous introduirons le concept de plasmon, d’abord dans les volumes et les nanoparticules, avant de décrire brièvement les plasmons de surface, qui sont un exemple d’ondes évanescentes attirant un grand intérêt de recherche actuellement.

2.1 Ondes propagatives et ondes évanescentes

Cette section ainsi que la section suivante s’inspirent des références Greffet et Carminati 1997 et Courjon et Bainier 2001 (premier chapitre).

2.1.1 Fréquences spatiales

Les fréquences spatiales sont les analogues des fréquences temporelles d’un signal pour le domaine spatial. Tout signal spatial (grandeur qui dépend de la position) peut être exprimé en fonction de ses fréquences spatiales grâce à une opération de transformée de Fourier. Les hautes fréquences spatiales correspondent aux détails de petites taille d’une image (dans le cas bi-dimensionnel), tandis que les basses fréquences spatiales correspondent aux grandes périodes spatiales de l’image. La figure 2.1 illustre ce concept. L’image 2.1a représente Joseph Fourier (1768-1830) sur une gravure de Julien Léopold Boilly. Après une opération de transformée de Fourier, les composantes fréquentielles de l’image a) sont visibles sur la figure 2.1b. Le centre de l’image correspond à la fréquence spatiale nulle (période infinie).

Nous effectuons alors une opération de filtrage dans l'espace des fréquences spatiales : toutes les composantes de Fourier correspondant à des fréquences supérieures à une certaine limite sont prises égales à zéro. Cela est matérialisé par un disque dans lequel les (basses) fréquences spatiales sont conservées, tandis que les fréquences spatiales supérieures sont supprimées. Enfin, nous effectuons une transformée de Fourier inverse, et obtenons l'image 2.1d. Nous constatons que l'image d) est plus floue que l'image a), et que certains détails de petite taille ne sont plus visibles.

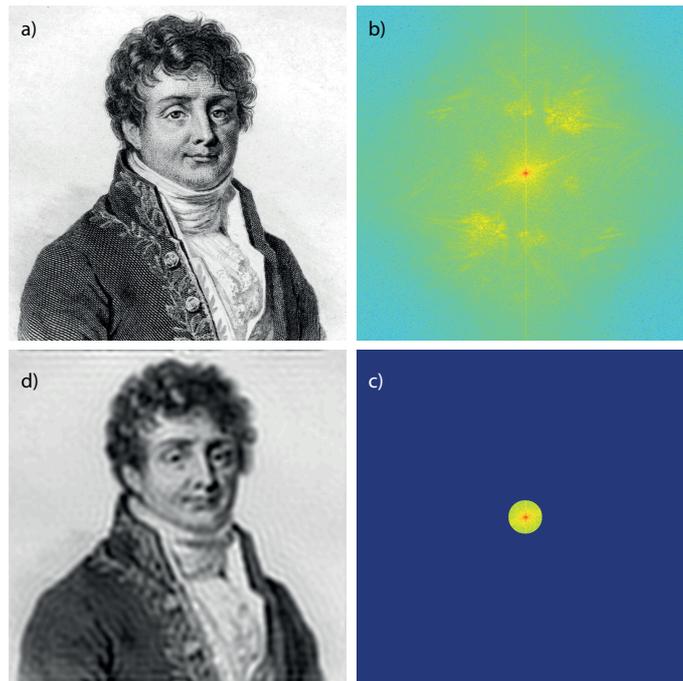


Figure 2.1 – Illustration du filtrage des fréquences spatiales d'une image. a) Image de Joseph Fourier originale. b) Transformée de Fourier de a) (valeur absolue en échelle logarithmique). c) Filtre passe-bas appliqué aux fréquences spatiales de b). d) Transformée de Fourier inverse de c) qui permet de retrouver a) sans les hautes fréquences spatiales.

Cet exemple permet de comprendre que tout signal spatial (au sens d'une grandeur qui dépend de la position) peut être décomposé en ses fréquences spatiales, et que l'opération de filtrage passe-bas avec une fréquence de coupure k a pour conséquence la perte des détails de taille inférieure à $2\pi/k$. Nous allons voir dans la suite une application directe de ce concept à la propagation d'un rayonnement électromagnétique.

2.1.2 Spectre angulaire d'une onde monochromatique

Considérons une onde monochromatique de fréquence ω se propageant dans le vide. On choisit une direction arbitraire définie par le vecteur unitaire $\hat{\mathbf{z}}$ (dans le cas particulier de la propagation d'un faisceau, $\hat{\mathbf{z}}$ est la direction de propagation). On note $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$, où c est la vitesse de la lumière dans le vide et λ la longueur d'onde. Nous faisons l'hypothèse que l'amplitude complexe du champ électrique $\mathbf{E}(x, y, z = 0)$ est connue dans le plan

$z = 0$. Nous faisons également l'hypothèse que la propagation se fait dans le sens des z positifs. L'amplitude complexe du champ électrique $\mathbf{E}(x, y, z)$ est alors régie par l'équation d'Helmoltz :

$$(\nabla^2 + k^2)\mathbf{E} = 0 \quad (2.1)$$

Nous nous plaçons dans un plan $z > 0$ arbitraire. Il est alors possible d'exprimer la transformée de Fourier du champ électrique au point $\mathbf{r} = (x, y, z)$ par rapport aux directions x et y :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \iint_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{K}, z) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) \frac{d^2\mathbf{K}}{4\pi^2} \quad (2.2)$$

où $\mathbf{R} = (x, y)$ et \mathbf{K} désigne la composante transversale du vecteur d'onde (dans le plan perpendiculaire à la propagation). $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{K}, z)$ désigne la composante de Fourier correspondant au vecteur d'onde \mathbf{K} . Si on introduit l'équation 2.2 dans l'équation d'onde 2.1, on trouve que l'amplitude $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{K}, z)$ vérifie l'équation suivante :

$$\nabla^2 \tilde{\mathbf{E}} + [k^2 - |\mathbf{K}|^2] \tilde{\mathbf{E}} = 0 \quad (2.3)$$

Soit γ le nombre complexe défini tel que $\gamma^2 = k^2 - |\mathbf{K}|^2$. Les solutions de l'équation 2.3 s'écrivent en fonction de γ :

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{K}, z) = A(\mathbf{K}) \exp(i\gamma z) + B(\mathbf{K}) \exp(-i\gamma z) \quad (2.4)$$

où A et B sont des constantes d'intégration à \mathbf{K} fixé.

Les conditions aux limites du problème nous amènent à choisir $B(\mathbf{K}) = 0$ (pas de propagation vers les $z < 0$) et $A(\mathbf{K}) = \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{K}, z = 0)$ (on a supposé connaître la valeur du champ dans le plan $z = 0$). Nous pouvons maintenant réécrire l'équation 2.2 sous la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \iint_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{K}, z = 0) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} + i\gamma z) \frac{d^2\mathbf{K}}{4\pi^2} \quad (2.5)$$

L'équation 2.5 exprime le champ $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ comme une somme d'ondes planes d'amplitudes complexes $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{K}, z = 0)$ associées au vecteur d'onde $\mathbf{k} = (\mathbf{K}, \gamma)$.

Cette décomposition sur une base d'ondes planes s'appelle la représentation du *spectre angulaire* du champ électrique.

L'intégrale de l'équation 2.5 se fait sur le domaine $0 < |\mathbf{K}| < +\infty$. En conséquence, γ peut être réel ou imaginaire pur. Dans le cas où $k^2 - |\mathbf{K}|^2 \geq 0$, γ est réel. Dans le cas contraire $k^2 - |\mathbf{K}|^2 < 0$, $\gamma = i\sqrt{k^2 - |\mathbf{K}|^2}$ est imaginaire pur, de la forme $\gamma = i|\gamma|$.

La distinction sur le signe de $k^2 - |\mathbf{K}|^2$ permet de séparer l'intégrale 2.5 en deux parties, pour obtenir :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \iint_{|\mathbf{K}|=0}^{2\pi/\lambda} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{K}, z = 0) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} + i\gamma z) \frac{d^2\mathbf{K}}{4\pi^2} \quad (2.6)$$

$$+ \iint_{|\mathbf{K}|=2\pi/\lambda}^{+\infty} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{K}, z = 0) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) \exp(-|\gamma|z) \frac{d^2\mathbf{K}}{4\pi^2} \quad (2.7)$$

Nous remarquons donc que les ondes planes qui constituent la décomposition du champ peuvent être séparées en deux catégories. Si le vecteur d'onde transverse vérifie $|\mathbf{K}| \leq k = 2\pi/\lambda$, alors l'onde plane correspondante est de la forme

$$\tilde{\mathbf{E}}(K, z = 0) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} + i\sqrt{k^2 - \mathbf{K}^2}z) \quad (2.8)$$

C'est une onde plane *propagative*.

En revanche si $|\mathbf{K}| > k = 2\pi/\lambda$, l'onde plane correspondante s'écrit

$$\tilde{\mathbf{E}}(K, z = 0) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) \exp(-\sqrt{\mathbf{K}^2 - k^2}z) \quad (2.9)$$

C'est une onde *évanescence* qui ne se propage pas selon z , et dont l'amplitude décroît exponentiellement dans la direction z .

Les ondes évanescentes possèdent des vecteurs d'onde transverses supérieurs à k . En conséquence, elles ne se propagent pas et sont composées de fréquences spatiales (latérales) supérieures à k .

En conclusion, un rayonnement de vecteur d'onde k ne peut pas propager des vecteurs d'onde transverses supérieurs à $k = 2\pi/\lambda$. Cela signifie que la plus haute fréquence spatiale qui peut se propager est k , et que la plus petite variation latérale de champ Δx qui peut se propager vérifie $\Delta x \simeq 2\pi/k$. Nous pouvons résumer ainsi ce résultat : la propagation agit comme un filtre passe-bas sur les fréquences spatiales (transverses), dont la fréquence de coupure est k .

Les ondes évanescentes ne se propagent pas (elles s'atténuent dans la direction de propagation suivant le facteur $\exp(-|\gamma|z)$), elles sont confinées au voisinage du plan $z = 0$ (par exemple la surface d'un échantillon). Dans le cas d'une surface matérielle, l'information relative aux grandes fréquences spatiales du champ électrique reste confinée près des interfaces. Cela signifie que pour mesurer les composantes du champ qui varient avec des hautes fréquences spatiales, il faut être capable d'aller sonder le champ électrique près des interfaces. Théoriquement, cela permettrait d'avoir accès aux hautes fréquences spatiales, sans fréquence de coupure.

2.1.3 Diffraction par un objet circulaire

Nous allons étudier dans cette section la conversion d'une onde propagative en onde évanescente. Pour cela, nous allons calculer le spectre des fréquences spatiales du champ électrique d'une onde plane lorsqu'elle est limitée dans un plan par une ouverture circulaire.

Considérons une onde plane se propageant dans la direction $\hat{\mathbf{z}}$, dans le sens des z croissants. Le champ électrique peut s'écrire en tout point de l'espace :

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}, z) = \mathbf{E}_0 \exp(ikz) \quad (2.10)$$

où \mathbf{E}_0 est l'amplitude constante du champ.

Si on effectue une transformée de Fourier à deux dimensions dans un plan à z fixé, les composantes de Fourier $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{K}, z)$ du champ électrique s'expriment ainsi :

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{K}, z) = 4\pi^2 \mathbf{E}_0 \exp(ikz) \iint \exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}] d^2\mathbf{R} \quad (2.11)$$

Nous reconnaissons la distribution de Dirac centrée en \mathbf{K} , ce qui permet d'écrire :

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{K}, z) = 4\pi^2 \mathbf{E}_0 \exp(ikz) \delta(\mathbf{K}) \quad (2.12)$$

Plaçons maintenant un écran opaque dans le plan $z = 0$, puis imaginons que cet écran est percé d'un trou centré à l'origine et de rayon R_t laissant passer l'onde. On peut alors écrire le champ électrique dans le plan $z = 0$ en présence de l'écran (c'est une approximation valable si $R_t \gg \lambda$) :

$$\mathbf{E}_{\text{écran}}(\mathbf{R}, z = 0) = \mathbf{E}(\mathbf{R}, z = 0) \cdot \text{disque}\{0, 0, R_t\} \quad (2.13)$$

où $\text{disque}\{0, 0, R_t\}$ est la fonction qui vaut 1 dans le disque de rayon R_t centré en $(0, 0)$ et vaut 0 ailleurs.

La transformée de Fourier d'un produit de fonction est égal au produit de convolution des transformées de Fourier, ce qui nous permet d'écrire en utilisant 2.12 :

$$\tilde{\mathbf{E}}_{\text{écran}}(\mathbf{K}, z = 0) = 4\pi^2 \mathbf{E}_0 \text{TF}[\text{disque}\{0, 0, R_t\}] \quad (2.14)$$

On peut montrer que la transformée de Fourier de la fonction disque s'exprime en fonction de la première fonction de Bessel J_1 de la façon suivante :

$$\tilde{\mathbf{E}}_{\text{écran}}(\mathbf{K}, z = 0) \propto R_t^2 \frac{J_1(2\pi R_t |\mathbf{K}|)}{R_t |\mathbf{K}|} \mathbf{E}_0 \quad (2.15)$$

Ce résultat nous permet de faire les remarques suivantes :

- Le spectre de Fourier du champ électrique dans le plan de l'ouverture contient des fréquences spatiales supérieures à $k = 2\pi/\lambda$ à condition que la taille de l'ouverture R_t soit plus petite que λ (cela reste vrai, même si l'hypothèse menant à 2.13 n'est plus valable).
- Les fréquences spatiales générées par l'ouverture ont des amplitudes associées qui oscillent avec $R_t |\mathbf{K}|$.
- On peut en déduire qu'un petit objet diffusant permet de convertir des ondes propagatives en ondes évanescentes (le raisonnement appliqué ici à une petite ouverture reste valable pour un nano-objet quelconque).
- On peut également montrer l'effet réciproque : la conversion des ondes évanescentes en ondes propagatives grâce à la diffusion sur un obstacle (c'est une conséquence du théorème de réciprocité, voir la référence Carminati et al. 1998).
- La présence de fréquences spatiales qui tendent vers l'infini (avec des amplitudes faibles mais non nulles) provient du fait que l'objet diffusant possède une frontière infiniment abrupte.

Nous avons donc vu qu'il est possible de convertir des ondes propagatives en ondes évanescentes au moyen d'un objet diffusant de petite taille (plus petite que λ), et que l'ordre de grandeur des fréquences spatiales latérales maximales obtenues est $2\pi/R_t$ où R_t est la taille de l'objet (trou ou particule) diffusant.

2.2 Résolution optique et champ proche

Dans cette section nous allons discuter du lien existant entre les ondes évanescentes et la résolution d'un instrument d'imagerie. Nous rappellerons la définition de la résolution habituellement utilisées en microscopie optique, et verrons comment l'introduction des ondes évanescentes permet de dépasser cette limite. Nous ferons également quelques remarques sur le champ électrique rayonné par un dipôle et son lien avec le champ proche optique.

2.2.1 Pouvoir séparateur et résolution

La résolution d'un appareil d'imagerie est habituellement reliée au *pouvoir séparateur* de l'instrument utilisé. Le pouvoir séparateur désigne la capacité de l'appareil à discerner deux objets ponctuels rapprochés. Plus le pouvoir séparateur de l'instrument est grand, plus il sera facile de distinguer deux points très proches. La *résolution* est une quantité utilisée pour quantifier le pouvoir séparateur. Sa définition nécessite l'établissement d'un *critère arbitraire* qui définit la distance nécessaire entre les images de deux points du plan objet pour qu'ils soient considérés comme séparés.

La définition de la résolution nécessite donc habituellement de considérer deux objets ponctuels, et d'estimer la distance minimale entre ces objets que l'instrument d'imagerie peut séparer. On appelle cette distance *résolution* de l'appareil. On peut montrer que la résolution maximale que l'on peut obtenir avec un instrument d'imagerie classique (tel un microscope optique) utilisant des ondes propagatives se propageant dans le vide est de l'ordre de $\lambda/(2 \text{ NA})$ où NA est l'ouverture numérique du système d'imagerie (l'ordre de grandeur de $\lambda/2$ est prédit par la majorité des critères de résolution utilisés).

Cette limite de résolution (aussi appelée *limite de diffraction*) provient de la nature même des ondes propagatives, qui ne peuvent pas transmettre des variations latérales de champ électrique plus petites que $\lambda/2$.

2.2.2 Résolution sub-longueur d'onde

Nous avons vu précédemment que l'utilisation d'un système d'imagerie utilisant les ondes propagatives uniquement limite la résolution optique à $\lambda/2$ dans le meilleur des

cas (avec une ouverture numérique de 1). Nous avons également vu que les hautes fréquences spatiales du champ électrique sont uniquement présentes sous la forme d'ondes évanescentes, qui s'atténuent exponentiellement dans la direction de propagation.

En conséquence, il apparaît que la mesure de variations latérales du champ électrique plus petites que $\lambda/2$ nécessite d'être sensible aux ondes évanescentes. Considérons que le champ électrique varie latéralement dans le plan $z = 0$ sur des échelles $\Delta x \ll \lambda$. Afin de développer un instrument sensible aux détails de l'ordre de Δx , il faut connaître la distance $d > 0$ à laquelle se placer pour être en mesure de détecter les fréquences spatiales (de l'ordre de $2\pi/\Delta x$) contenues dans les ondes évanescentes.

Pour cela, nous reprenons l'équation 2.9 qui donne la décroissance exponentielle des ondes évanescentes :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) \propto \exp(-\sqrt{\mathbf{K}^2 - k^2}z) = \exp(-|\gamma|z) = \exp(-z/d) \quad (2.16)$$

où nous avons noté $d = \Delta x/2\pi$, avec $|\mathbf{K}| \simeq 2\pi/\Delta x \gg k$, ce qui implique $|\gamma| \simeq |\mathbf{K}| \simeq 2\pi/\Delta x$. Ce résultat signifie donc que pour détecter des variations latérales du champ électrique de l'ordre de Δx , il faut que la mesure du champ soit faite à une distance de l'ordre de $\Delta x/2\pi$ du plan $z = 0$. On définit le *champ proche* comme la zone qui s'étend sur une distance $d \simeq \Delta x/2\pi \ll \lambda$.

Nous notons que la distance d ne dépend pas de la longueur d'onde lorsque les variations spatiales du champ électrique ont lieu sur des échelles latérales $\Delta x \ll \lambda$.

Nous verrons ci-dessous comment certains dispositifs expérimentaux peuvent atteindre la zone de champ proche et être ainsi sensibles aux variations latérales du champ électrique plus petites que $\lambda/2$.

2.2.3 Dipôle rayonnant et champ proche

Nous allons voir dans cette section que le concept de champ proche se retrouve dans les lois fondamentales du rayonnement, en particulier dans l'expression du champ électrique d'un dipôle rayonnant.

Champ électrique d'un dipôle

Si on considère un dipôle électrique \mathbf{p} placé dans le vide au point \mathbf{r}_0 , et que l'on s'intéresse au champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ qu'il génère en un point \mathbf{r} , on trouve :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \mathbf{p} - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{u})\mathbf{u} - [\mathbf{p} - 3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{u})\mathbf{u}] \left(\frac{1}{ikr} + \frac{1}{k^2r^2} \right) \right\} \frac{\exp(ikr)}{r} \quad (2.17)$$

où on a noté $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$, $\mathbf{u} = (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)/r$ et $k = 2\pi/\lambda$.

Nous pouvons voir que cette expression contient trois termes, qui sont respectivement proportionnels à r^{-1} , r^{-2} et r^{-3} . Le terme proportionnel à r^{-1} est le terme de champ

lointain, c'est celui qui domine lorsque $r \gg \lambda = 2\pi/k$. Inversement, le terme proportionnel à r^{-3} domine lorsque $r \ll \lambda$, c'est le terme de champ proche. Un troisième terme proportionnel à r^{-2} fait le lien entre les deux régimes, dans une zone intermédiaire où r est de l'ordre de λ .

Nous voyons donc que l'existence de la distinction entre le champ proche et le champ lointain est inscrite dans l'expression 2.17, mais que la présence d'un terme intermédiaire (en r^{-2}) ne permet pas de raisonner uniquement entre champ proche et champ lointain.

Approximation quasistatique et champ proche

Nous allons maintenant nous intéresser au champ rayonné par un dipôle lorsqu'on se place dans la limite $kr \rightarrow 0$. Cette limite correspond à des distances d'observations r beaucoup plus petites que la longueur d'onde. Sous cette hypothèse, le champ électrique (équation 2.17) devient :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{u})\mathbf{u} - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (2.18)$$

Le fait de considérer que $kr \rightarrow 0$ est équivalent à considérer que $c \rightarrow +\infty$ (avec ω et r fixés), ce qui signifie que l'on considère que la propagation des champs est instantanée. S'il n'y a plus d'effet de retard, la structure spatiale du champ électrique est celle du champ électrostatique (sans oublier que le champ oscille à la fréquence ω). On parle alors d'approximation quasistatique. Dans cette approximation, le terme en $1/r^3$ du champ rayonné par un dipôle électrique domine tous les autres. Ceci permet de donner une autre définition au champ proche : la zone dans laquelle la contribution quasistatique au champ électrique domine. Enfin, notons que le vecteur d'onde k n'apparaît pas dans l'expression 2.18, on retrouve le fait que la longueur d'onde n'est plus une échelle caractéristique dans la zone de champ proche. La seule longueur à considérer est la distance r entre la source et le point d'observation.

2.3 Sondes locales à balayage

Nous allons présenter dans cette section une des techniques les plus utilisées actuellement pour réaliser des mesures de champ proche optique, la microscopie de champ proche optique. Elle fait partie des techniques de sondes locales à balayage. Le principe général est le suivant : un échantillon est translaté dans son plan pendant qu'une sonde de taille sub-longueur d'onde se trouve à proximité de l'échantillon (quelques dizaines de nanomètres typiquement). En pratique la sonde est souvent l'extrémité d'une pointe effilée. Une mesure est effectuée en chaque point du balayage, permettant de former une image complète lorsque le balayage est terminé (Novotny et Hecht 2006, Dupas et al. 2004).

2.3.1 Microscopie à force atomique

Quelques années après la découverte du microscope à effet tunnel (STM, *Scanning Tunneling Microscope*), une nouvelle technique de sonde locale à balayage est inventée (Binnig et al. 1986) pour permettre de mesurer la topographie d'échantillons non conducteurs. En utilisant l'interaction mécanique (force) entre la pointe et la surface de l'échantillon comme signal de rétroaction, la microscopie à force atomique (AFM, *Atomic Force Microscopy*) permet la mesure de topographie selon la méthode suivante : un échantillon présentant du relief est balayé dans son plan. Dans un premier mode de fonc-

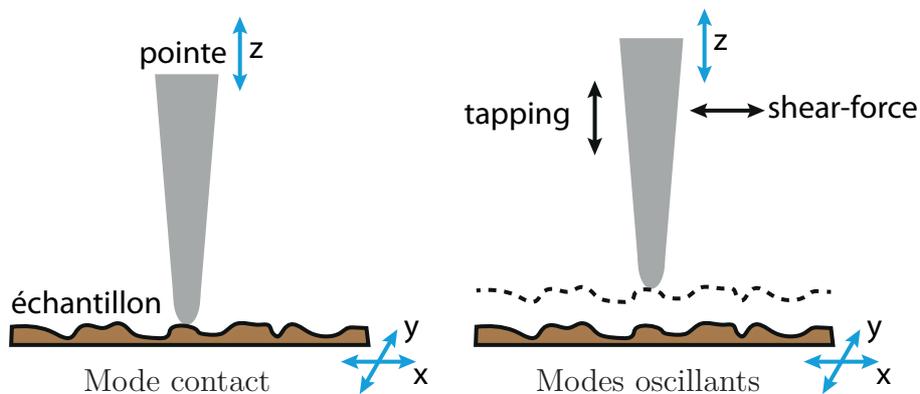


Figure 2.2 – Schéma de principe de la microscopie à force atomique. Une pointe (immobile en mode contact, ou bien oscillante) voit son altitude modifiée par les forces d'interaction avec l'échantillon, générant un écart à l'altitude de consigne. Cet écart donne la topographie de l'échantillon.

tionnement (contact, voir la figure 2.2), semblable au principe du rugosimètre classique, la pointe est au contact de l'échantillon durant le balayage, et son altitude suit le relief de l'échantillon. Le signal de rétroaction provient des contraintes exercées sur la pointe par le relief de l'échantillon.

Un deuxième type de fonctionnement existe : le mode oscillant. Dans cette configuration, la pointe oscille (verticalement en mode *tapping* ou horizontalement en mode *shear-force*, voir la figure 2.2). Lorsque la distance pointe/échantillon atteint quelques nanomètres, des forces apparaissent et modifient l'amplitude de vibration de la pointe. En réaction, le dispositif relève la pointe pour qu'elle oscille avec son amplitude de consigne. Le signal de rétroaction sur l'altitude de la pointe $\Delta z = f(x, y)$ est enregistré, pour former une image de la topographie de l'échantillon. Cette technique de mesure permet d'atteindre des résolutions (au sens topographique) de l'ordre de 0.1 nanomètre verticalement, et quelques nanomètres latéralement (la résolution latérale est principalement limitée par le rayon de courbure de l'apex de la pointe).

2.3.2 Microscopie optique de champ proche

Considérons un échantillon dont le relief génère des variations latérales de champ électrique sub-longueur d'onde lorsqu'il est éclairé par une onde plane de longueur d'onde λ . Nous avons vu que les ondes évanescentes sont confinées à la surface de l'échantillon. Afin de mesurer la contribution de ces ondes évanescentes, nous avons vu plus haut qu'il est possible d'utiliser un objet de taille sub-longueur d'onde pour convertir les ondes évanescentes en ondes propagatives. Ce résultat est le principe de fonctionnement du microscope de champ proche optique (SNOM, *Scanning Near-Field Optical Microscope*). Le principe

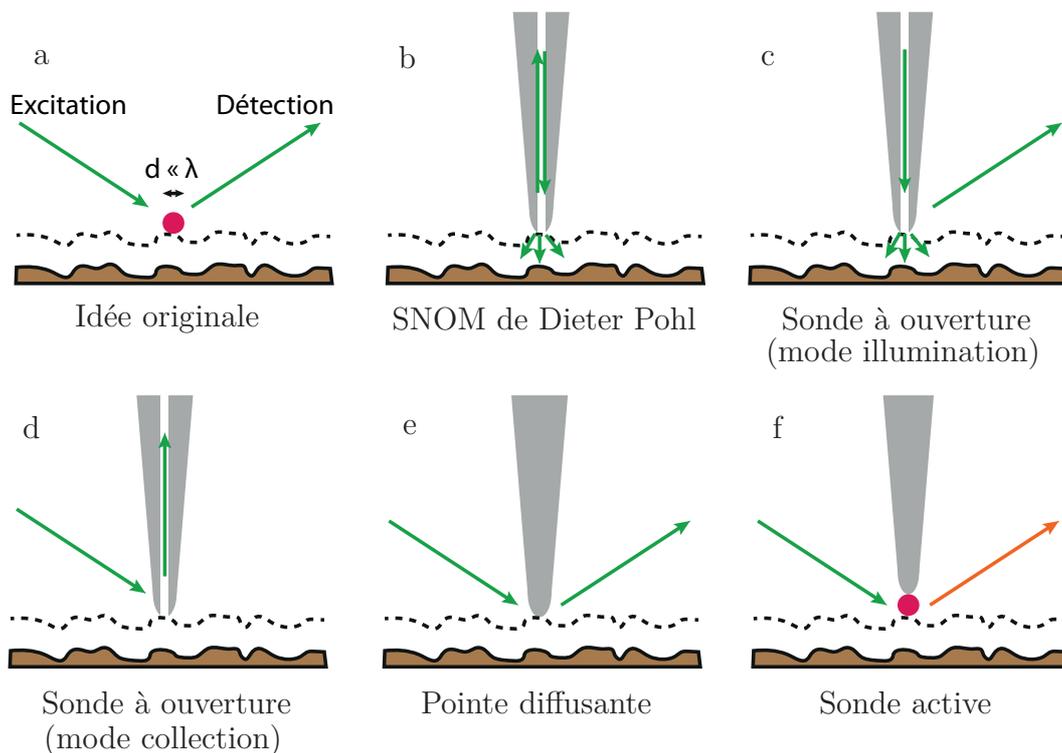


Figure 2.3 – Idée originale de Synge pour dépasser la limite de résolution (a) : une nanoparticule de petite taille $d \ll \lambda$ en champ proche d'un échantillon diffuse un signal proportionnel au champ électrique à sa position. Première réalisation de D. Pohl (b). Sonde à ouverture en mode illumination (c) et collection (d). SNOM à pointe diffusante (e). Microscopie de champ proche à sonde active (f).

original de la mesure (Synge 1928) est représenté sur la figure 2.3a. Elle repose sur l'utilisation d'une nanoparticule de taille très inférieure à la longueur d'onde d'observation. Lorsque le système nanoparticule/échantillon est éclairé par une onde plane, la particule diffuse (diffracte) le champ incident de manière proportionnelle au champ exciteur à sa position. Si la particule est plus petite que les variations latérales de champ électrique, il est alors possible d'enregistrer une image de l'intensité diffusée point par point avec une résolution meilleure que $\lambda/2$.

Dans la pratique, la première réalisation expérimentale (Pohl et al. 1984, figure 2.3b) utilise une aiguille de quartz métallisée afin de créer une ouverture de quelques dizaines

de nanomètres à l'apex de la pipette. L'excitation et la détection se fait alors par l'arrière de l'aiguille de quartz. La technique de la sonde à ouverture s'est ensuite déclinée en deux versions, le mode illumination (figure 2.3c) et le mode collection (2.3d).

Ces premières réalisations expérimentales ont été suivies par l'invention du SNOM à pointe diffusante (figure 2.3e). Dans cette nouvelle version, la pointe est métallique et pleine. Elle diffracte le champ incident pour le coupler aux ondes évanescentes, qui se couplent ensuite au champ lointain pour la détection (Bachelot et al. 1995).

Enfin, la dernière configuration est celle de la sonde active (figure 2.3f). Ici, l'idée est d'accrocher à l'apex de la pointe une nanosource (une bille métallique, ou une source fluorescente) afin de l'utiliser comme dans l'idée originale (figure 2.3a), la pointe ne jouant que le rôle de support mécanique à la source lumineuse. Nous verrons plus en détail ce type de sonde active dans le chapitre 4.

2.4 Plasmons de surface

Nous allons brièvement décrire le phénomène des plasmons : tout d'abord la fréquence plasma d'un métal, puis les résonances plasmon de surface localisées sur des nanoparticules, et enfin les plasmons-polaritons de surface.

2.4.1 Fréquence plasma

Les électrons libres d'un métal peuvent osciller sous l'action d'un champ électrique de fréquence ω , donnant lieu à une oscillation collective appelée plasmon de volume (les charges positives sont fixes, le gaz d'électrons libres se comporte comme un plasma). On peut montrer qu'un gaz d'électrons libres de densité n électrons par unité de volume possède une fréquence de résonance, dite *fréquence plasma* et notée ω_p définie par (Jackson 1999) :

$$\omega_p = \frac{ne^2}{m\epsilon_0} \quad (2.19)$$

où e est la charge d'un électron, m la masse d'un électron. On appelle *résonance plasmon* la résonance obtenue lorsque le gaz d'électrons libres est excité à la fréquence $\omega = \omega_p$. En nano-optique l'or et l'argent sont les métaux les plus utilisés car leurs résonances plasmon respectives se trouvent dans le spectre visible.

Nous allons voir dans la suite pourquoi les plasmons sont étudiés intensivement pour la nano-optique.

2.4.2 Plasmon de nanoparticule

Considérons maintenant une particule métallique de taille nanométrique située dans un milieu diélectrique. Sous l'excitation d'un champ électrique à la fréquence ω , le nuage électronique oscille autour de sa position d'équilibre.

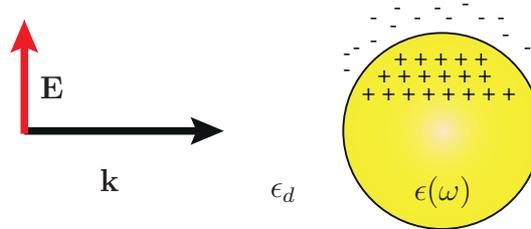


Figure 2.4 – Représentation instantanée de la position des charges dans une nanoparticule métallique éclairée par un champ électrique \mathbf{E} . Le déplacement temporaire des électrons de conduction crée une exaltation du champ électrique à proximité de la surface de la sphère, créant un plasmon localisé.

Dans l'approximation quasistatique (qui revient à considérer des particules de taille inférieure à l'épaisseur de peau du métal dont elles sont faites, et donc inférieure à la longueur d'onde excitatrice), on peut montrer que la polarisabilité d'une particule métallique sphérique s'écrit (Jackson 1999) :

$$\alpha(\omega) = 3V \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_d} \quad (2.20)$$

où V est le volume de la particule, $\epsilon(\omega)$ la constante diélectrique du métal, et ϵ_d celle du milieu environnant. Nous verrons dans le chapitre 6 que la polarisabilité dynamique est plus complexe que l'expression 2.20, qui est suffisante en première approximation.

L'intérêt des plasmons de nanoparticules provient de leur capacité à créer des zones de concentration du champ électrique de taille très petite (de l'ordre de la taille de la particule). En effet, l'équation 2.20 montre que si la fréquence ω est telle que $\text{Re} [\epsilon(\omega) + 2\epsilon_d] = 0$ alors la polarisabilité (et le moment dipolaire induit) de la particule atteint un maximum (dans le vide, la résonance plasmon d'une nanoparticule sphérique vaut $\omega_p/\sqrt{3}$). Ce maximum de la polarisabilité se traduit par une augmentation de la section efficace de diffusion ainsi que du champ électrique local (autour de la particule).

Il est donc possible de créer des exaltations sub-longueur d'onde de champ électrique avec ce type de particules métalliques en les illuminant simplement avec une onde plane accordée avec leur résonance plasmon (Stockman 2011). Ce type de nanoparticule est utilisé intensivement dans le domaine des nanoantennes optiques (Novotny et Hecht 2006, Quidant et Girard 2008, Novotny et Hulst 2011).

2.4.3 Plasmon de surface

Les *plasmons de surface délocalisés* (généralement appelés plasmons-polaritons de surface) sont une solution des équations de Maxwell à une interface métal/diélectrique qui décrit des ondes propagatives dans le plan de l'interface, et évanescentes dans le diélectrique et le métal (dans la direction normale à l'interface, voir la figure 2.5). Ces modes de surface sont le résultat d'un couplage du champ électrique avec les électrons du métal, comme dans le cas précédent des plasmons de surface localisés sur une nanoparticule. Les plasmons-polaritons de surface ont une polarisation TM (*transverse magnétique*), le champ magnétique est perpendiculaire au vecteur d'onde \mathbf{k}_{SPP} . La relation de dispersion

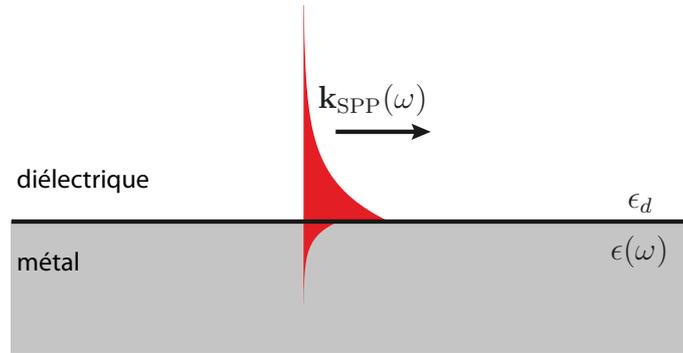


Figure 2.5 – Schéma d'un plasmon-polariton de surface se propageant à l'interface métal-diélectrique. La décroissance exponentielle du champ électrique dans le métal est plus rapide que dans le diélectrique.

des plasmons de surface est donnée par (Maier 2007) :

$$k_{\text{SPP}}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon(\omega)\epsilon_d}{\epsilon(\omega) + \epsilon_d}} \quad (2.21)$$

où $\epsilon(\omega)$ est la constante diélectrique du métal, et ϵ_d celle du milieu environnant.

L'expression 2.21 montre que $\text{Re}[k_{\text{SPP}}(\omega)] > k_0 = 2\pi/\lambda$. En conséquence, il n'est pas possible d'exciter un plasmon-polariton de surface à partir d'une onde plane extérieure (Maier 2007) : c'est une onde évanescente. Dans la pratique, on peut utiliser un objet de taille sub-longueur d'onde pour diffracter l'onde incidente (ou un réseau) et ainsi créer des vecteurs d'onde dont les composantes parallèles au plan de l'interface sont suffisamment grandes pour égaler k_{SPP} . Réciproquement, un plasmon-polariton ne peut pas se coupler au champ lointain et rayonner son énergie sans un objet diffractant sur son trajet.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons introduit la notion de champ proche optique, qui repose sur la contribution des ondes non-propagatives, ou évanescentes. Nous avons rappelé le

fait que les variations spatiales du champ électrique d'une onde propagative ne peuvent être plus petites que $\lambda/2$, ce qui limite fondamentalement la résolution des instruments d'imagerie de champ lointain.

Il est possible de dépasser cette limite en ayant accès au champ proche d'un échantillon, qui désigne la zone où sont confinées les ondes évanescentes. Celles-ci décrivent les variations spatiales (latérales) du champ électrique inférieures à $\lambda/2$. Pour effectuer une telle mesure, il faut positionner un diffuseur (ou une source lumineuse) de taille sub-longueur d'onde en champ proche d'une surface. C'est le principe de fonctionnement du SNOM.

Nous avons enfin brièvement rappelé les concepts de base du domaine de la plasmonique, qui décrit l'interaction de champ proche entre les électrons libres d'un métal et le champ électrique. Les résonances plasmon sont particulièrement étudiées pour leur capacité à localiser l'énergie du champ électromagnétique sur des volumes bien plus petits que λ^3 .

Dans le chapitre suivant, nous étudierons expérimentalement une situation où la LDOS (et donc le taux d'amortissement d'un émetteur) est fortement modifiée en champ proche de nanostructures plasmoniques, et mettrons en pratique les concepts présentés dans ces deux premiers chapitres.

Deuxième partie

Emission de fluorescence en champ proche de nanostructures désordonnées

Chapitre 3

Statistiques de la LDOS sur des films d'or désordonnés

Table des matières

3.1	Films d'or désordonnés	41
3.1.1	Fabrication	41
3.1.2	Propriétés optiques	42
3.1.3	Imagerie par microscopie électronique	44
3.1.4	Caractère fractal des amas d'or	45
3.1.5	Surintensités de champ électrique et modes localisés	52
3.2	Montage expérimental	55
3.2.1	Schéma de l'expérience	55
3.2.2	Excitation	56
3.2.3	Détection	57
3.2.4	Choix des émetteurs fluorescents	59
3.3	Fluctuations spatiales de la LDOS sur les films d'or désordonnés	64
3.3.1	Influence de la distance à la surface	65
3.3.2	Influence de la fraction surfacique d'or	67
3.3.3	Variance normalisée du taux d'amortissement	69
3.3.4	Extension spatiale des modes du champ électrique	69
3.4	Conclusion	72

L'intérêt de l'étude des propriétés de transport de la lumière dans les milieux désordonnés provient à la fois de problèmes fondamentaux (Sheng 2006, Akkermans et Montambaux 2007) comme la localisation d'Anderson (John 1984) et du développement de nouvelles techniques d'imagerie dans les milieux hétérogènes (Sebbah 2001). D'autre part, les milieux désordonnés diélectriques ou encore les matériaux hybrides métal/diélectrique désordonnés forment les bases de nouveaux matériaux pour le contrôle du transport optique et l'amélioration du couplage entre lumière et matière (Singh et Lakhtakia 2000, Rojas-Ochoa et al. 2004, Barthelemy et al. 2008, Vellekoop et Mosk 2007, Sapienza et al. 2010).

Dans ce cadre, les films métalliques désordonnés (aussi appelés films métalliques *semi-continus*) bénéficient d'une attention particulière due initialement à leur rôle dans la technique de mesure SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) qui fait appel à des couches métalliques minces rugueuses pour augmenter de plusieurs ordres de grandeur un signal Raman, permettant parfois de faire de la spectroscopie Raman de molécule unique (Fleischmann et al. 1974, Brouers et al. 1997). Ces films sont formés d'une couche mince d'un milieu hétérogène, constitué pour une part de métal (de fraction surfacique notée p), et pour l'autre part d'un diélectrique (fraction surfacique $1 - p$). Ils ont été étudiés de façon intensive, en particulier théoriquement. Des modèles pour décrire les faibles fractions surfaciques d'or (Maxwell-Garnett, Bruggeman) et les fortes fractions surfaciques (Bruggeman) ont été développés, mais ces modèles ne décrivent pas correctement le régime intermédiaire, où la percolation électrique apparaît.

Outre leur intérêt pour le SERS, les films semi-continus ont été étudiés pour leur propriétés plasmoniques. En effet, des mesures de champ proche ainsi que des études théoriques ont montré (Stockman 1997, Grésillon et al. 1999, Sarychev et Shalaev 2000) que les plasmons de surface de ces films peuvent être localisés sur des dimensions transverses plus petites que la longueur d'onde d'excitation λ . Ces propriétés de localisation du champ électromagnétique semblent apparaître uniquement lorsque le film semi-continu est proche du seuil de percolation électrique. Ce résultat étant potentiellement relié au phénomène de la localisation d'Anderson (Anderson 1958), une forte activité de recherche a eu lieu autour de ces structures. Des théories concurrentes ont prétendu pour l'une que la localisation d'Anderson avait bien lieu sur ces films dans une certaine gamme de fréquences (Sarychev et al. 1999, Sarychev et Shalaev 2000), et pour l'autre que la localisation est *inhomogène*, au sens où coexistent dans cette gamme de fréquence des modes localisés et des modes délocalisés (Stockman et al. 2001, Seal et al. 2006).

Les variations spatiales du champ électrique à la surface d'un film d'or semi-continu

proche de la percolation électrique sont connues pour être importantes, plus importantes que pour un motif de diffusion multiple (*speckle*) par des particules indépendantes. En particulier, l'apparition dans le champ électrique d'échelles de longueur plus petites que λ est surprenant. Nous avons décidé d'étudier les variations spatiales non pas du champ électrique, mais de la densité de modes optiques locale (LDOS) en fonction de la fraction surfacique d'or p .

Nous commencerons par décrire la fabrication et les propriétés optiques des films d'or semi-continus. L'imagerie électronique par transmission (TEM) nous permettra d'étudier la topologie des amas d'or, et de discuter leur géométrie fractale. Afin de mesurer la LDOS sur ces structures, nous utiliserons des émetteurs fluorescents nanoscopiques dont nous détaillerons les propriétés ainsi que les raisons qui nous ont amené à les choisir. Nous décrirons ensuite l'expérience de mesure de temps de vie de fluorescence que nous avons mise en place.

Enfin, nous présenterons les résultats de mesure de temps de vie de fluorescence sur les films d'or désordonnés. Nous montrerons l'influence de la distance entre le film et les émetteurs, ainsi que l'influence de la fraction surfacique sur la distribution spatiale des temps de vie. Nous terminerons le chapitre par une discussion sur la localisation électromagnétique sur ces surfaces et ferons le lien avec la topologie fractale des amas d'or.

3.1 Films d'or désordonnés

3.1.1 Fabrication

Les films d'or semi-continus sont fabriqués par évaporation par faisceau d'électron (*electron beam vapor deposition*, EBVD) de lingots d'or sur des substrats de verre (couvercles de 24 mm de côté, d'épaisseur variable entre 150 et 200 μm). Dans ce processus, un lingot d'or (or pur à 99,99%, de taille centimétrique, Neyco) est disposé dans un creuset de tungstène, dans une enceinte sous vide (voir le schéma de la figure 3.1). A proximité du creuset se trouve un filament à partir duquel des électrons sont éjectés, permettant de chauffer l'or suffisamment pour que des particules d'or (de taille nanométrique) s'en détachent et tapissent l'enceinte à vide et l'échantillon.

Le bâti de dépôt que nous avons utilisé est produit par la société Oerlikon. Il permet de déposer plusieurs matériaux durant le même dépôt, par couches successives (de l'or et de la silice dans notre cas). De plus, il dispose d'un cache amovible permettant d'obstruer une partie de l'échantillon. La pompe turbo (modèle Turbovac 600C), puis la pompe primaire (modèle SC 30D) permettent d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar.

La mesure de l'épaisseur déposée est effectuée à l'aide d'une balance à quartz disposée à l'intérieur de l'enceinte de dépôt. La fréquence de résonance mécanique d'un cristal de quartz est mesurée, et le décalage de la résonance permet de déduire la masse de matière

déposée. On en déduit l'épaisseur massique e_m : c'est l'épaisseur qu'aurait un film continu de même masse. Pour un film rectangulaire de côtés a et b , si on note $e(x, y)$ l'épaisseur du film au point de coordonnées (x, y) , l'épaisseur massique est définie par :

$$e_m = \frac{1}{ab} \int_0^a \int_0^b e(x, y) dx dy \quad (3.1)$$

Durant le dépôt, l'épaisseur massique déposée est affichée en temps réel, permettant de déposer des épaisseurs précises de métal. Il est également possible de contrôler la vitesse de dépôt, paramètre qui a une influence sur la morphologie des films semi-continus. Durant nos dépôts, nous avons utilisé une vitesse de dépôt d'environ $1 \text{ \AA}/s$.

Avant le dépôt, les substrats sont nettoyés à l'éthanol (sonication et rinçage) puis séchés sous flux d'azote. Les lamelles de verre sont ensuite disposées dans le bâti, puis le vide est fait. Une fois le vide satisfaisant, le faisceau d'électrons évapore le métal qui va ensuite recouvrir les échantillons. Nous appelons pour la suite p la fraction surfacique d'or recouvrant le substrat de verre ($p \in [0; 1]$). Nous avons réalisé huit échantillons de fractions surfaciques croissantes : $p \in [0.30 ; 0.49 ; 0.67 ; 0.79 ; 0.82 ; 0.84 ; 0.89 ; 0.99]$.

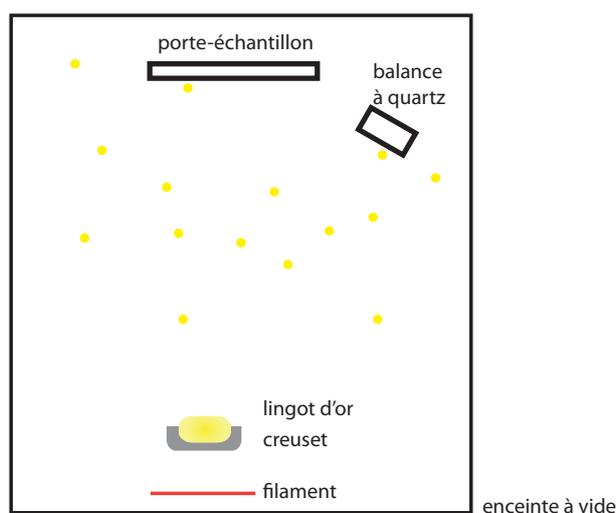


Figure 3.1 – Schéma simplifié du bâti de dépôt.

3.1.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques remarquables des films semi-continus sont visibles à l'oeil nu. Lorsque de l'or est déposé sur un substrat plan de verre, le film désordonné change de couleur de façon notable en fonction de la fraction surfacique d'or p . La figure 3.2 est une photographie de sept de ces films (déposés sur des lames de verre de 24 mm de côté), sur lesquels p va de 30% (film de gauche) à 99% (à droite). Le changement de couleur est net, du rose au vert en passant par le bleu.

Lorsque p est faible, le film est constitué d'amas d'or de quelques nanomètres chacun (nanoparticules), séparés par des distances de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Le milieu effectif résultant est donc celui d'une collection de résonateurs, qui ont des fréquences de résonance proches (la résonance plasmon de chaque amas). En conséquence, le spectre d'absorption (courbe verte du panneau gauche de la figure 3.3, mesures prises sur des films différents de ceux présentés figure 3.2, voir la référence Laverdant 2007) présente un maximum bien défini vers 600 nanomètres. Cette résonance explique la couleur rose des films semi-continus de faible fraction surfacique d'or. Nous retrouvons également cette couleur lorsqu'on observe des billes d'or nanométriques en solution. Pour un film de frac-



Figure 3.2 – Photographie des films d'or pour des fractions surfaciques d'or allant de 30% (gauche) à 99% (droite).

tion surfacique p proche de 1, le système se comporte comme le ferait une couche mince d'or parfaite : sa couleur et sa réponse optique dépendent de la comparaison entre son épaisseur et l'épaisseur de peau du métal. Pour l'or, si le film est plus épais que l'épaisseur de peau, il apparaît jaune (on observe uniquement de la lumière réfléchi). Dans le cas contraire, il peut apparaître vert car on observe de la lumière transmise à travers le film.

Entre ces deux régimes extrêmes, la figure 3.3 (gauche) montre les spectres d'absorption, de transmission et de réflexion d'un film semi-continu au voisinage du seuil de percolation. L'absorption ne présente plus une résonance localisée proche de 600 nm, mais plutôt un *plateau d'absorption* qui va de 700 nm jusqu'au moyen infrarouge. Ce plateau d'absorption, associé à la courbe de transmission (qui présente un pic à 500 nm), explique dans une première approche la couleur bleue des films semi-continus au voisinage du seuil de percolation. Outre l'analyse spectrale précédente, il est également intéressant

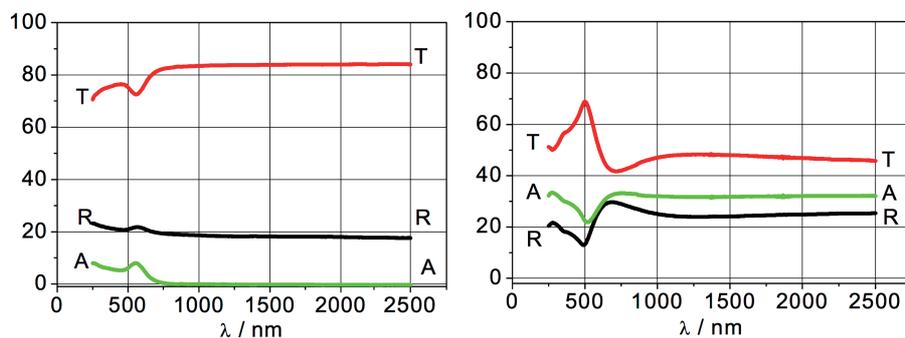


Figure 3.3 – Spectres de transmission, absorption et réflexion de films d'or semi-continus à faible fraction surfacique d'or (gauche) et proche du seuil de percolation (droite). Images tirées de Laverdant 2007.

de mesurer une propriété globale du film semi-continu : sa transmission (à une longueur d'onde $\lambda = 560$ nm, normalisée par la transmission du substrat de verre) en fonction

de la fraction surfacique d'or (figure 3.4). Nous remarquons qu'entre $p = 0$ (substrat de verre) et environ $p = 0.6$, la transmission totale décroît de manière linéaire, et reste ensuite constante jusqu'à $p = 0.95$. Ce résultat surprenant (la transmission ne diminue pas alors que la fraction surfacique d'or augmente de 50%) montre encore une fois que les films semi-continus possèdent des propriétés optiques remarquables au voisinage du seuil de percolation. Les propriétés optiques en champ lointain des films métalliques semi-continus ont été intensément étudiées depuis le milieu des années 1980 (Gadenne et al. 1989, Shalaev 1999).

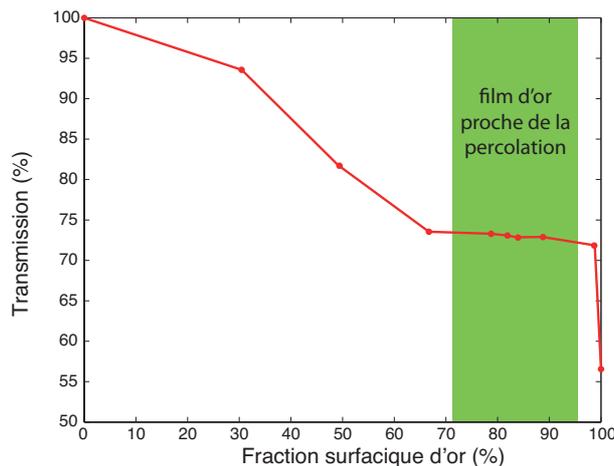


Figure 3.4 – Transmission normalisée mesurée pour $\lambda = 560$ nm en fonction de la fraction surfacique d'or.

3.1.3 Imagerie par microscopie électronique

Nous avons étudié les films d'or semi-continus en microscopie électronique par transmission (*Transmission Electron Microscope*, TEM). Cette technique permet d'imager des échantillons minces (quelques nanomètres) avec une résolution de l'ordre de l'angström (0.1 nm).

Pour chaque film, une image de 150 nm de côté est présentée sur la figure 3.5. Les zones sombres représentent les amas d'or, le fond gris est le substrat de verre. L'échantillon de fraction surfacique $p = 0.3$ présente des amas d'or quasi-circulaires de quelques nanomètres, séparés par des distances de quelques nanomètres. Nous constatons que ni les tailles des grains ni les distances inter-grains ne présentent de grande dispersion. Certains grains sont mono-cristallins, d'autres poly-cristallins. La figure 3.6 présente une image haute résolution d'un amas d'or unique sur l'échantillon de fraction surfacique $p = 0.3$. Nous pouvons distinguer les rangées atomiques du grain d'or monocristallin. Lorsque l'épaisseur massique déposée augmente, les grains d'or se rejoignent pour former des amas plus grands. La forme des amas d'or dépend de la vitesse de dépôt, de la température du substrat, ainsi que de l'état de surface du substrat.

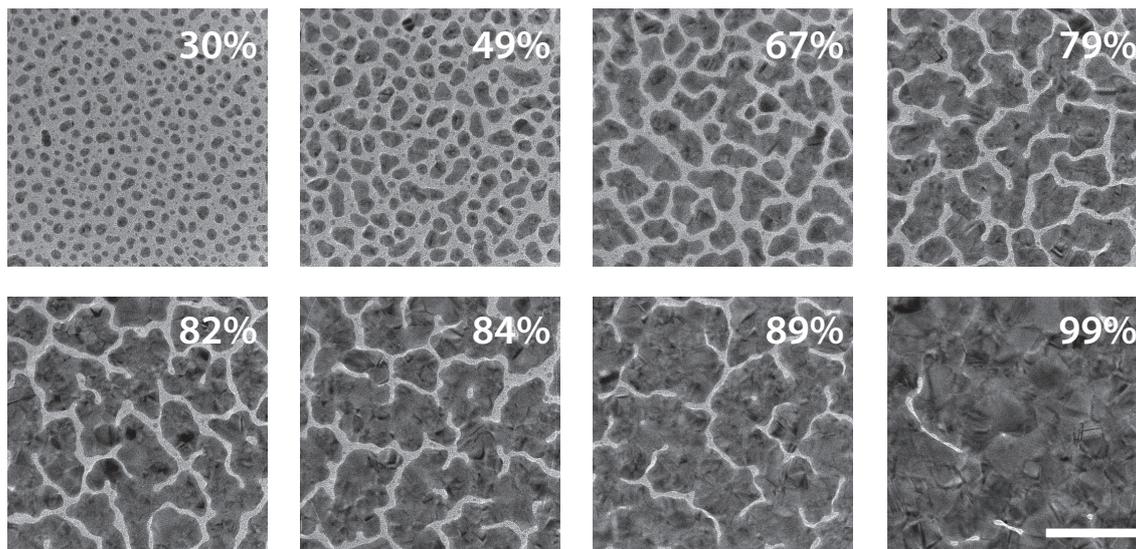


Figure 3.5 – Image TEM des 8 films semi-continus utilisés dans la suite. Les fractions surfaciques sont notées sur chaque film, la barre d'échelle représente 50 nm.

A un certain point (théoriquement autour de $p = 0.5$) se forme le premier amas qui traverse d'un côté à l'autre l'échantillon de manière continue. Cet amas est nommé l'amas percolant, et son apparition définit la *percolation électrique*, seuil au delà duquel l'échantillon voit sa résistance électrique prendre une valeur finie. On a alors $p = p_c$. La figure 3.7 illustre ce concept en comparant deux échantillons différents : l'un dont l'image présente une zone non percolée, et l'autre une zone percolée. Les propriétés optiques particulières (spectre, exaltations de champ sub- λ) des films semi-continus sont connues pour apparaître au voisinage du seuil de percolation, et non uniquement à la percolation. En effet, pour $p < p_c$, certains amas peuvent être proches de la percolation, plusieurs amas peuvent être en concurrence pour devenir l'amas percolant. La topologie du film juste avant la percolation est donc celle de plusieurs amas longs et tortueux, tous sur le point de percoler. Ceci explique également que les effets attendus ne sont pas valables exclusivement sur l'amas percolant, mais sur toute la surface du film. Enfin lorsque la fraction surfacique tend vers 1, le film tend vers une surface continue d'or.

Les images TEM nous permettent de mesurer la fraction surfacique. Une fois les images obtenues, nous pouvons déduire la fraction d'or dans chaque image, et répéter le traitement sur plusieurs images de chaque échantillon afin d'améliorer la précision du résultat.

3.1.4 Caractère fractal des amas d'or

Les films métalliques semi-continus sont connus pour présenter un caractère fractal au voisinage du seuil de percolation (Voss et al. 1982, Nagatani 1986, Blacher et al. 1993). L'objectif de cette partie est de démontrer la présence de ces amas fractals dans les films semi-continus. A cette fin, nous introduirons les concepts et grandeurs nécessaires à l'étude des fractales dans le cadre des films semi-continus grâce à l'exemple de la courbe de Koch.

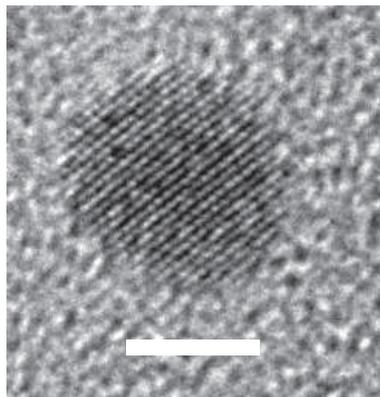


Figure 3.6 – Images TEM d'un grain d'or ($p = 0.3$) sur lequel on distingue les rangées atomiques dans les grains d'or. La barre blanche représente 3 nm.

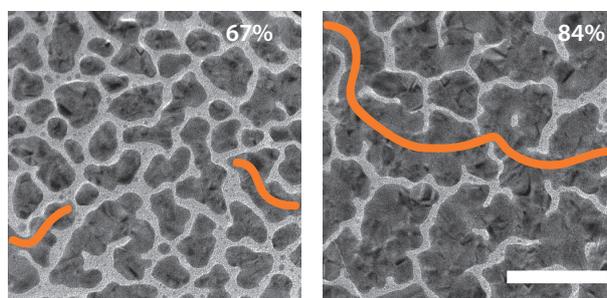


Figure 3.7 – Illustration du concept de percolation électrique. A gauche, une zone non percolée, à droite une zone percolée. La barre blanche représente 50 nm.

Nous relierons ensuite le caractère fractal des amas d'or à leur surface et leur périmètre avec l'exemple du flocon de Koch, et enfin nous construirons une mesure permettant d'évaluer la proportion d'amas fractals dans un film d'or semi-continu. Ce travail a été mené en collaboration avec Alexandre Cazé dans le cadre de sa thèse de doctorat.

Fractalité et auto-similarité

L'objectif de ce qui va suivre est de faire une introduction simple aux objets fractals, permettant d'appréhender l'application de la théorie des fractales aux films d'or semi-continus. Pour des explications plus poussées sur les fractales, on pourra prendre connaissance des références Mandelbrot 1977 ou Smirnov 1990.

Le concept de fractales a été introduit par Benoît Mandelbrot en 1973 (Mandelbrot 1973). Les fractales sont des objets géométriques qui possèdent une propriété d'auto-similarité (*self-similarity*), dite également d'*invariance d'échelle*. La propriété d'auto-similarité est définie de la façon suivante :

Soient $r \in \mathbb{R}_+^*$ et $P \in \mathbb{N}^*$. Soient $[a, b]$ un intervalle de \mathbb{R} et f un fonction de $[a, b]$ dans \mathbb{R} . On dit de la fonction f qu'elle est auto-similaire sur $[a, b]$ si elle vérifie la relation

suivante :

$$\forall x \in [a, b], f(x) = Pf(rx) \quad (3.2)$$

On appelle alors P le *nombre de parties* et r le *coefficient d'homothétie* (Mandelbrot 1977). On peut montrer l'équivalence suivante :

$$\forall x \in [a, b], f(x) = Pf(rx) \Leftrightarrow \exists \lambda \in \mathbb{R}, \forall x \in [a, b], f(x) = \lambda x^D \quad (3.3)$$

avec D la dimension d'homothétie, qui vaut :

$$D = \frac{\log P}{\log(1/r)} \quad (3.4)$$

On remarque que les fonctions auto-similaires sont donc les fonctions puissance.

Une fonction f est dite fractale sur un intervalle $[a, b]$ si elle est auto-similaire de dimension d'homothétie D *non-entière*. La dimension fractale (ou dimension de Hausdorff) est la dimension d'homothétie d'une fonction fractale.

Caractère fractal de la courbe de Koch

Prenons l'exemple de la courbe de Koch (von Koch 1904), dont les quatre premières étapes de la construction sont représentées sur la figure 3.8. La construction de cette courbe se fait selon le processus suivant : à partir de l'itération n , on passe à l'étape $n+1$ en remplaçant chaque segment de droite par la figure de la deuxième itération ($n=2$). La courbe de Koch complète est obtenue lorsque l'on fait tendre n vers l'infini.

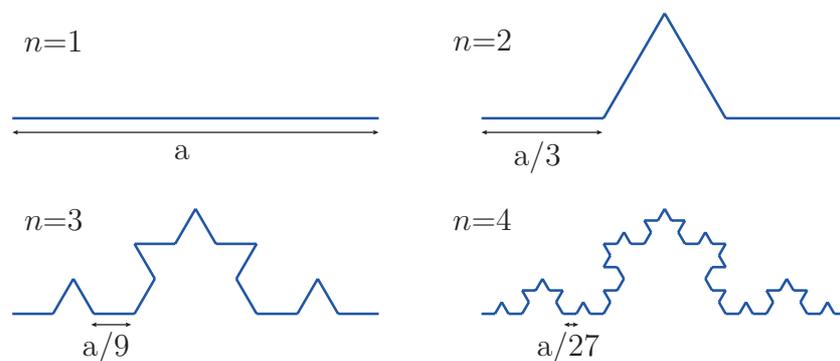


Figure 3.8 – Les 4 premières itérations de la construction de la courbe de Koch.

On appelle *extension linéaire* de la courbe de Koch la longueur a du segment dans lequel elle est incluse (longueur du segment de l'itération 1 sur la figure 3.8).

Supposons que l'on veuille représenter une courbe de Koch complète d'extension linéaire a à l'aide de *segments* de longueur G fixée. Dans ce cas, tous les détails de la courbe idéale plus petits que G ne peuvent être représentés. Par exemple, l'itération $n=4$ (voir la figure 3.8) de la courbe de Koch correspond à la représentation de la courbe idéale (n tend vers l'infini) avec des segments de longueur $a/27$.

On appelle *masse* de la courbe de Koch et on note $M(a, G)$ le nombre de segments de longueur G nécessaires pour représenter la courbe de Koch d'extension linéaire a . On

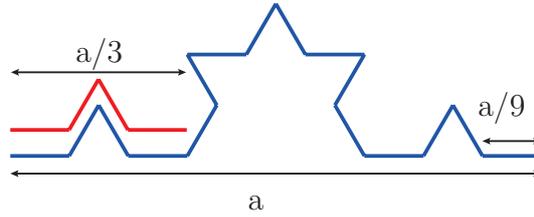


Figure 3.9 – Justification de la relation d'auto-similarité sur la masse de la courbe de Koch.

observe sur la figure 3.9 que la masse vérifie une relation d'auto-similarité. En effet (pour G fixé à $a/9$), la courbe rouge est répétée quatre fois pour obtenir la courbe bleue, et la courbe bleue a une extension linéaire trois fois plus importante que la courbe rouge.

La masse M de la courbe de Koch est donc une fonction auto-similaire :

$$M(a, G) = 4M(a/3, G) \quad (3.5)$$

La courbe de Koch est donc un ensemble fractal de dimension fractale D non-entière avec :

$$\boxed{D = \frac{\log 4}{\log 3} \simeq 1.26} \quad (3.6)$$

D'après les équations 3.3 et 3.5 la masse M peut s'exprimer sous la forme :

$$M(a, G) \propto a^D \quad (3.7)$$

Surface et périmètre - Flocon de Koch

Considérons maintenant le flocon de Koch, qui est la courbe construite en réunissant trois courbes de Koch dans le plan. La figure 3.10 représente le flocon de Koch d'extension linéaire a représenté avec des segments de longueur $a/27$. On appelle périmètre du flocon $P(a, G)$ la grandeur définie à partir de la masse d'une courbe de Koch :

$$P(a, G) = 3 G M(a, G) \quad (3.8)$$

La définition de $P(a, G)$ et l'équation 3.7 permettent d'écrire :

$$M(a, G) \propto a^D \Rightarrow P(a, G) \propto a^D \quad (3.9)$$

Le périmètre du flocon de Koch est donc proportionnel à a^D .

On appelle *surface* du flocon de Koch et on note $S(a, G)$ l'aire du flocon d'extension a représenté avec des segments de longueur G . On peut montrer que la surface du flocon de Koch (calculée lorsque $n \rightarrow \infty$ par une somme de série) converge vers la valeur suivante :

$$S(a, G) = \frac{2\sqrt{3}}{5} a^2 \propto a^2 \quad (3.10)$$

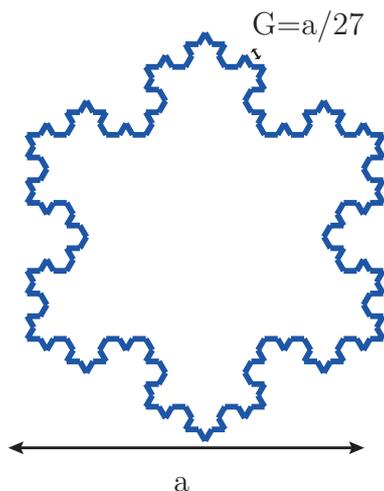


Figure 3.10 – Flocon de Koch d’extension linéaire a représenté avec des segments de longueur $G = a/27$.

La surface du flocon de Koch n’est pas fractale, mais bien une surface de dimension 2. Nous pouvons maintenant exprimer le lien entre la surface et le périmètre du flocon de Koch. Les relations 3.9 et 3.10 donnent :

$$\boxed{P(a, G) \propto S(a, G)^{D/2}} \quad (3.11)$$

Dans le cas d’une courbe fermée du plan dont la frontière est un ensemble fractal de dimension D , le périmètre croît comme la puissance $D/2$ de la surface de la courbe. Le caractère fractal du flocon de Koch est contenu dans son contour. Ce comportement est différent des courbes fermées dont les frontières sont dites *euclidiennes* (de dimension 1), qui elles vérifient la relation classique :

$$P(a, G) \propto S(a, G)^{1/2} \quad (3.12)$$

Relation surface/périmètre d’un amas fractal

Nous pouvons appliquer les concepts présentés ci-dessus aux amas d’or constituant un film semi-continu afin d’étudier leur caractère fractal. Pour ce faire, nous avons extrait de chaque image TEM les couples surface/périmètre de chaque amas d’or. La procédure utilisée est la suivante : un seuil de niveau de gris est d’abord choisi pour séparer le métal du diélectrique. Puis, pour affiner le résultat et supprimer du bruit, les amas les plus petits ne correspondant pas à la réalité (amas de quelques pixels pour une image de 1024x1024 pixels) sont supprimés en choisissant un seuil de taille minimale. Enfin, les inclusions de diélectrique dans le métal sont étudiées : certaines sont réelles, d’autres sont des conséquences du bruit présent sur l’image. Nous choisissons donc un troisième seuil pour supprimer les inclusions de diélectrique trop petites pour être réelles.

Le résultat de ce processus permet de déterminer le périmètre et la surface de chaque amas. Nous pouvons ensuite représenter tous ces couples surface/périmètre dans un gra-

phique à double échelle logarithmique. La figure 3.11 présente le résultat pour deux films d'or de fractions surfaciques $p = 0.3$ et $p = 0.89$. Sur le graphique surface/périmètre, chaque point bleu représente un amas d'or. Les amas d'or de l'échantillon $p = 0.3$ semblent être tous alignés sur une droite, tandis que pour l'échantillon $p = 0.89$ on trouve deux comportements différents, avec une brisure de pente aux environs d'une surface $S = 5 \cdot 10^3 \text{ px}^2$ pour cet échantillon. La pente la plus faible correspond aux amas de plus petites tailles, qui ne sont pas fractals (dits *euclidiens*, de dimension $D = 1$). La pente sur laquelle s'alignent les amas les plus grands (amas fractals de dimension $D = 1.88$) correspond à l'exposant de l'équation 3.11. Les résultats obtenus sur le flocon de Koch nous apprennent que la dimension d'homothétie des amas fractals est le double de cette pente. La figure

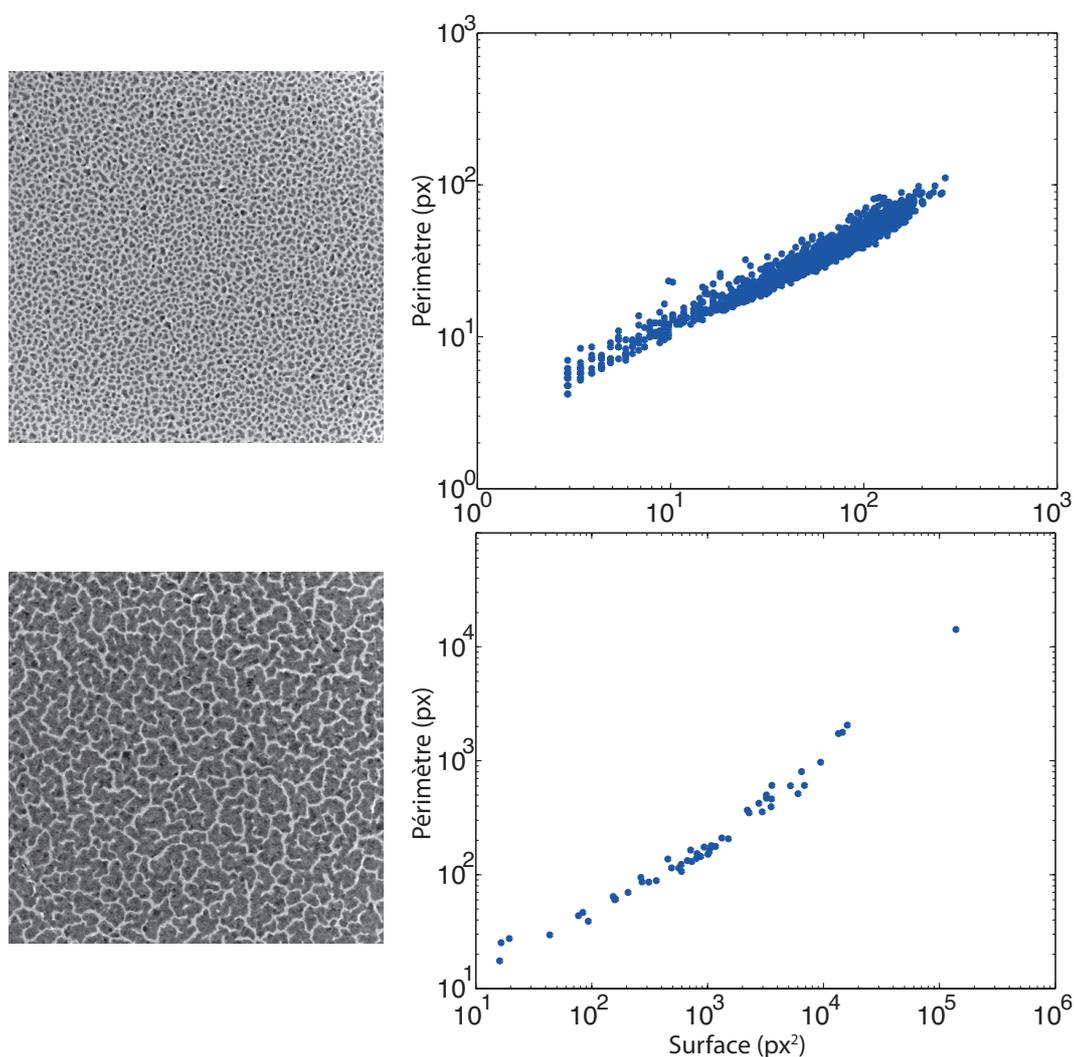


Figure 3.11 – Images TEM (gauche) des films d'or de 30% (haut) et 89% (bas) d'or. Diagrammes surface/périmètre correspondants (droite).

3.12 montre un exemple de courbe surface/périmètre en identifiant deux amas particuliers, et affichant leurs positions respectives sur le film d'or et sur la courbe surface/périmètre. La courbe grise de pente 0.5 est tracée avec la pente fixée (pas d'ajustement), en prenant comme préfacteur de l'équation 3.12 la moyenne des préfacteurs des 20 plus petits amas.

La courbe grise de pente la plus élevée n'est pas issue d'un ajustement, c'est une courbe de pente 0.94 en référence à la dimension fractale des amas de percolation (Voss et al. 1982, Nagatani 1986, Smirnov 1990). Le préfacteur de l'équation 3.11 est égal à celui du point de plus grand périmètre. Les amas euclidiens sont de plus petite taille que les amas fractals, qui sont issus de la fusion de plusieurs petits amas.

Certains films présentent donc des comportements non-euclidiens clairs. Nous allons voir dans la suite comment quantifier l'importance des amas fractals sur les films semi-continus.

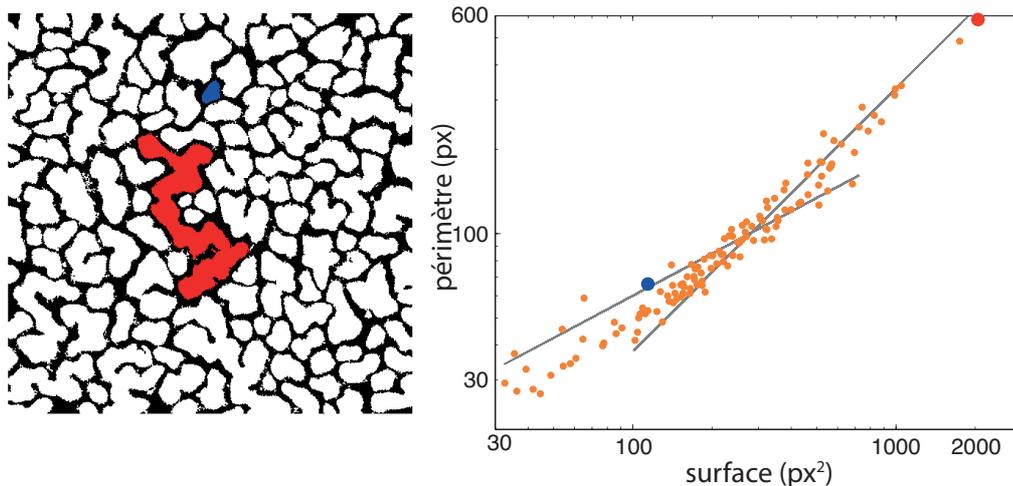


Figure 3.12 – Images TEM (après traitement informatique) d'un film d'or de fraction surfacique 70% (gauche). Diagramme surface/périmètre correspondant (droite).

Critère de présence des amas fractals

Une fois les courbes surface/périmètre obtenues pour chaque fraction surfacique d'or, nous avons défini une mesure permettant d'évaluer l'importance des amas fractals par rapport aux amas euclidiens. Nous utilisons la grandeur S_f/S_e , où S_f est la surface fractale totale, définie comme la somme des surfaces des amas fractals, et S_e la surface euclidienne totale, définie comme la somme des surfaces des amas euclidiens. Le choix de cette grandeur a été dicté par le fait que les effets optiques non-triviaux des films semi-continus semblent provenir de leur topologie fractale (Vries et al. 1989). Plus il y a d'amas fractals, plus les effets devraient se faire sentir, d'où le choix de retenir S_f/S_e comme mesure de leur importance dans la réponse optique du matériau.

Nous voyons sur la courbe de la figure 3.12 qu'il est malaisé de définir précisément la zone de séparation entre le comportement euclidien et le comportement fractal des amas. Nous avons choisi de prendre le point d'intersection des courbes grises (de pentes 0.5 et 0.94 en double échelle logarithmique) comme critère de séparation : tous les amas de surface supérieure à la surface du point d'intersection sont considérés comme fractals, tous les autres comme euclidiens. Nous avons calculé le rapport S_f/S_e pour chaque fraction

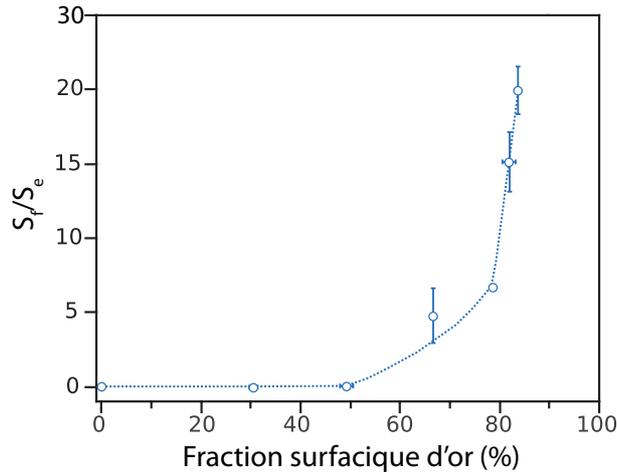


Figure 3.13 – Rapport de la surface des amas fractals et de la surface des amas euclidiens en fonction de la fraction surfacique d'or.

surfacique d'or, et pour plusieurs images TEM par fraction surfacique afin de minimiser les erreurs dues aux effets de bord des images. La figure 3.13 représente le rapport S_f/S_e en fonction de la fraction surfacique d'or. Les barres d'erreur horizontales représentent l'erreur sur la mesure de la fraction surfacique des films (elles sont souvent plus petites que la taille des points), les barres d'erreur verticales représentent l'erreur sur le rapport S_f/S_e , estimée sur plusieurs images TEM par film.

Le rapport S_f/S_e est proche de 0 pour les faibles fractions surfaciques, ce qui correspond au fait que la majorité des amas est constituée d'amas de forme quasi-circulaire, qui ont un comportement euclidien. Lorsque $p > 0.5$ le rapport S_f/S_e augmente, pour atteindre plus de 10 lorsque $p > 0.8$. Nous n'avons pas calculé S_f/S_e pour des fractions surfaciques supérieures à 0.85 car dans ce cas le film étant totalement percolé, il n'y a qu'un seul amas. L'augmentation brutale du rapport S_f/S_e permet de définir deux zones : la première, pour $p < 0.6$, où les amas euclidiens sont majoritaires (en terme de surface) sur le film, et la zone $p > 0.6$, dans laquelle ce sont les amas fractals qui dominent la surface du film. Nous nous attendons à ce que les propriétés optiques du film, en particulier les variations spatiales de LDOS en champ proche du film, soient influencées par l'existence de ces deux régimes.

3.1.5 Surintensités de champ électrique et modes localisés

Dans un article publié en 1998 (Shalaev et Sarychev 1998), Shalaev et Sarychev ont prédit l'existence de sur-intensités de champ électrique en champ proche de films semi-continus métalliques. En 1999, des expériences de mesure de l'intensité du champ électrique en champ proche et de spectroscopie de champ proche (Grésillon et al. 1999, Ducourtieux et al. 2001) ont confirmé la prédiction, montrant que les films semi-continus proches de la percolation électrique présentent des exaltations de l'intensité du champ électrique pouvant être localisées sur des distances plus petites que la longueur d'onde.

La cartographie en champ proche couplée à la spectroscopie montre que ces points chauds d'intensité (*hot spots*) se déplacent en fonction de la fréquence du rayonnement incident. La figure 3.14 est tirée de la référence Ducourtieux et al. 2001. Elle montre le résultat expérimental (haut) et théorique (bas) de la structure spatiale de l'intensité du champ électrique à la surface des films d'or semi-continus. On observe des sur-intensités de champ dont l'extension spatiale est plus petite (de l'ordre de la centaine de nanomètres) que la longueur d'onde ($\lambda = 790$ nm). La figure 3.15 tirée de Grésillon et al. 1999 montre les spectres de champ proche (calculés) à deux endroits différents (notés 1 et 2 sur la figure) du film semi-continu. Les pics présents dans le spectre ont une largeur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, et les mesures ont confirmé cette prévision. Il a également été montré que les *hot-spots* d'intensité se déplacent sur le film métallique en fonction de la polarisation du champ incident (Laverdant et al. 2008).

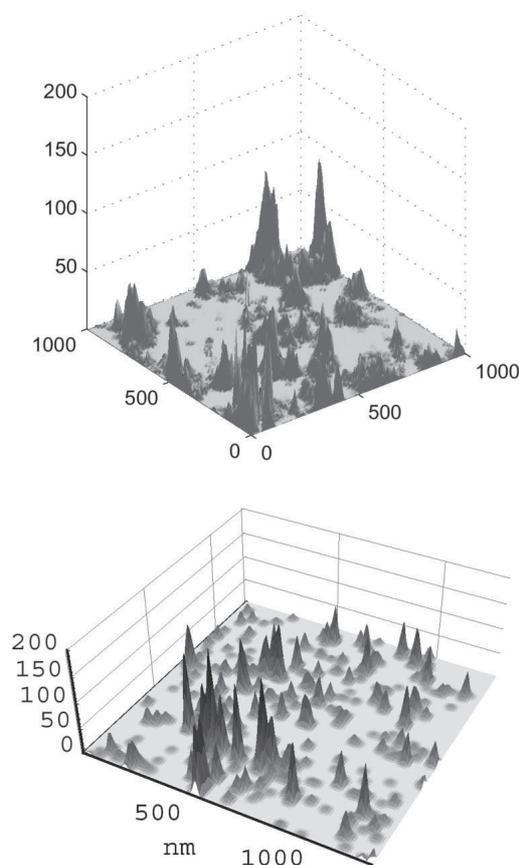


Figure 3.14 – Images SNOM mesurée (haut) et calculée (bas) sur un film semi-continu d'or au seuil de percolation à 790 nm (image tirée de Ducourtieux et al. 2001).

En 2001, Stockman *et al.* ont introduit le concept de localisation inhomogène, affirmant que les modes de surface des films semi-continus au seuil de percolation ne sont pas tous localisés (Stockman et al. 2001). D'après leurs conclusions, les modes du champ électrique sur les films métalliques peuvent être localisés ou délocalisés, un mode localisé étant constitué d'un petit nombre de *hot-spots* et insensible aux frontières du système (comme dans le phénomène de la localisation d'Anderson). Les modes délocalisés en re-

vanche seraient constitués d'un grand nombre de *hot-spots* couvrant toute la surface de l'échantillon. L'extension spatiale du mode complet (formé d'une multitude de *hot-spots*) est alors sensible à la taille du système. De plus, une distinction (indépendante du caractère localisé ou délocalisé des modes) sur le couplage des modes de surface au champ lointain permet de séparer les modes entre les modes radiatifs (*bright modes*) et les modes non-radiatifs (*dark modes*).

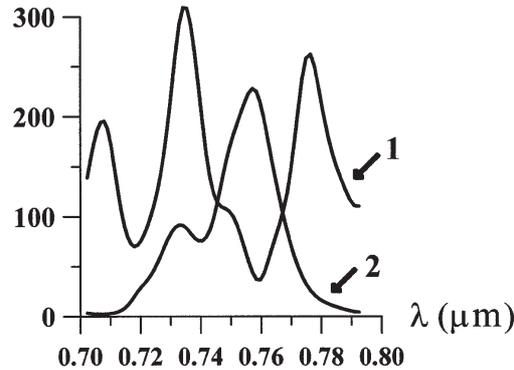


Figure 3.15 – Spectre de champ proche calculé en 2 points différents d'un film semi-continu d'or au seuil de percolation (image tirée de Grésillon et al. 1999).

Plus récemment, Seal *et al.* ont réalisé des mesures d'intensité en champ proche de films semi-continus afin d'étudier l'influence de la fraction surfacique de métal sur les fluctuations d'intensité électrique (Seal et al. 2006). Ils ont observé un minimum local des fluctuations d'intensité (contraste de *speckle*) à la percolation, les maxima des fluctuations étant de part et d'autre ($p < p_c$ et $p > p_c$) de la percolation. Les auteurs affirment que leurs résultats sont en accord avec le concept de localisation inhomogène.

Enfin, la référence Cang et al. 2011 présente une expérience qui permet de sonder les *hot-spots* d'un film d'aluminium sans utiliser de microscope de champ proche. L'expérience consiste à utiliser le mouvement brownien de molécules fluorescentes uniques et à mesurer l'intensité de fluorescence et la position des molécules qui viennent aléatoirement s'adsorber en coïncidence d'un *hot-spots*. C'est le premier résultat de mesure de la taille des *hot-spots* utilisant une sonde (des molécules fluorescentes uniques) dont la précision de localisation atteint l'échelle du nanomètre. Les auteurs concluent que l'intensité des *hot-spots* décroît exponentiellement latéralement et que leur taille est de l'ordre de 15 nm.

L'existence des *hot-spots* de champ électrique est démontrée expérimentalement et est reliée à la localisation spatiale des modes de surface des films semi-continus. Ces modes résultent de la diffusion multiple de plasmons de surface. On parle donc souvent de plasmons localisés. Nous avons cherché à savoir si nous pouvons obtenir des informations sur la localisation et les *hot-spots* avec des mesures de temps de vie de fluorescence. Notre objectif n'est pas de reprendre à nouveau des mesures en microscopie de champ proche, mais d'étudier la façon dont la LDOS est spatialement distribuée en champ proche des films d'or semi-continus. En effet, la LDOS est une grandeur fondamentale pour la caractérisation des propriétés optiques des nanostructures. Nous cherchons donc à en étudier

certaines propriétés. A cette fin, nous avons dispersé des émetteurs fluorescents de taille nanométrique sur les films d'or afin de mesurer leurs temps de vie de fluorescence, ce qui nous a permis d'obtenir les fluctuations spatiales de la LDOS.

3.2 Montage expérimental

Nous avons développé un montage classique de mesure de temps de vie de fluorescence, capable de mesurer des temps de vie de fluorescence dans la gamme 1-100 ns , avec la sensibilité suffisante pour mesurer la fluorescence issue d'émetteurs uniques. Dans cette section, nous allons détailler les différentes parties du montage expérimental.

3.2.1 Schéma de l'expérience

La figure 3.16 présente le schéma simplifié de notre expérience de mesure de temps de vie. Une source laser pulsée est spectralement filtrée à 560 nm puis envoyée dans un microscope inversé vers un objectif de grande ouverture numérique, qui focalise l'excitation sur l'échantillon. Les émetteurs présents sur l'échantillon absorbent le rayonnement, et le ré-émettent par émission spontanée (fluorescence). Une partie de l'émission de fluorescence de l'échantillon est émise à travers l'objectif, puis séparée de l'excitation par un miroir dichroïque ainsi qu'un filtre de fluorescence. Enfin, un miroir amovible permet de choisir entre l'observation plein champ de l'échantillon sur une caméra EM-CCD ou bien la mesure du temps de vie de fluorescence grâce à une photodiode à avalanche en régime de comptage de photons.

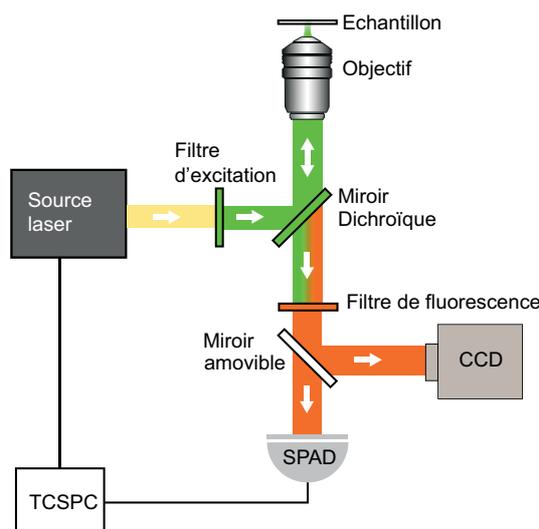


Figure 3.16 – Schéma de principe d'une expérience d'imagerie de fluorescence et de mesure de temps de vie de fluorescence (TCSPC : *Time Correlated Single Photon Counting*, CCD : *Charge Coupled Device*, SPAD : *Single Photon Avalanche Diode*).

3.2.2 Excitation

Nous allons maintenant détailler la partie amont du montage de mesure de temps de vie, en s'appuyant sur la figure 3.17 qui représente la préparation optique du faisceau d'excitation.

La source laser utilisée est un *super-continuum* (Fianium SC450). Cette source est composée d'un laser primaire pulsé de faible puissance (fréquence de répétition de 20 MHz) émettant à 1064 nm (infra-rouge), suivi d'un diviseur de fréquence acousto-optique (*pulse-picker*) puis d'une fibre amplificatrice (dopée Yb), et d'une fibre optique non-linéaire. Le *pulse-picker* permet de diminuer la fréquence de répétition de 20 MHz à 1, 2, 5 ou 10 MHz. La fibre non-linéaire est responsable de l'élargissement spectral du rayonnement incident : à partir d'un fondamental à 1064 nm, des processus non-linéaires au sein de la fibre (doublement de fréquence, somme de fréquence, différence de fréquence) permettent de générer toutes les composantes du spectre visible. La durée des impulsions est de l'ordre de 10 ps pour le laser primaire, et de l'ordre de 100 ps à la sortie de la fibre non-linéaire.

La fibre à cristal photonique est optimisée pour faire en sorte que le spectre du rayonnement issu du laser soit plat entre 400 nm et 800 nm. Le *super-continuum* est donc une source extrêmement pratique lorsqu'on a besoin de changer fréquemment la longueur d'onde d'excitation du système. Nous avons vérifié que le rayonnement issu du laser n'est pas polarisé (au sens où aucune direction de polarisation n'est privilégiée).

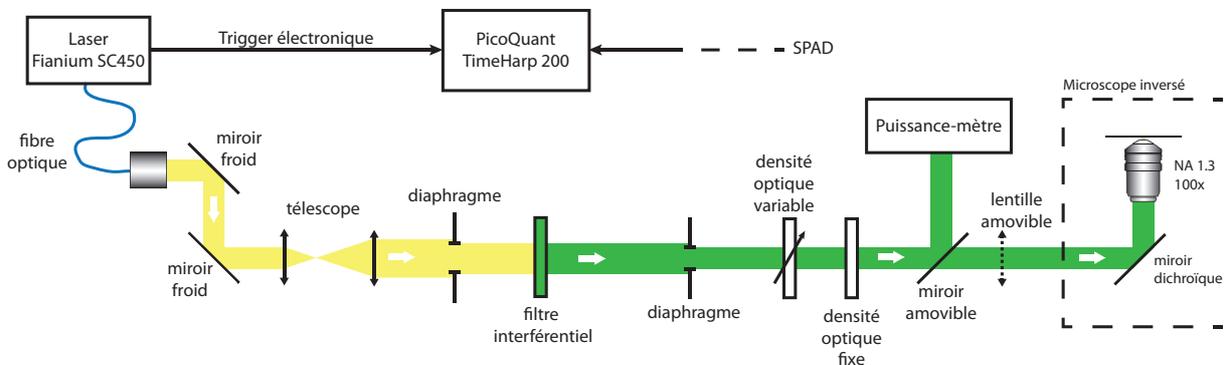


Figure 3.17 – Schéma de la partie d'excitation optique du montage de mesure de temps de vie de fluorescence.

Dès la sortie du rayonnement du laser (voir figure 3.17), nous avons placé deux miroirs *froids* : ils sont transparents dans l'infrarouge, et réfléchissants dans le visible (Thorlabs FM02). Ils permettent de supprimer l'infrarouge présent dans le rayonnement de la source laser (issu du fondamental à 1064 nm). Un télescope permet ensuite d'augmenter l'extension latérale du faisceau. Le filtrage spectral est effectué par un filtre interférentiel autour de 560 nm (largeur spectrale du filtrage : 20 nm, Semrock FF01-560 14/25). Un jeu de densités optiques permet de modifier la puissance incidente à volonté, suivi par un miroir amovible permettant la mesure de puissance. Enfin, une lentille amovible permet, si elle

est sur le trajet du faisceau, de défocaliser le faisceau en aval afin d'observer l'échantillon en plein champ.

Le faisceau entre alors dans un microscope inversé (Olympus IX-71), puis est réfléchi par un miroir dichroïque adapté vers un objectif à grande ouverture numérique (Olympus UPLFLN 100XOI2, $\times 100$, NA 1.3), qui focalise le faisceau à la limite de diffraction si la lentille amovible (figure 3.17, avant l'entrée dans le microscope) n'est pas sur le trajet du faisceau, ou bien qui étale le faisceau sur une zone de $50 \mu\text{m}$ de diamètre sur l'échantillon permettant l'observation plein champ.

3.2.3 Détection

Nous allons détailler la partie optique de la détection du signal de fluorescence, puis la partie électronique.

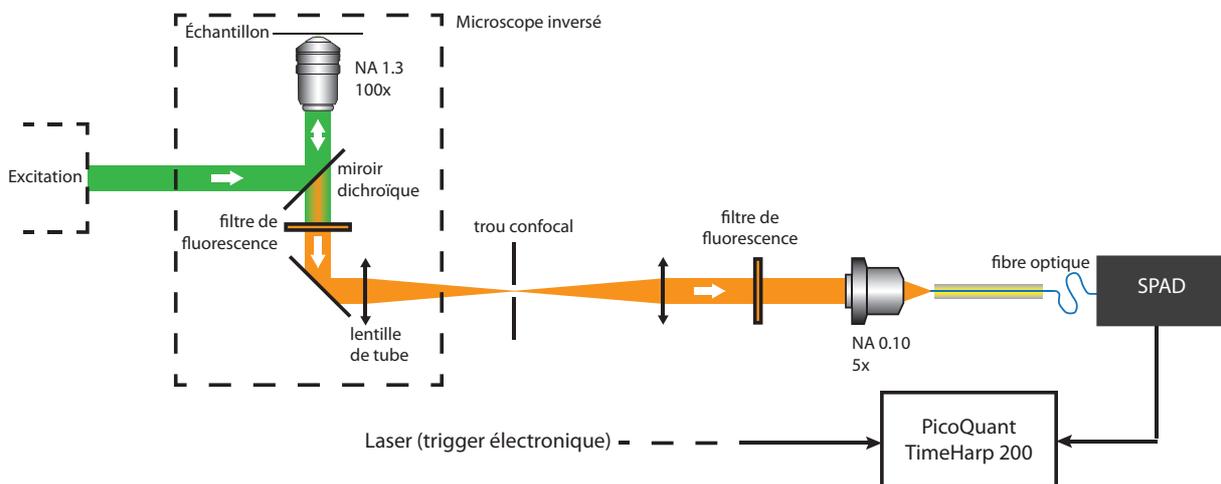


Figure 3.18 – Schéma de la partie détection du montage de mesure de temps de vie de fluorescence.

Chemin optique de détection

Les objets fluorescents présents sur l'échantillon émettent une partie du signal de fluorescence à travers l'objectif qui a servi pour l'excitation (figure 3.18). De plus, une partie du faisceau incident (à 560 nm) est réfléchi par le substrat de l'échantillon, et s'ajoute au signal de fluorescence. Un miroir dichroïque (Semrock Di01-R561x36) ainsi qu'un premier filtre de fluorescence (Semrock BLP01-561R-25) permettent de supprimer presque entièrement ce rayonnement, pour ne laisser passer que le signal de fluorescence. À la sortie du microscope inversé, une lentille de tube focalise le faisceau sur un trou confocal. Ce diaphragme de $50 \mu\text{m}$ permet une sélection spatiale dans les trois directions de l'origine de la lumière passant par le trou. La position du trou selon l'axe optique permet de sélectionner le plan de l'échantillon duquel provient la lumière pouvant passer à travers le trou. Sa position latérale (dans le plan perpendiculaire à l'axe optique) permet de sélectionner

la zone latérale du plan précité. En considérant le grossissement de l'objectif (x100), la focale de la lentille de tube et le diamètre du trou confocal, on trouve que le trou confocal sélectionne la fluorescence émise par une zone de l'ordre de $0.7 \mu\text{m}$ de diamètre sur l'échantillon. Le trou confocal permet également de minimiser le bruit optique ambiant.

Après le trou confocal, une lentille convergente permet de collimater le faisceau, qui passe ensuite par un autre filtre de fluorescence (Semrock FF01-607/70-25, filtre passe bande de largeur 70 nm centré sur 607 nm) afin de supprimer les résidus du faisceau d'excitation. Un objectif de faible grossissement (Newport, x5, NA 0.10) permet enfin de coupler la fluorescence dans une fibre optique multimode de $100 \mu\text{m}$ de diamètre de coeur et d'ouverture numérique de 0.29, qui conduit les photons de fluorescence vers le compteur de photons.

Le détecteur utilisé est une photodiode à avalanche (Perkin Elmer, SPCM-AQR 15) fonctionnant dans en régime de comptage de photons. La partie sensible du détecteur est constituée d'une puce de silicium de $180 \mu\text{m}$ de diamètre. Ce dispositif permet de mesurer des flux extrêmement faibles de photons, et dispose d'un nombre de coups d'obscurité (*dark count*) de moins de 50 coups par seconde. Le taux de conversion photon/impulsion électronique est supérieur à 50% entre 500 nm et 850 nm, et atteint plus de 70% à 700 nm. La photodiode à avalanche est limitée par un temps mort d'environ 80 ns, ce qui signifie qu'elle ne peut pas mesurer le temps d'arrivée d'un photon si le précédent est arrivé moins de 80 ns avant. Le taux de comptage maximal est donc $1/80 \text{ ns} = 12,5 \text{ MHz}$.

Nous disposons également d'une caméra EM-CCD refroidie (Andor iXon 897) permettant l'observation plein champ d'une zone de $50 \mu\text{m}$ de diamètre sur l'échantillon. La caméra est représentée sur la figure 3.16 mais pas sur la figure 3.18. Pour observer l'échantillon en plein champ, la lentille amovible (voir la figure 3.17) doit être positionnée sur le chemin du faisceau.

Electronique de détection

Afin de mesurer un temps de vie de fluorescence, il faut disposer d'une impulsion électrique synchronisée avec les impulsions optiques du laser. Nous utilisons pour cela une sortie électronique présente sur le boîtier du laser, qui envoie une impulsion électrique (signal TTL) à chaque impulsion optique. De même, le détecteur envoie un signal électrique à chaque photon reçu (photon de fluorescence, bruit d'obscurité ou bruit ambiant). Ces deux signaux sont envoyés dans une carte de mesure de temps de vie. Nous avons utilisé une carte de mesure de temps de vie de fluorescence (PicoQuant, TimeHarp 200) permettant de mesurer des délais aussi courts que 32 picosecondes (ps).

La mesure du temps de vie de fluorescence suit alors la procédure suivante (procédure *stop-start*) : dès qu'un photon est reçu sur la photodiode à avalanche (le photon est issu des émetteurs excités par l'impulsion optique n du laser), la carte d'acquisition déclenche son horloge interne et attend l'impulsion $n + 1$ du laser. Le temps Δt entre la mesure du photon et l'impulsion laser suivante est stocké puis ajouté sur l'histogramme des délais.

Cette procédure est répétée autant de fois qu'il y a de photons mesurés. L'histogramme est alors inversé temporellement, afin de donner la décroissance de fluorescence classique. Ce schéma de mesure inversé (*stop-start* à la place de *start-stop*) est mis en place par le constructeur de la carte pour des raisons de performances du système.

La carte d'acquisition permet également d'enregistrer le temps d'arrivée de chaque photon avec une précision de 100 ns (grâce à son horloge interne, moins précise pour mesurer des temps absolus que des temps relatifs). Cette donnée sert à tracer l'intensité de fluorescence au cours de la mesure.

3.2.4 Choix des émetteurs fluorescents

Quels émetteurs fluorescents pour notre expérience ?

L'expérience que nous avons réalisée est la suivante : nous avons dispersé de manière aléatoire des émetteurs fluorescents nanoscopiques sur la surface d'un film d'or semi-continu, afin de mesurer les variations spatiales de LDOS en fonction de la fraction surfacique d'or p . Nous allons maintenant expliquer les critères qui nous ont permis de choisir les sources fluorescentes, puis détailler les propriétés de fluorescence pour chaque type de source envisagé. Les différents paramètres à prendre en compte sont listés ci-dessous :

Temps de vie de référence Le temps de vie de référence est mesuré lorsque l'émetteur est adsorbé sur une lame de verre. Ce temps de vie doit être accessible à la gamme de mesure de temps de vie de notre expérience.

Section efficace d'absorption La section efficace d'absorption doit être la plus grande possible afin d'augmenter le signal de fluorescence.

Taille Notre objectif est de mesurer la LDOS en faisant une moyenne spatiale la plus petite possible (dans les trois directions). Cela demande d'utiliser une source la plus petite possible qui permette tout de même d'émettre un signal mesurable en présence du film métallique (la transmission de la fluorescence à travers le film d'or diminue l'intensité mesurée, comme le montre la figure 3.4).

Spectre d'émission La longueur d'onde d'émission de la source doit être compatible avec la gamme de fréquences dans laquelle le plateau d'absorption des films d'or semi-continus est présent (*i.e.* pour des longueurs d'onde supérieures à 650 nm).

Nombre de dipôles émetteurs Les sources fluorescentes peuvent être des émetteurs uniques (molécule organique, quantum dot, centre NV unique du diamant) ou bien présenter un grand nombre de dipôles de transition (nanodiamants avec plusieurs centres NV, billes fluorescentes).

Photostabilité La photostabilité désigne la stabilité de l'émission de fluorescence dans le temps. Plus un émetteur est photostable, plus il va être capable d'émettre des photons longtemps sous excitation constante. Nous devons privilégier un émetteur avec une photostabilité suffisante pour être en mesure de mesurer son temps de vie avec une bonne précision.

Clignotement Lorsqu'ils sont excités de façon continue, certains émetteurs alternent entre un état où ils émettent de la fluorescence (état *on*) et un état dans lequel ils n'émettent plus de signal de fluorescence (état *off*). Dans la mesure du possible, c'est un phénomène à éviter pour maximiser le signal émis au cours du temps.

Nous allons maintenant décrire rapidement quatre types de sources fluorescentes qui peuvent être candidates pour la mesure des variations spatiales de LDOS en champ proche d'un film d'or semi-continu : les molécules organiques, les quantum dots, les centres NV du diamant et les billes de polymère dopées avec des molécules organiques (nommées ci-après *billes fluorescentes*). Pour plus de détails, les caractéristiques de fluorescence des molécules organiques, centres NV du diamant et quantum dots sont comparées dans la référence Faklaris 2009.

Molécules organiques Les molécules organiques sont des émetteurs fluorescents utilisés de longue date en biologie comme marqueurs fluorescents. Elles sont caractérisées par leur faible photostabilité (de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes à température ambiante dans l'air ou l'eau, pouvant atteindre plusieurs minutes dans des matrices de polymères). Ce sont des molécules, leur taille est donc de l'ordre du nanomètre. Il est aujourd'hui habituel de travailler avec des molécules uniques, que ce soit pour de la spectroscopie ou des mesures de temps de vie de fluorescence (Weiss 1999). La figure 3.19 (gauche) représente le signal de fluorescence d'une molécule unique d'Atto647n qui est d'abord stable, puis passe brutalement à 0 au moment où la molécule photo-blanchit (*photo-bleaching*). La figure 3.19(droite) représente la décroissance de fluorescence de la même molécule. Les molécules organiques présentent généralement un décalage de Stokes de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, et ont un temps de vie de fluorescence de l'ordre de la nanoseconde.

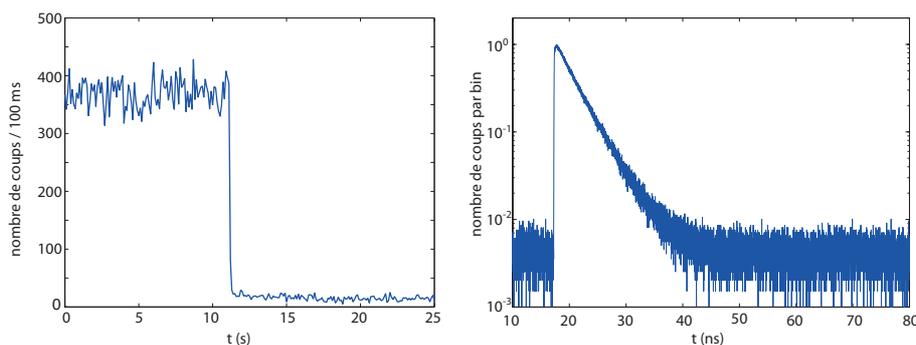


Figure 3.19 – Signal de fluorescence (gauche) et décroissance de fluorescence (droite) d'une molécule unique d'Atto 647n.

Quantum dots Les quantum dots sont des nanocristaux de semi-conducteurs fluorescents de quelques nanomètres pouvant exister en solution (quantum dots colloïdaux) ou sur des substrats (quantum dots épitaxiés). Ils ont un grand nombre d'applications en biologie et en physique (Bera et al. 2010, Michalet et al. 2005). Ils ont une taille de quelques

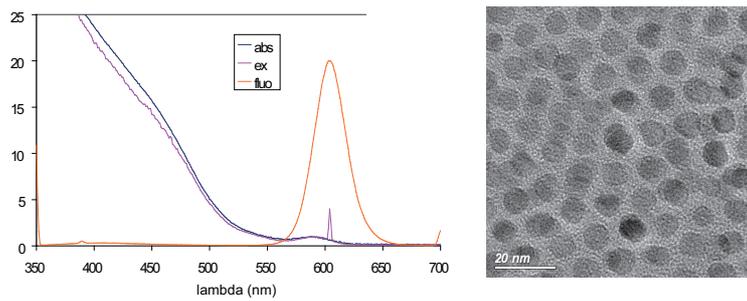


Figure 3.20 – Spectres d’absorption, d’excitation et de fluorescence de nanocristaux coeur/coque de CdSe/CdS (gauche). Image TEM de quantum dots (droite, figures tirées de Mahler 2009).

nanomètres (voir la figure 3.20), et un temps de vie de fluorescence de l’ordre de quelques dizaines de nanosecondes. Leur section efficace d’extinction est de l’ordre de celle d’une molécule organique (Faklaris 2009). Ils sont sensibles au photoblanchiment, et présentent un clignotement notable (Mahler et al. 2008). Chaque nanocristal est un émetteur unique. La figure 3.20 (gauche) montre les spectres d’absorption, d’excitation et de fluorescence de quantum dots colloïdaux en CdSe/Zns (coeur/coque).

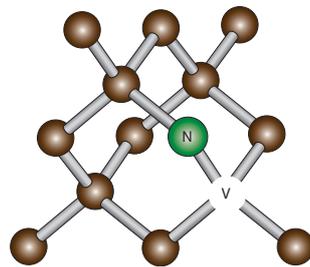


Figure 3.21 – Structure cristallographique d’un centre NV du diamant.

Centres colorés du diamant Les centres colorés du diamant désignent les défauts du diamant qui se comportent comme un système quantique pouvant fluorescer. En particulier, le défaut appelé *NV* (pour *Nitrogen-Vacancy*) désigne le fait d’avoir, dans du diamant, un atome d’azote substitué à un atome de carbone, placé à côté d’une lacune (une position atomique non remplie, voir la figure 3.21). Ce défaut existe en deux états de charge, le NV^- et le NV^0 . La figure 3.22 (tirée de Cuche 2010) présente les spectres d’émission des deux types de centres *NV*. Le temps de vie de fluorescence des centres *NV* est de l’ordre de la dizaine de nanosecondes. Leur section efficace d’absorption est de 10 à 100 fois moins importante que celle des quantum dots ou des molécules organiques (Faklaris 2009). Ces centres *NV* sont généralement créés dans des nanocristaux de diamants (leur taille variant de 10 nm à 100 nm) par irradiation puis recuit. Il est possible d’avoir un centre *NV* unique dans un nanocristal, ou bien plusieurs centres émetteurs dans le même nanocristal. Les centres *NV* du diamant ont la particularité d’être parfaitement photostables : l’émission de fluorescence n’est pas sensible au photoblanchiment, ce qui

les rend particulièrement appréciés pour les applications de cryptographie quantique et d'émission de photons uniques (Beveratos et al. 2001, Cuche et al. 2009b).

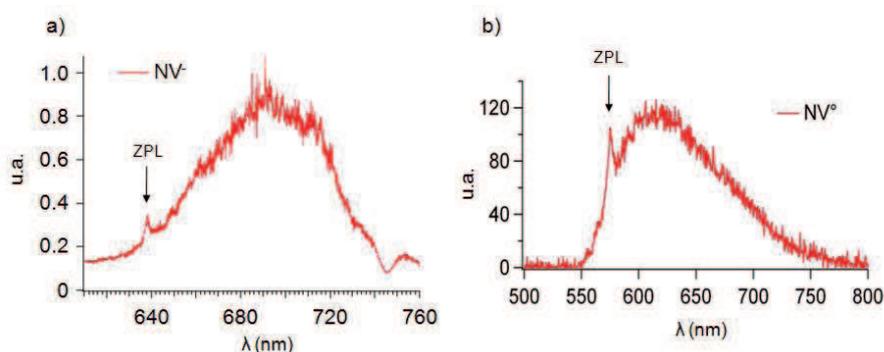


Figure 3.22 – a) Spectre d'émission d'un centre NV^- du diamant. b) Spectre d'émission d'un centre NV^0 du diamant.

Billes de polystyrène dopées Les billes fluorescentes sont des sources constituées d'une matrice de polymère, dans laquelle sont incluses des molécules organiques fluorescentes. La taille de la bille peut varier de 20 nm à plus de 200 nm, le nombre d'émetteurs dépendant de la taille de la bille. Cette source partage avec les molécules organiques le fait d'avoir un temps de vie de fluorescence de quelques nanosecondes (Birowosuto et al. 2010). En revanche, la photo-stabilité des billes fluorescentes est augmentée par rapport aux molécules organiques, pour deux raisons : le plus grand nombre d'émetteurs (qui demande donc une puissance d'excitation moins grande pour le même signal de fluorescence) et la protection de la matrice de polymère. Il est possible d'observer des billes fluorescentes de 25 nm pendant plus de 30 minutes sans diminution gênante du signal de fluorescence. La figure 3.23 montre les spectres d'excitation et d'émission de billes fluorescentes (Invitrogen Red 25 nm), qui sont sensiblement les mêmes que ceux des molécules organiques dans la bille.

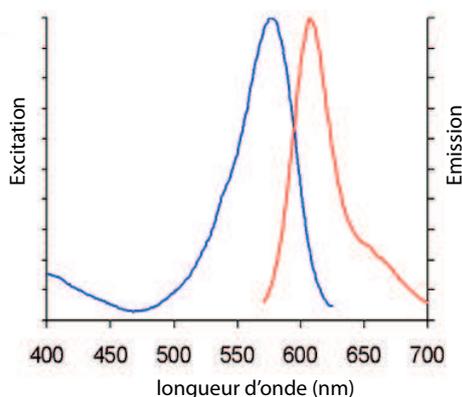


Figure 3.23 – Spectre d'absorption et d'émission des billes fluorescentes F-8786 d'Invitrogen.

Au regard des critères de choix, nous avons décidé d'utiliser des billes fluorescentes.

En effet, les quantum dots présentent l'inconvénient d'être des émetteurs uniques, et comme le processus de dispersion des sources sur l'échantillon ne nous permet pas de contrôler la direction du moment dipolaire de transition de l'émetteur, l'interprétation des données obtenues serait malaisée. Pour la même raison, les molécules organiques ne sont pas des candidats acceptables pour notre expérience (sans compter leur forte propension au photoblanchiment). Enfin, les centres *NV* des nanocristaux de diamant pourraient être de bons candidats, mais leur faible section efficace d'excitation invalide leur utilisation pour cette expérience. Pour d'autres applications (voir le chapitre suivant), nous utilisons les centres *NV* du diamant (en collaboration avec Géraldine Dantelle et Thierry Gacoin).

Les billes choisies ont un diamètre de 25 nm, et sont composées de plusieurs dizaines d'émetteurs. Ceci permet d'assurer la mesure de la LDOS de manière isotrope, au sens où le nombre d'émetteurs permet d'effectuer une moyenne sur les orientations des dipôles de transition (voir l'annexe D pour une justification). D'autre part, le grand nombre d'émetteurs ainsi que la protection par la matrice de polymère permet d'obtenir un émetteur stable sur des durées compatibles avec la mesure de temps de vie.

Signal et temps de vie de fluorescence

Le montage expérimental décrit et les émetteurs choisis, nous allons maintenant présenter brièvement un exemple de mesure obtenue sur une bille fluorescente unique de 25 nm de diamètre (Invitrogen red fluorescent 580/605 F-8786). Une solution diluée de billes a été dispersée (par *spin-coating*) sur une lamelle de verre, puis placée sur le microscope inversé. Grâce à la caméra EM-CCD, une bille unique est placée dans le spot focal de l'objectif, puis son signal de fluorescence et son temps de vie sont mesurés en suivant la procédure détaillée ci-dessus. Le résultat de la mesure est présenté sur la figure 3.24. Le temps de vie est représenté en échelle semi-logarithmique dans laquelle une distribution exponentielle décroissante est représentée par une droite de pente négative, dont l'opposé de la pente est le taux d'amortissement de l'émetteur fluorescent. Dans le cas des billes fluorescentes, on obtient une monoexponentielle.

Dans cet exemple, le taux d'amortissement est de 0.15 ns^{-1} , correspondant à un temps de vie de l'ordre de 6 ns. La fréquence de répétition des impulsions optiques du laser est adaptée au temps de vie des sources, afin d'obtenir le meilleur signal de fluorescence (pour minimiser les temps de mesure) tout en conservant suffisamment de temps entre deux impulsions pour avoir accès à des délais de plusieurs fois le temps de vie. Nous avons fixé, pour ces émetteurs fluorescents, la fréquence de répétition à 10 MHz.

Remarque : la mesure du temps de vie de fluorescence s'appuie sur les photons rayonnés en champ lointain par le système émetteur/environnement. Pourtant, c'est bien le taux d'amortissement total Γ qui est mesuré, et non le taux d'amortissement radiatif Γ^R . Pour l'expliquer, nous pouvons raisonner sur un ensemble de N émetteurs (avec $N \gg 1$) qui sont tous excités à l'instant $t = 0$. L'intensité de fluorescence émise par cet ensemble d'émetteurs décroît au cours du temps comme $\exp(-\Gamma t) = \exp(-[\Gamma^R + \Gamma^{NR}]t)$. L'inten-

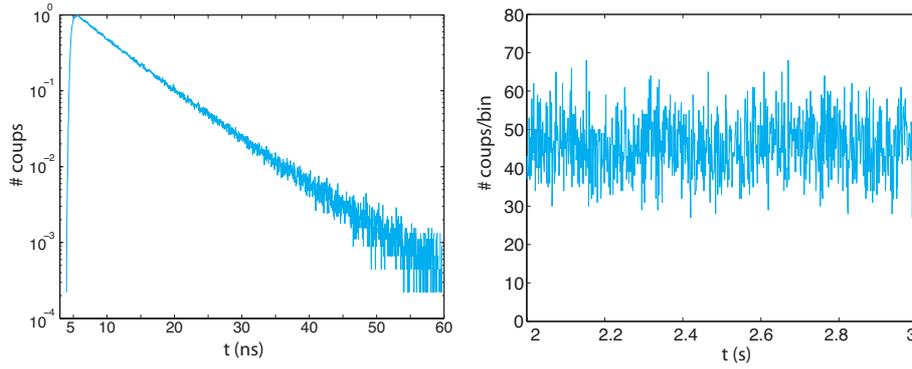


Figure 3.24 – Décroissance de fluorescence (gauche) et intensité de fluorescence (droite, avec un pas d'intégration de 1 ms) d'une bille fluorescente de 25 nm sur un substrat de verre.

sité de fluorescence est donc proportionnelle à tout instant au nombre d'émetteurs encore excités.

Considérons un premier cas où l'environnement n'est pas absorbant. Dans ce cas, on note $\Gamma_1 = \Gamma^R$ le résultat de la mesure du taux d'amortissement. On considère ensuite le même environnement (tel que Γ^R est inchangé) avec de l'absorption. Une partie de l'énergie étant dissipée par absorption (Γ^{NR}), le signal de fluorescence décroîtra plus vite, et donc la mesure du taux d'amortissement donnera un résultat $\Gamma_2 > \Gamma_1$. L'absorption influe donc sur le résultat de la mesure, prouvant que le taux d'amortissement mesuré est bien le taux d'amortissement total.

3.3 Fluctuations spatiales de la LDOS sur les films d'or désordonnés

Nous avons étudié la distribution spatiale de la densité d'états électromagnétique locale (LDOS) à la surface des films d'or semi-continus en faisant varier deux paramètres différents : la distance entre le film d'or et les émetteurs fluorescents (contrôlée par l'épaisseur d'un *spacer* de silice), et la fraction surfacique d'or (contrôlée par l'épaisseur massique d'or déposée).

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la mesure du temps de vie de fluorescence τ permet d'avoir accès au taux d'amortissement total de l'émetteur $\Gamma = 1/\tau$, qui est lui-même relié à la LDOS $\rho(\mathbf{r}, \omega)$ par la relation $\Gamma = \pi\omega/(\hbar\epsilon_0)|\mathbf{p}|^2\rho(\mathbf{r}, \omega)$ où ω est la fréquence d'émission et \mathbf{p} le dipôle de transition de l'émetteur (Wylie et Sipe 1984). Mesurer le temps de vie de l'émetteur revient à mesurer la LDOS à la position de l'émetteur à la fréquence d'émission (moyennée sur le volume de l'émetteur et sur sa largeur spectrale).

3.3.1 Influence de la distance à la surface

Le premier résultat que nous présentons dans cette section concerne l'influence de la distance entre le film métallique et les émetteurs sur la statistique de LDOS. Le terme *spacer* désigne la couche de silice (SiO_2) déposée sur le film d'or avant d'y disperser les émetteurs fluorescents. Cette couche séparatrice a plusieurs effets sur l'interaction entre l'émetteur et le film semi-continu :

Diminution du *quenching* L'interaction de champ proche entre un émetteur fluorescent et une particule métallique est dominée par les effets non-radiatifs (absorption par le métal). Eloigner les émetteurs du métal permet de diminuer l'absorption par la couche d'or, et ainsi augmenter le signal de fluorescence. Cela revient à dire qu'on diminue la désexcitation dans des modes purement non-radiatifs.

Augmentation de la moyenne spatiale latérale Si la bille est en champ proche du métal à une distance z , elle est sensible à une zone d'extension latérale de l'ordre de z sur le métal. Eloigner la bille la rend sensible à un plus grand nombre d'amas d'or, et donc augmente la zone sur laquelle la moyenne spatiale de la LDOS est effectuée.

Réduction de la distribution verticale du champ électrique Les modes localisés présents sur un film semi-continu d'or ont une décroissance exponentielle en fonction de la distance au film. Comme le montre la figure 3.25, l'ajout d'un *spacer* réduit l'hétérogénéité des taux d'amortissement dans la direction perpendiculaire au plan du film. En conséquence, la distribution des taux d'amortissement des molécules contenues dans la bille fluorescente est moins large grâce au *spacer*, ce qui se traduit de manière expérimentale par un signal monoexponentiel (faible dispersion des taux d'amortissement autour de la valeur moyenne). Dans le cas contraire (pas de *spacer*, ou un *spacer* très fin), la décroissance de fluorescence est multiexponentielle (Sapienza et al. 2011 et Birowosuto et al. 2010).

Diminution du taux d'amortissement moyen Le fait d'éloigner la bille fluorescente du film d'or semi-continu a pour conséquence une diminution du taux d'amortissement moyen car l'intensité produite par chaque mode dans la bille est réduite et réduit donc la LDOS.

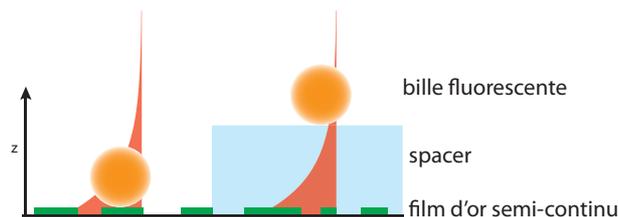


Figure 3.25 – Schéma en coupe des échantillons. Le *spacer* permet de réduire la distribution verticale d'intensité électromagnétique ressentie par la bille. Il permet également d'éviter le *quenching* de fluorescence, *i.e.* la diminution du signal de fluorescence à cause de l'absorption trop importante dans le métal.

Afin de tester expérimentalement l'influence du *spacer*, nous avons fabriqué 3 échantillons différents, présentés en coupe sur la partie droite de la figure 3.26. Ils sont constitués d'une

couche d'or semi-continue au voisinage de la percolation, d'un *spacer* de silice d'épaisseur variable (20 nm, 40 nm et 80 nm), et des billes fluorescentes déposées par *spin-coating* (10 secondes à 900 tours/minute, puis 30 secondes à 3000 tours/minute). L'épaisseur massique d'or est la même pour les 3 échantillons pour lesquels elle n'est pas nulle. Nous n'avons pas réalisé d'image TEM pour ces échantillons. Un échantillon de référence, constitué des billes fluorescentes dispersées sur une lamelle de verre a également été réalisé.

Nous avons ensuite mesuré le temps de vie de fluorescence de 30 billes différentes sur chaque échantillon, en prenant garde de toujours mesurer le signal issu d'une unique bille. Pour s'en assurer, la dilution des billes était suffisamment grande pour avoir une densité finale de billes de l'ordre de $10^{-2} \mu\text{m}^{-2}$. Le montage confocal permet donc d'isoler le signal provenant d'une bille unique. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 3.26. La partie droite de la figure présente les échantillons, la partie gauche représente la distribution des taux d'amortissement pour chaque échantillon.

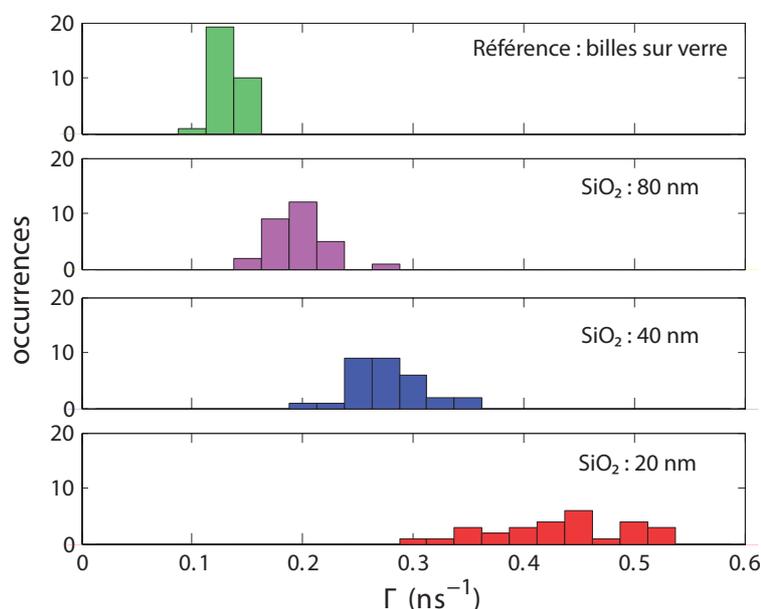


Figure 3.26 – Distribution des taux d'amortissement pour 3 épaisseurs de SiO_2 , et comparaison à la référence.

L'influence de l'épaisseur de silice a deux conséquences visibles : un effet sur la moyenne de la distribution, et un effet sur sa largeur.

Effet sur la moyenne de la distribution Dans la situation de référence (billes sur verre), la distribution est centrée autour de $\Gamma = 0.15 \text{ ns}^{-1}$. La proximité du métal augmente la moyenne du taux d'amortissement (processus non-radiatifs principalement), et ce d'autant plus que les billes sont proches du métal. Lorsque la distance n'est plus que de 20 nm, la moyenne du taux d'amortissement atteint 0.46 ns^{-1} , trois fois plus importante que dans la situation de référence. Comme dans le cas d'une surface plane (voir le chapitre 5), le couplage à des modes non-radiatifs est responsable d'une forte absorption (*quenching*). L'augmentation de la moyenne de

la distribution du taux d'amortissement est donc expliquée par la présence du métal en champ proche des billes fluorescentes.

Effet sur la largeur de la distribution La largeur de la distribution est également fortement modifiée par la présence du film d'or semi-continu : l'écart-type de la distribution pour l'échantillon de référence vaut $1.4 \cdot 10^{-2} ns^{-1}$, il augmente lorsque les billes fluorescentes sont en présence du film semi-continu pour atteindre $7.3 \cdot 10^{-2} ns^{-1}$ lorsque l'épaisseur du *spacer* est de 20 nm. L'explication de cet élargissement notable provient de la structure désordonnée du film semi-continu. Ce résultat est une première manifestation du caractère complexe de l'échantillon, qui ne se comporte pas comme un film homogène équivalent. En effet, les billes fluorescentes sont toutes à des endroits différents sur l'échantillon, chaque position étant caractérisée par la forme des amas d'or, leur taille, et la distance entre les amas proches. Le caractère désordonné du film d'or conduit à une distribution importante des tailles d'amas, ce qui conduit à une forte dispersion de la LDOS, et donc à une augmentation de la largeur de la distribution des taux d'amortissement. Plus le *spacer* est épais, moins cet effet est important, à cause de l'effet de moyenne spatiale : la bille étant plus éloignée du film d'or, le taux d'amortissement moyen mesuré sur une bille prend en compte une plus grande zone (latérale) de l'échantillon.

Ces deux résultats (l'effet sur la moyenne et l'effet sur la largeur de la distribution) montrent un effet net du caractère désordonné du film. Les fluctuations spatiales de LDOS dépendent fortement de la distance entre le film et les émetteurs.

D'autre part, cette expérience confirme nos prévisions : si le *spacer* est trop épais, la moyenne de la distribution est peu modifiée, et les fluctuations spatiales seront d'autant plus faibles que le *spacer* est épais. En revanche, si le *spacer* est trop fin, deux difficultés peuvent apparaître : tout d'abord, le *quenching* risque de rendre impossible la mesure du signal de fluorescence. Ensuite, la taille finie de la bille (25 nm) va avoir pour conséquence l'augmentation de la distribution des taux d'amortissement au sein d'une même bille, et l'apparition d'une décroissance de fluorescence multi-exponentielle. En conclusion, pour l'expérience suivante qui consiste à étudier l'influence de la fraction surfacique d'or, et dans laquelle l'épaisseur du *spacer* est constante, nous fixons l'épaisseur de la couche de silice à 40 nm.

3.3.2 Influence de la fraction surfacique d'or

Nous avons vu précédemment que les films d'or désordonnés présentent trois régimes distincts qui se succèdent durant la croissance :

1. Pour des fractions surfaciques faibles ($f < 50\%$), les grains d'or sont de forme quasi-sphérique et se comportent comme des nanoparticules isolées.
2. Lorsque la fraction surfacique augmente ($50\% < f < 90\%$), les amas d'or fusionnent et forment des structures fractales.

3. Aux grandes fractions surfaciques ($f > 90\%$), le film tend vers une couche continue d'or.

La figure 3.27 présente les distributions spatiales des taux d'amortissement pour deux films : l'un correspondant au régime 1 (histogramme a, $f = 30\%$) et l'autre au régime 2 (histogramme b, $f = 82\%$), avec les images TEM respectives de chaque échantillon. Nous avons mesuré le temps de vie de fluorescence d'environ 100 émetteurs différents sur chaque échantillon. Les distributions du taux d'amortissement de ces deux films présentent des différences flagrantes. L'augmentation de f décale la distribution vers les grands taux d'amortissement (la moyenne augmente de 0.19 ns^{-1} à 0.32 ns^{-1}) et élargit la distribution. En particulier, on observe quelques billes fluorescentes qui présentent un taux d'amortissement très élevé ($\Gamma > 0.45 \text{ ns}^{-1}$), brisant la symétrie de la distribution. Ce comportement n'est observé que pour des fractions surfaciques de l'ordre de 80%, ce qui correspond dans notre cas à des films proches de la percolation électrique.

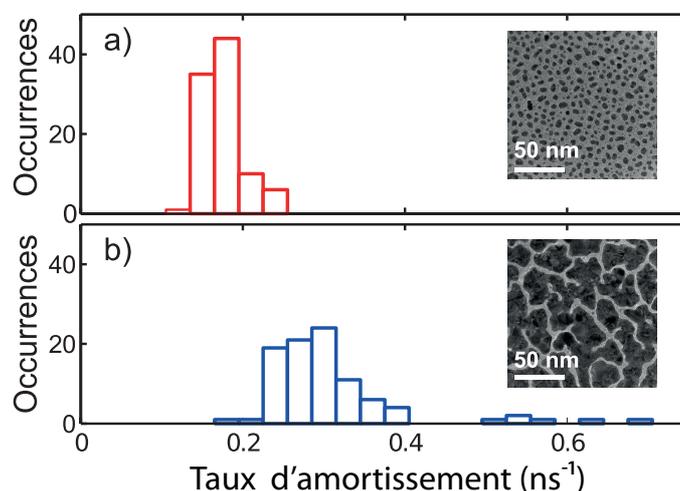


Figure 3.27 – Distribution spatiale du taux d'amortissement pour 2 fractions surfaciques d'or différentes (30% en haut, 82% en bas)

Nous proposons l'explication suivante de ce comportement : aux faibles fractions surfaciques, l'excitation optique en champ lointain du film d'or désordonné génère une figure de *speckle* qui peut s'interpréter comme la conséquence de la diffusion par des grains d'or indépendants (Seal et al. 2005, Laverdant et al. 2008). Les fluctuations spatiales de la valeur du champ électrique sont alors relativement faibles (figure 3.27, haut). Lorsque les amas d'or fusionnent puis deviennent fractals (régime 2), le caractère auto-similaire des amas permet au film d'or de présenter un très grand nombre de longueurs caractéristiques, ce qui engendre une résonance plasmon spectralement étendue dans le régime du proche infrarouge (Shalaev 1999). En conséquence, l'amplitude des modes propres de la surface montre des fluctuations spatiales importantes d'extension latérale bien plus petite que la longueur d'onde (Grésillon et al. 1999), les *hot spots*. Les billes fluorescentes se trouvant en coïncidence (ou proches) d'un *hot spot* de champ électrique ressentent une LDOS plus importante, ce qui se traduit par un taux d'amortissement anormalement élevé.

La présence d'une asymétrie due à des grandes valeurs du taux d'amortissement à également été prédite (Froufe-Pérez et al. 2007, Froufe-Pérez et Carminati 2008, Pierrat et Carminati 2010, Cazé et al. 2010) puis mesurée (Sapienza et al. 2011) dans le cas des milieux diffusants en volume.

3.3.3 Variance normalisée du taux d'amortissement

Nous avons ensuite étendu notre mesure de la distribution spatiale du taux d'amortissement à un plus grand nombre de fractions surfaciques d'or (la liste des fractions surfaciques est la suivante : $p \in [0.30 ; 0.49 ; 0.67 ; 0.79 ; 0.82 ; 0.84 ; 0.89 ; 0.99]$), permettant d'étudier les trois régimes décrits précédemment. Afin d'estimer l'élargissement de la distribution dû à l'apparition des *hot spots*, nous avons calculé pour chaque fraction surfacique la variance normalisée de la distribution :

$$\frac{\sigma^2(\Gamma)}{\langle \Gamma \rangle^2} = \frac{\langle \Gamma^2 \rangle}{\langle \Gamma \rangle^2} - 1 \quad (3.13)$$

où $\langle \rangle$ représente la moyenne spatiale (sur les 100 positions différentes des billes fluorescentes).

La variance normalisée est représentée sur la figure 3.28(a) en fonction de la fraction surfacique, ainsi que trois images TEM correspondant aux trois régimes de croissance du film (Krachmalnicoff et al. 2010). Pour $f < 65\%$, la variance normalisée varie peu autour de la valeur 0.02. En revanche pour $f > 65\%$ on observe un double pic de fluctuations du taux d'amortissement. Un premier pic pour $f \simeq 80\%$, puis un second pour $f \simeq 90\%$. Comme l'augmentation brutale des fluctuations de LDOS est attendue là où les amas fractals dominent le film d'or, nous avons reproduit sur la figure 3.28(b) la figure 3.13 qui donne le rapport des surfaces fractales et des surfaces euclidiennes en fonction de f .

On observe que l'augmentation rapide du rapport S_f/S_e pour des fractions surfaciques $f > 65\%$ (droite verticale en pointillés rouge) coïncide avec l'augmentation rapide des fluctuations de Γ ($f = 82\%$), pour atteindre $S_f/S_e \simeq 15$ lorsque la variance normalisée de la distribution est maximale ($f = 82\%$). Il y a donc corrélation entre l'apparition des amas fractals et le maximum des fluctuations de LDOS. Dans la suite nous allons donner des arguments qualitatifs montrant que cette corrélation est directement reliée à la localisation spatiale des modes.

3.3.4 Extension spatiale des modes du champ électrique

Afin de pouvoir relier les grandes fluctuations de LDOS à l'apparition des modes localisés nous présentons une analyse faisant appel à une grandeur utilisée dans la théorie de la localisation d'Anderson : le rapport de participation inverse (*inverse participation ratio*) noté R_{IP} . Cette grandeur permet de mesurer l'extension spatiale des fonctions d'onde ainsi que la transition vers le régime de localisation (Mirlin 2000). Ici, c'est la mesure de

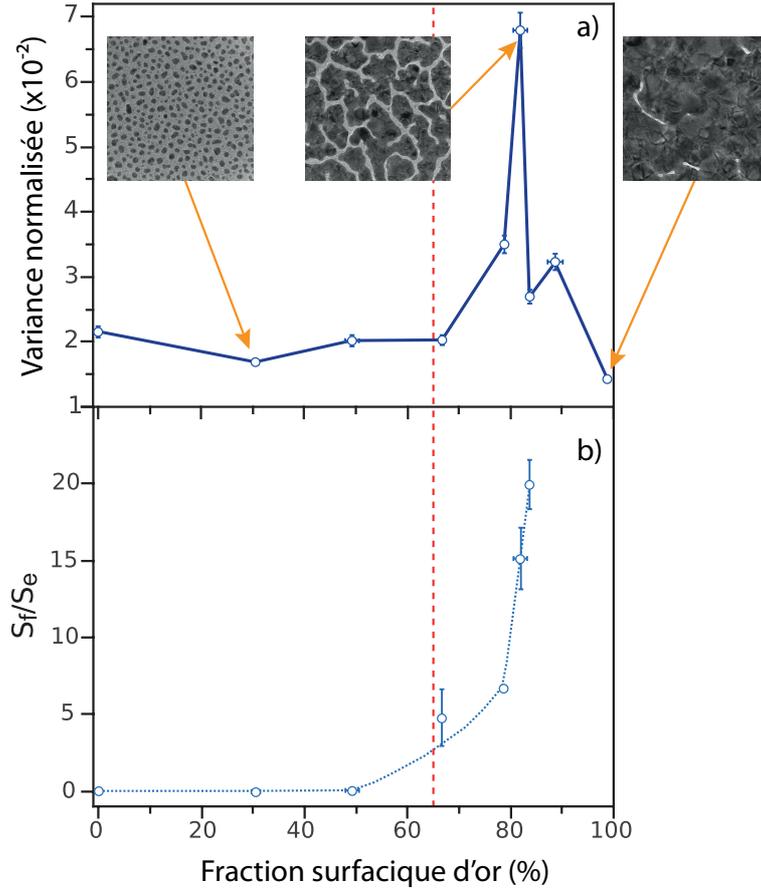


Figure 3.28 – Variance normalisée de la distribution des taux d'amortissement en fonction de la fraction surfacique (a). Rapport des surfaces fractales et des surfaces euclidiennes en fonction de la fraction surfacique d'or (b).

l'extension spatiale des modes optiques qui nous intéresse tout particulièrement. Le R_{IP} est défini de la façon suivante :

$$R_{IP} = \frac{\int_S |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^4 d^2r}{\left(\int_S |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 d^2r\right)^2} \quad (3.14)$$

où S désigne la surface d'un plan parallèle au film d'or. On peut montrer (voir les arguments ci-dessous) que pour des modes localisés, le R_{IP} est indépendant de la taille L de l'échantillon, tandis que pour des modes étendus (dans le contexte de la localisation inhomogène les deux types de mode sont présents dans le système) le R_{IP} est proportionnel à L^{-2} (Zekri et al. 2000).

Dans sa définition (équation 3.14) le R_{IP} n'est pas naturellement relié à la LDOS. Néanmoins, nous pouvons faire une hypothèse raisonnable qui nous permettra d'effectuer ce rapprochement : nous allons supposer qu'à chaque position \mathbf{r} du film d'or, et à chaque fréquence ω , le champ électrique est dominé par un seul mode. Cette hypothèse est parfaitement adaptée à la situation dans laquelle des *hot spots* sont présents. En effet, si les modes sont constitués de *hot spots* de taille nanométrique, il est très peu probable que

pour une position et une fréquence il y ait plus qu'un *hot-spot* qui contribue au champ électrique. Sous cette hypothèse, l'expression de la LDOS (Novotny et Hecht 2006) se simplifie pour donner :

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) \propto \sum_n |\mathbf{E}_n(\mathbf{r})|^2 \delta(\omega - \omega_n) \simeq \frac{1}{\Delta\omega} |\mathbf{E}_n(\mathbf{r})|^2 \quad (3.15)$$

où $\Delta\omega$ est la largeur spectrale du mode dominant à (\mathbf{r}, ω) . On note $I(\mathbf{r}) = |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2$ l'intensité du mode à la position \mathbf{r} . Sous cette hypothèse, en supposant de plus l'ergodicité du système (la moyenne spatiale et la moyenne statistique sont égales), le R_{IP} est relié à la LDOS par la relation :

$$R_{\text{IP}} = \frac{\int_S |\mathbf{I}(\mathbf{r})|^2 d^2r}{\left(\int_S |\mathbf{I}(\mathbf{r})| d^2r\right)^2} = \frac{\langle \rho^2 \rangle}{S \langle \rho \rangle^2} \quad (3.16)$$

L'équation 3.16 montre que, dans le cas où le champ électrique est constitué de *hot spots*, la mesure des fluctuations de la LDOS ρ (ou de manière équivalente des fluctuations du taux d'amortissement Γ) revient à mesurer le R_{IP} . En effet, l'équation 3.16 permet d'écrire :

$$(R_{\text{IP}} - 1)S = \frac{\sigma^2(\Gamma)}{\langle \Gamma \rangle^2} \quad (3.17)$$

le terme de droite décrivant les fluctuations spatiales de la LDOS. Ce résultat nous permet de relier l'augmentation des fluctuations spatiales de la LDOS à la réduction de l'extension spatiale des modes. En effet, d'après le concept de localisation inhomogène (Stockman et al. 2001), les modes délocalisés sont constitués d'un grand nombre N de *hot spots*, d'extension spatiale caractéristique ξ . Pour un mode délocalisé ($N \gg 1$), le R_{IP} (qui mesure l'extension spatiale des modes) dépend donc de N et ξ de la façon suivante :

$$R_{\text{IP}} \sim \frac{1}{N\xi^2} \quad (3.18)$$

En revanche pour un mode localisé, $N \sim 1$ et l'extension spatiale vérifie $\xi_l \ll \xi$, ce qui donne un R_{IP} beaucoup plus grand que celui du mode délocalisé :

$$R_{\text{IP}} \sim \frac{1}{\xi_l^2} \gg \frac{1}{N\xi^2} \quad (3.19)$$

L'augmentation du R_{IP} est donc une conséquence de la diminution de l'extension des modes, ce qui dans le concept de localisation inhomogène revient à la prédominance des modes localisés sur les modes délocalisés. Le pic de la figure 3.28(a) pour $f \sim 80\%$ est donc la signature d'une augmentation du nombre de modes localisés dans le régime où les amas d'or fractals dominent la surface du film.

Enfin, la structure en double pic de la variance normalisée (figure 3.28(a)) semble être en accord avec les résultats de Seal *et al.* (Seal et al. 2006). Dans cet article, les auteurs mesurent les fluctuations spatiales de l'intensité du champ électrique (mesure SNOM)

à la surface de films métalliques désordonnés. Ils obtiennent un minimum local de la variance normalisée de l'intensité à la percolation électrique, encadré par deux maxima (une structure en double pic). Les auteurs en concluent la domination des modes localisés *autour* de la percolation, mais pas exactement à la percolation (en accord avec les résultats de simulations numériques de Genov et al. 2003).

Notons pour terminer la différence entre l'expérience de Seal *et al.* (mesure des fluctuations d'intensité avec un SNOM) et celle que nous avons décrite (mesure des fluctuations du taux d'amortissement avec des émetteurs dispersés à la surface du film). Certains modes du champ électrique étant peu radiatifs (*dark modes*, Stockman et al. 2001) il est très difficile d'exciter ces modes avec une illumination en champ lointain. Les expériences de microscopie en champ proche à pointe diffusante utilisent la diffraction de l'illumination par la pointe pour exciter efficacement ces modes. En revanche, les modes radiatifs (*bright modes*) sont excités directement par l'illumination de champ lointain. Cette distinction sur la manière d'exciter les modes n'est pas présente dans notre expérience : les modes, radiatifs ou non, sont sondés de la même manière par les billes fluorescentes.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la première utilisation de la mesure de temps de vie de fluorescence d'émetteurs nanoscopiques pour sonder les fluctuations spatiales de la LDOS à la surface de films d'or désordonnés, en fonction de la fraction surfacique d'or (Krachmalnicoff et al. 2010).

Nous avons dans un premier temps montré l'influence nette de la distance entre les émetteurs et le film d'or aléatoire. Lorsqu'on rapproche (à fraction surfacique d'or f fixée) les émetteurs du film semi-continu, la distribution de taux d'amortissement mesurée se décale vers les grands taux d'amortissement (phénomène dû à l'absorption dans l'or) et s'élargit (phénomène dû au caractère désordonné du film qui engendre une grande dispersion de taille et de forme des amas d'or). Ce premier résultat met déjà en évidence la complexité du système désordonné, qui ne peut pas être réduit à une simple couche homogène équivalente.

Nous avons ensuite montré que les fluctuations spatiales de LDOS présentent un maximum pour une fraction surfacique qui correspond à un régime où les amas d'or fractals dominant la topographie du film désordonné. Nous attribuons ce maximum des fluctuations de LDOS à l'existence de modes plasmons localisés dus au caractère fractal des amas d'or, et dont la taille latérale est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Le maximum des fluctuations spatiales de LDOS correspond au maximum du rapport de participation inverse, ce qui permet de confirmer le caractère localisé des modes du champ électromagnétique. Enfin, nos résultats semblent confirmer le concept de localisation inhomogène (Stockman et al. 2001, Seal et al. 2006).

Cette expérience confirme que la LDOS est une grandeur pertinente pour l'étude des

régimes de transport optique dans les milieux diffusants (Birowosuto et al. 2010, Sapienza et al. 2011). Afin d'obtenir de plus grandes statistiques, nous présenterons dans le chapitre suivant une amélioration expérimentale qui nous permettra d'avoir le contrôle de la position (au nanomètre près) d'un émetteur nanoscopique à la surface des films d'or semi-continus. Ce dispositif nous permettra de réaliser des cartes (dans le plan parallèle au film métallique) de la LDOS et de l'intensité de fluorescence.

Chapitre 4

Nanomanipulation de sources fluorescentes en microscopie de champ proche

Table des matières

4.1	Principe de l'expérience	77
4.2	Mesure de temps de vie de fluorescence	78
4.3	Instrumentation AFM	79
4.3.1	Micro et nanomanipulation de la pointe	79
4.3.2	Electronique de contrôle	80
4.3.3	Fabrication des pointes	81
4.3.4	Performances de l'AFM	82
4.4	Accrochage d'une nanosource fluorescente à l'apex d'une pointe d'AFM	85
4.4.1	Choix de la source fluorescente	85
4.4.2	Protocole d'accroche	86
4.5	AFM couplé à la mesure de temps de vie pour l'imagerie de LDOS	88
4.5.1	Interface pour l'acquisition simultanée des cartes de LDOS, d'intensité de fluorescence et de topographie	88
4.5.2	Résultats sur des échantillons de test	89
4.6	Conclusion	92

L'idée initiale de l'utilisation en imagerie d'une source lumineuse de taille inférieure à la longueur d'onde utilisée a été proposée au début du 20^{ème} siècle par E. Synge (Synge 1928). Il aura fallu attendre plusieurs dizaines d'années pour que les premières expériences soient publiées (Pohl et al. 1984, Betzig et al. 1986), suivies par les premières utilisations de sources fluorescentes (Lewis et Lieberman 1991, Sekatskii et Letokhov 1996). C'est ensuite au début du 21^{ème} siècle qu'a eu lieu la première expérience d'imagerie de champ proche utilisant un émetteur unique (Michaelis et al. 2000). Par la suite plusieurs types de sources fluorescentes ont été utilisés : les centres colorés du diamant (Kuhn et al. 2001, Cuche et al. 2009a, Cuche et al. 2010), les nanocristaux de semi-conducteur (Shubeita et al. 2003, Chevalier et al. 2005, Sonnefraud et al. 2006) ou encore les verres dopés avec des terres rares (Aigouy et al. 2003).

Toutes ces techniques utilisent une pointe de microscope de champ proche comme support mécanique de la source fluorescente, même si quelques exemples prometteurs laissent à penser qu'il serait possible de manipuler une source fluorescente avec une excellente précision (uniquement dans un plan pour l'instant) en utilisant les mouvements d'un fluide dans lequel est plongé la source (Ropp et al. 2010).

Enfin, les premiers résultats d'imagerie de la densité d'états électromagnétiques locale (LDOS) utilisent une bille fluorescente et montrent qu'il est possible de mesurer des modifications de LDOS en champ proche de nanostructures métalliques (Frimmer et al. 2011).

Notre objectif est de réaliser un instrument permettant la cartographie simultanée de la topographie, de l'intensité de fluorescence et du taux d'amortissement (proportionnel à la LDOS) d'une nanosource fluorescente. Ce dispositif permettra d'étudier de manière plus efficace les variations spatiales de la LDOS à la surface des films semi-continus (voir le chapitre 3), ou encore d'étudier des nanoantennes optiques.

Ce chapitre est construit de la manière suivante : dans un premier temps nous détaillerons le principe et la réalisation du montage expérimental. Ensuite nous étudierons la procédure d'accrochage d'un objet en bout de pointe que nous avons développée. Enfin, nous présenterons nos premiers résultats de cartographie de LDOS sur des échantillons simples.

4.1 Principe de l'expérience

L'objectif de notre montage expérimental est d'être capable de faire l'image de la densité d'états électromagnétiques locale (LDOS) en champ proche de nanostructures, métalliques ou diélectriques, désordonnées ou ordonnées. De plus, nous voulons également être en mesure d'enregistrer simultanément la cartographie de la LDOS, la topographie de l'échantillon observé, ainsi que la carte de l'intensité de fluorescence émise par la source en champ proche.

Nous avons vu dans le chapitre 3 comment mesurer la statistique de LDOS en champ proche de films métalliques semi-continus. La procédure expérimentale présentée dans le chapitre 3 permet uniquement d'établir des conclusions sur des grandeurs statistiques, car la position des émetteurs fluorescents n'est pas contrôlée, ni mesurée précisément par rapport à la topologie du film d'or. En conséquence, nous devons ajouter à notre montage

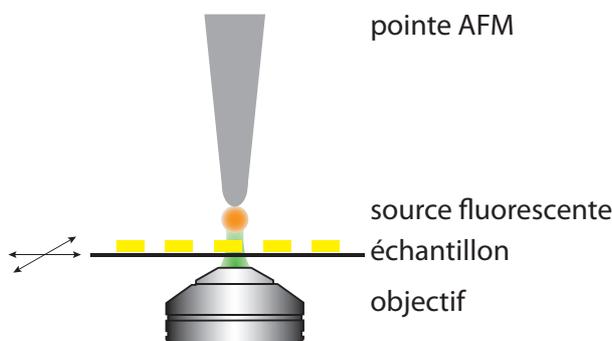


Figure 4.1 – Schéma de principe de l'expérience : une nanosource fluorescente est fixée à l'apex d'une pointe d'AFM, puis placée au point focal d'un objectif. Un échantillon nanostructuré est balayé en champ proche de la source, modifiant ses propriétés de fluorescence en fonction de la position de l'échantillon.

expérimental une manière de contrôler précisément la position d'un émetteur fluorescent nanoscopique. La solution choisie est celle d'un contrôle piézoélectrique grâce à une pointe d'AFM (*Atomic Force Microscope*, voir le chapitre 2 pour des précisions sur le fonctionnement d'un AFM). La figure 4.1 représente un schéma simplifié de l'expérience que nous avons développée : une nanosource fluorescente est accrochée à l'apex d'une pointe d'AFM, puis l'ensemble pointe/nanosource est maintenu à une distance nanométrique d'un échantillon grâce à une boucle de rétroaction (ici, la grandeur utilisée pour contrôler la distance pointe/échantillon est l'amplitude de vibration latérale de la pointe, c'est une régulation de type *shear force*). L'objet fluorescent est alors placé en coïncidence avec le point focal de l'objectif du microscope utilisé (voir le chapitre 3). De cette façon, il est possible de mesurer l'intensité de fluorescence et le temps de vie de fluorescence de la source, de même que son altitude grâce à la rétroaction de l'AFM. Enfin, l'échantillon est balayé dans son plan (le plan horizontal), et en chaque point du balayage on enregistre l'altitude de la pointe, l'intensité de fluorescence et le temps de vie de fluorescence de la source.

Nous allons maintenant décrire la partie expérimentale de la mesure de fluorescence, puis celle qui concerne l'AFM.

4.2 Mesure de temps de vie de fluorescence

Nous disposons d'un montage de mesure de temps de vie et d'intensité de fluorescence dont la description précise se trouve dans le chapitre 3. Nous avons apporté des améliorations au montage décrit sur les schémas 3.17 et 3.18 du chapitre 3. Les figures 4.2 et 4.3 représentent le montage optique (la partie d'excitation et de détection respectivement) pour la mesure de fluorescence que nous avons utilisé pour les études présentées dans ce chapitre. Voici la liste des modifications que nous avons apportées au montage expérimental initial :

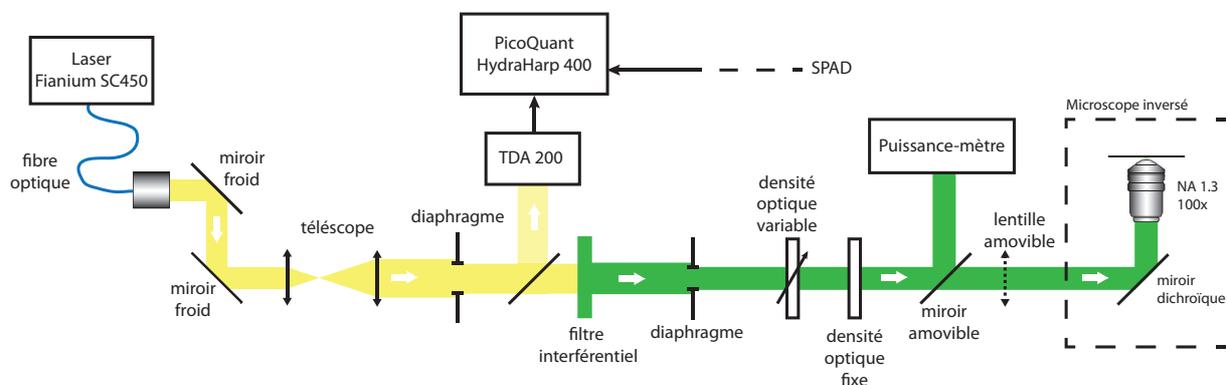


Figure 4.2 – Schéma de la partie d'excitation optique du montage de mesure de temps de vie de fluorescence.

- La synchronisation des impulsions laser est maintenant réalisée grâce à une photodiode (PicoQuant TDA 200). Une partie du faisceau laser d'excitation est déviée et vient frapper le détecteur (silicium) de la TDA 200, qui délivre une impulsion électrique à chaque impulsion laser.
- La longueur d'onde d'excitation est maintenant centrée autour de 532 nm (nous expliquerons dans la suite la raison du choix de cette longueur d'onde d'excitation).
- Nous avons remplacé la photodiode à avalanche présentée dans le chapitre 3 par un modèle de la série PDM (du fabricant Micro Photonic Device), qui possède une efficacité quantique similaire, avec un bien meilleur *jitter* (erreur sur la mesure temporelle de l'arrivée d'un photon), de l'ordre de 50 picosecondes (ps). Cette photodiode à avalanche n'est pas fibrée, la partie optique de détection qui précède immédiatement le détecteur a donc été modifiée en conséquence (figure 4.3) : une lentille convergente focalise la lumière de fluorescence sur la partie sensible du détecteur.
- Nous avons remplacé la carte de mesure de temps de vie TimeHarp 200 par le modèle HydraHarp 400 de PicoQuant, qui possède une résolution temporelle de 1 ps.

Ces modifications nous permettent d'accéder à des temps de vie de fluorescence plus courts, pouvant descendre jusqu'à 100 ps (ou moins en utilisant une déconvolution). La

largeur à mi-hauteur de la fonction de réponse de notre expérience est de l'ordre de 50 ps.

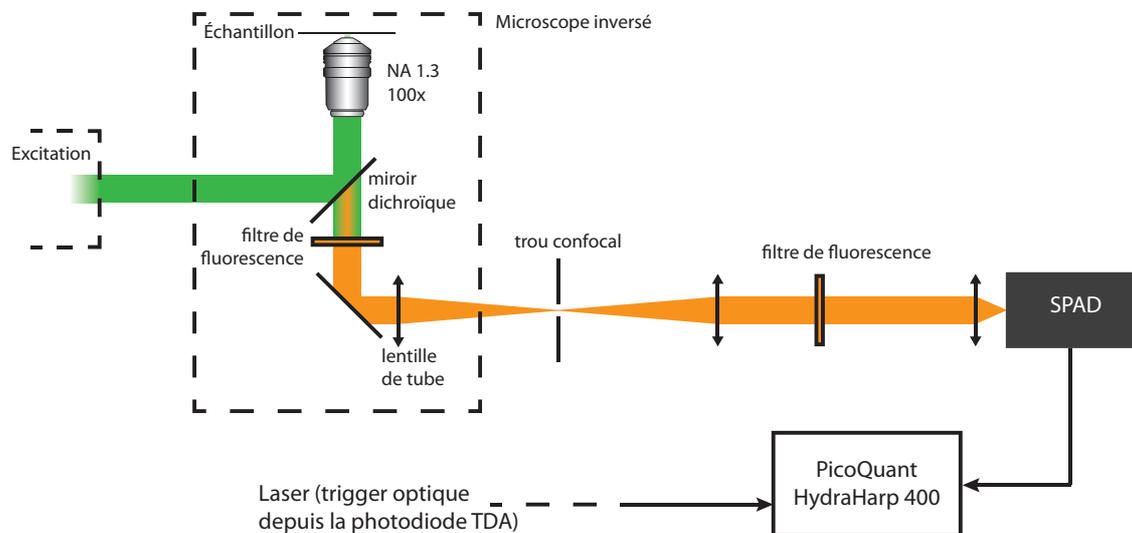


Figure 4.3 – Schéma de la partie de détection du montage de mesure de temps de vie de fluorescence mise à jour avec un détecteur et une carte d'acquisition différents de ceux du chapitre 3.

4.3 Instrumentation AFM

4.3.1 Micro et nanomanipulation de la pointe

Pour les besoins de notre expérience, nous avons développé un microscope à force atomique (AFM) fonctionnant en mode *shear-force* (ce terme désigne le fait que la pointe vibre parallèlement à l'échantillon, et son amplitude est modifiée par des forces de cisaillement dues à la présence de l'échantillon, voir Karrai et Grober 1996). Les figures 4.4 a) et b) présentent un schéma (vue de face et de côté) du dispositif de micro- et nanomanipulation de la pointe d'AFM.

La pointe est collée à l'extrémité d'un diapason de quartz (modèle R26 de Raltron, habituellement utilisé pour les applications d'horlogerie) dont le mode fondamental de vibration résonne à 32768 Hz. Lorsqu'il est mécaniquement excité à cette fréquence, les bras du diapason s'écartent et se rapprochent d'une distance (de l'ordre de la dizaine de nanomètres dans nos applications) qui varie en fonction de l'amplitude de l'excitation. Pour exciter le diapason on utilise une *pastille piézoélectrique* (de dimensions 6x6x1 mm³) qui est représentée en bleu sur la figure 4.4. Le diapason est collé sur cette pastille de façon à ce que ses deux bras soient dans un plan horizontal.

Afin de mesurer les variations d'amplitude de vibration des bras du diapason, on mesure la tension aux bornes des deux pattes du diapason (étant en quartz et donc piézoélectrique, une tension apparaît lorsqu'il est mécaniquement excité). L'ensemble

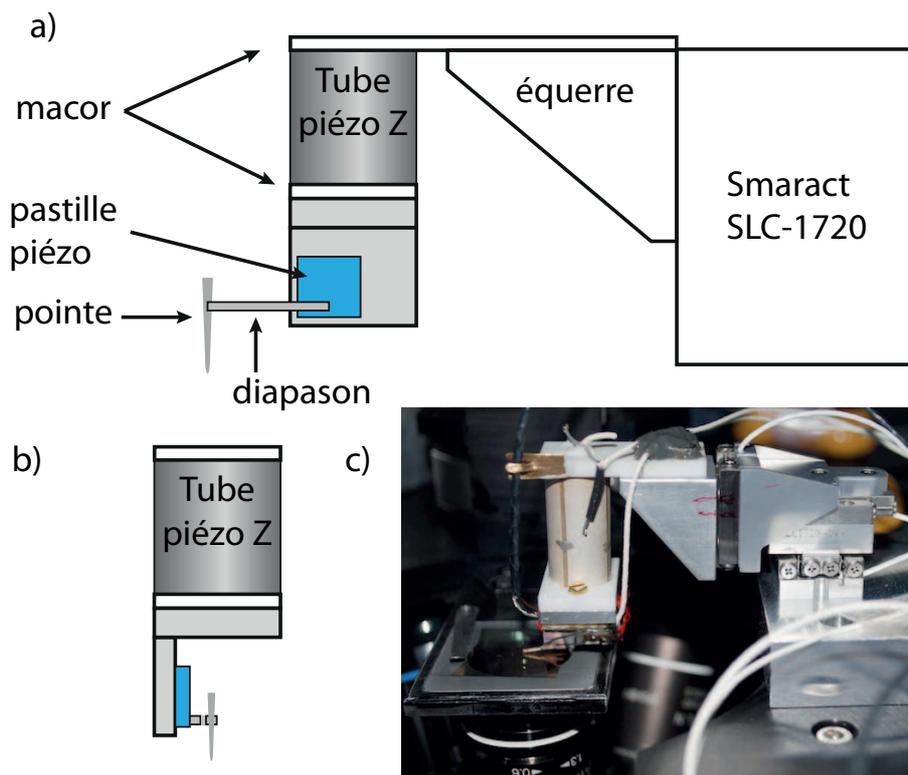


Figure 4.4 – Dispositif de manipulation de la tête de balayage. a) Vue de côté b) Vue de face c) Photographie prise de côté.

pointe/diapason/pastille piézoélectrique est relié à un tube piézoélectrique, dont le rôle est de moduler l'altitude de la pointe à la surface de l'échantillon. Ce tube (Morgan Electro Ceramic, modèle PZT5A) possède une course de 2 microns lorsqu'il est soumis à une tension de 270V. On appelle *tête de scan* l'ensemble pointe/diapason/pastille piézoélectrique/tube piézoélectrique. Enfin, l'ensemble est monté sur un manipulateur 3D (Smaract, constitué de trois positionneurs piézoélectriques linéaires SLC-1720) qui permet de déplacer la tête de scan sur des distances de quelques millimètres avec une précision de l'ordre de quelques nanomètres. La figure 4.4 c) est une photographie de la tête de scan positionnée sur le microscope inversé de notre expérience. Certains éléments du montage ont été fabriqués dans du MACOR, une céramique usinable ayant l'avantage d'être moins sensible aux variations de température que le métal.

4.3.2 Electronique de contrôle

L'électronique de contrôle de l'AFM est responsable de l'excitation de la pastille piézoélectrique (afin de faire vibrer le diapason), de la mesure de l'amplitude des vibrations du diapason, du contrôle de l'altitude de la pointe (grâce au tube piézoélectrique) et du déplacement dans un plan (balayage) de l'échantillon qui est sous la pointe. Le signal de rétroaction utilisé ici est l'amplitude de vibration de la pointe : si cette amplitude est plus grande que l'amplitude de consigne, la rétroaction va allonger le tube piézoélec-

trique afin de rapprocher la pointe de la surface, et inversement. Le signal de correction envoyé au tube piézoélectrique (voir la figure 4.4) permet de cartographier la topographie de l'échantillon. Nous utilisons le modèle SPM100 de RHK comme électronique de contrôle de l'AFM. Cela nous permet d'obtenir la topographie d'échantillons nanoscopiques (dont les variations latérales et verticales sont typiquement de l'ordre de la dizaine de nanomètres). Un schéma complet (optique et électronique) du montage expérimental est disponible en annexe E pour plus de détail.

La zone de *contact* de la pointe est définie comme la zone où la rétroaction s'enclenche (quand les forces de friction dues à la proximité de la surface de l'échantillon sont suffisantes pour modifier l'amplitude de vibration de la pointe, et donc du diapason). Dans ce cas, la distance entre l'échantillon et la pointe est de l'ordre de 10 nm (Karrai et Tiemann 2000).

4.3.3 Fabrication des pointes

Nous avons testé expérimentalement deux types de pointes avec notre AFM : des pointes de tungstène et des pointes de silice. Nous allons brièvement décrire leur fabrication et leur caractéristiques.

Pointes en tungstène

Les pointes de tungstène sont fabriquées à partir de fil de tungstène de 50 μm de diamètre. Le protocole de fabrication et de fixation au diapason est détaillé dans la référence De Wilde et al. 2003. Avec cette méthode on obtient des pointes dont le rayon de courbure de l'apex est inférieur à 100 nm.

Pointes en silice

Les pointes de silice sont obtenues par étirage de fibres optiques. Nous utilisons une étireuse (Sutter Instrument P2000) et des fibres optiques d'un diamètre de 100 μm . La figure 4.5 est une image de microscopie à balayage électronique (MEB) d'une pointe de silice obtenue avec cette méthode. Nous constatons que le rayon de courbure de l'apex de la pointe est de l'ordre de 50 nm (ou inférieur).

Dans notre expérience, la fonction de la pointe de l'AFM est uniquement de positionner l'objet fluorescent accroché à son apex dans le point focal de l'objectif de microscope (voir la figure 4.1). La pointe doit donc répondre aux critères suivants :

- Le rayon de courbure de l'apex doit être le plus petit possible afin d'augmenter la résolution latérale des images de topographie.
- La pointe doit avoir le moins d'effet possible sur la structure spatiale des modes du champs électromagnétiques dus à l'échantillon.



Figure 4.5 – Image MEB d’une pointe de silice pour l’AFM obtenue par étirage d’une fibre optique. Le rayon de courbure à l’apex est de l’ordre de 50 nm.

- La pointe ne doit pas être responsable d’une émission parasite (diffusion du laser d’excitation, luminescence).

4.3.4 Performances de l’AFM

Nous présentons maintenant trois résultats permettant de valider le bon fonctionnement de l’AFM. Le type de pointe utilisé sera précisé pour chaque résultat. Sauf indication contraire, les images de topographie présentées sont brutes (sans retouche postérieure à la mesure).

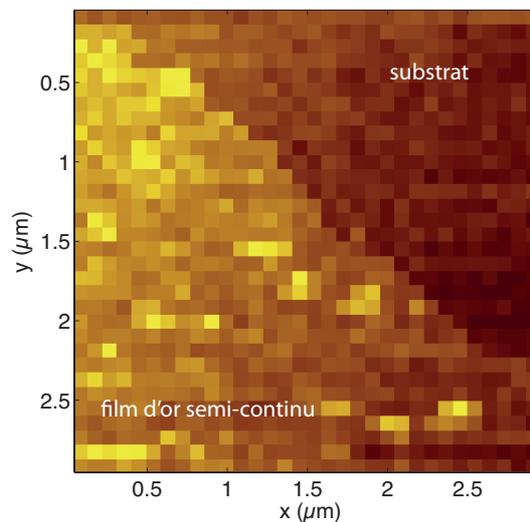


Figure 4.6 – Image AFM du bord d’un film d’or semi-continu (fraction surfacique 82%, épaisseur massique 9 nm). La partie sombre correspond au substrat de verre, la partie claire au film métallique.

Le premier échantillon test que nous avons utilisé est constitué d’un film d’or semi-

continu (voir le chapitre 3) d'épaisseur massique 9 nm (fraction surfacique d'or de 82%). Son épaisseur réelle moyenne est donc 9 nm. La figure 4.6 représente une image (de 3 μm de côté) de topographie de cet échantillon (mesurée avec une pointe de tungstène), montrant le contraste topographique entre le substrat de verre et le film semi-continu. Le contraste permet de distinguer sans difficulté deux zones dont les altitudes diffèrent de moins de 10 nanomètres. Les variations d'altitude présentes sur le film d'or semi-continu (et pas sur le substrat) reflètent le fait qu'un film semi-continu n'est pas une surface plane mais possède du relief.

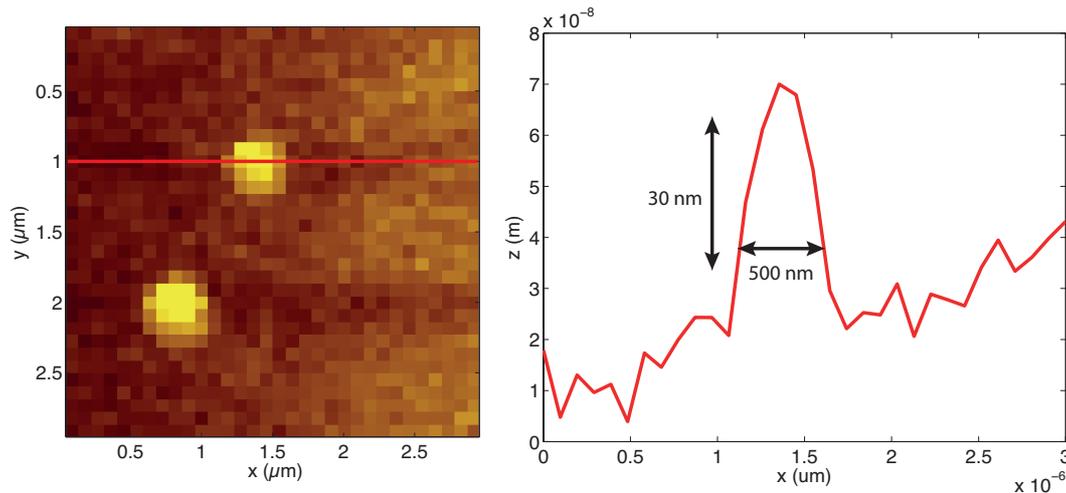


Figure 4.7 – Image AFM (gauche) et coupe selon la ligne horizontale rouge (droite) d'un échantillon constitué de 2 disques d'or de 30 nm de hauteur et 150 nm de diamètre sur un substrat de verre.

Afin de tester la résolution latérale de l'AFM, nous avons mesuré la topographie d'un échantillon constitué de deux disques d'or de 150 nm de diamètre et de 30 nm de haut (les échantillons ont été fabriqués par Stéphane Collin au LPN et nous ont été prêtés par Sarah Y. Suck et Gilles Tessier). La figure 4.7 représente la topographie de l'échantillon (gauche) ainsi qu'une coupe (droite), mesurée avec une pointe en silice. On remarque que la hauteur des disques est bien retrouvée, en revanche nous obtenons des disques d'un diamètre de 500 nm et non 150 nm. Cette différence est due au rayon de courbure de la pointe, qui est de l'ordre de 100 nm. La convolution de la forme des disques avec la forme de la pointe résulte en une mauvaise mesure de la taille des nanodisques. Ce problème peut être résolu en employant des pointes possédant un plus petit rayon de courbure.

L'objectif du montage expérimental étant de réaliser des cartes de LDOS à la surface d'échantillons nanostructurés, il est nécessaire de contrôler la position relative de la source fluorescente par rapport à l'échantillon avec une précision de l'ordre du nanomètre. Cette précision est aisément obtenue dans les directions parallèles au plan de l'échantillon, grâce à l'utilisation d'actuateurs piézoélectriques en boucle fermée (qui agissent sur l'échantillon). Concernant la direction perpendiculaire au plan de l'échantillon, la stabilité de l'altitude de la pointe est de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui permet de réaliser

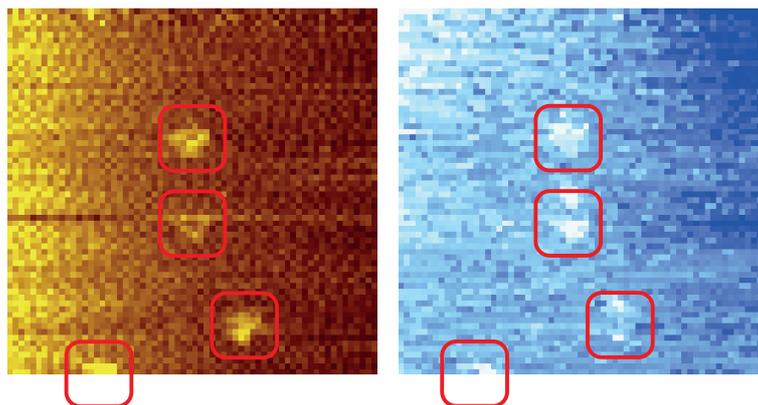


Figure 4.8 – Image AFM (gauche) et de fluorescence (droite) réalisées en balayant un échantillon de nanodiamants dispersés sur un substrat (dimension des images : $5 \mu\text{m}$ de côté). La bonne coincidence des images topographique et optique prouve que la pointe a été positionnée correctement dans le point focal de l'objectif.

des cartographies à distance constante pointe-échantillon avec une précision nanométrique (lorsque la rétroaction AFM est enclenchée).

Enfin, nous présentons sur la figure 4.8 une image de topographie (gauche, obtenue avec une pointe de tungstène) et de fluorescence (droite) d'un échantillon constitué de quatre nanodiamants dispersés (par *spin-coating*) sur un substrat de verre. L'image de fluorescence est obtenue en mesurant à chaque point du balayage le signal de fluorescence émis par la partie de l'échantillon se trouvant dans le point focal de l'objectif. Les nanodiamants ont une taille inférieure à 50 nm, mais apparaissent sur l'image de topographie avec une taille de l'ordre de 500 nm (pour la même raison que précédemment). La très bonne coïncidence de position entre les deux images (position relative des diamants les uns par rapport aux autres, mais aussi position absolue des diamants dans l'image) permet d'affirmer que nous sommes capables de positionner la pointe de l'AFM dans le point focal du laser avec une précision meilleure qu'un micron. Cette précision dans le positionnement nous sera utile dans la suite lors de la procédure d'accrochage de la source fluorescente sur la pointe.

Les performances de notre AFM sont loin d'être à l'état de l'art en matière de résolution topographique (qui peut atteindre l'échelle du nanomètre). Ces performances sont cependant suffisantes pour nos études, et pour cette raison nous n'avons pas poussé plus avant le développement de l'AFM.

4.4 Accrochage d'une nanosource fluorescente à l'apex d'une pointe d'AFM

4.4.1 Choix de la source fluorescente

Notre objectif étant de réaliser une cartographie de la LDOS sur un échantillon nanostructuré, nous devons choisir le type de source fluorescente à accrocher à la pointe en suivant les critères suivants (qui sont proches des critères présentés dans le chapitre 3) :

- La source fluorescente doit être constituée d'un grand nombre d'émetteurs fluorescents pour être sensible à la LDOS de manière isotrope en polarisation (voir l'annexe D).
- La taille de la source doit être suffisamment petite pour être sensible à des variations de LDOS sur des échelles latérales de l'ordre de la dizaine de nanomètres.
- La source doit être suffisamment photostable pour permettre des mesures de cartographie en balayage (le temps de mesure d'une cartographie complète peut atteindre une heure).
- La section efficace d'absorption de la source doit être suffisamment élevée pour que le signal de fluorescence soit facile à mesurer, et pour que la puissance d'excitation puisse être suffisamment faible pour ne pas endommager l'échantillon observé.

Nous n'avons pas trouvé de source fluorescente qui respecte ces quatre critères. Les billes fluorescentes de 25 nm utilisées dans le chapitre 3 ne sont pas suffisamment photostables pour permettre de réaliser une cartographie (nous avons constaté qu'elles photoblanchissent après 30 minutes sous une excitation nécessaire pour obtenir un signal de fluorescence suffisant). Les nanodiamants contenant des centres NV sont parfaitement photostables, mais demandent une puissance d'excitation telle que leur utilisation peut amener à endommager l'échantillon. En conséquence, nous avons testé deux types de sources fluorescentes : des nanodiamants de 25 nm contenant des centres colorés NV (fournis par Géraldine Dantelle et Thierry Gacoin), et des billes fluorescentes de 100 nm (Invitrogen F-8800, dont le maximum d'émission est atteint pour $\lambda = 560$ nm). Les billes fluorescentes sont suffisamment photostables, mais ont une taille supérieure aux variations latérales de LDOS présentes sur les échantillons nanostructurés que nous étudions. Nous avons mis en place une excitation à $\lambda = 532$ nm pour ces deux types de sources fluorescentes.

Nous avons utilisé les billes fluorescentes avec des pointes d'AFM de silice, et les nanodiamants avec des pointes de tungstène. La figure 4.9 présente les configurations expérimentales correspondantes : dans un cas (pointe de tungstène et nanodiamant) la pointe est collée à l'extrémité d'un des deux bras du diapason, et dans l'autre cas (pointe de silice et bille fluorescente de 100 nm) la pointe est fixée sur le côté d'un des bras du diapason. Ces différences dans la nature et le positionnement des pointes nous permettent de chercher la meilleure solution expérimentale.

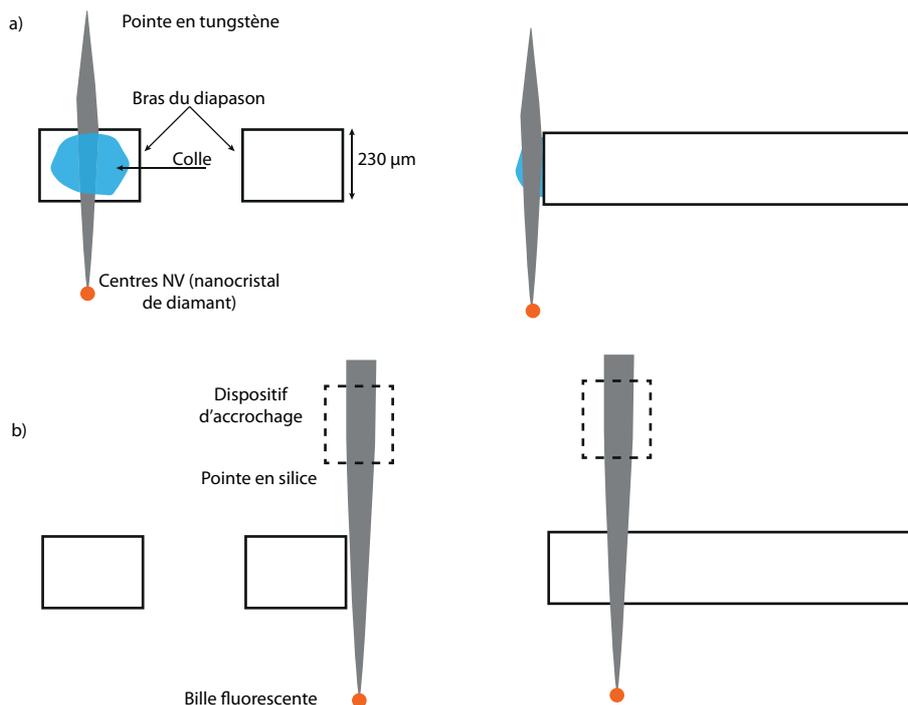


Figure 4.9 – Schéma des deux configurations utilisées. a) Pointe de tungstène collée au diapason et munie d'un nanocristal de diamant. b) Pointe de silice en appui sur le diapason munie d'une bille fluorescente. Vue de face (gauche) et de côté (droite).

4.4.2 Protocole d'accroche

Nous allons maintenant décrire le protocole permettant d'accrocher une nanosource (nanodiamant ou bille fluorescente) à l'apex d'une pointe d'AFM. L'objectif de cette étape est d'arriver à accrocher de manière durable la source à l'apex (ou au plus proche de l'apex) de la pointe. Les étapes du protocole que nous avons développé sont les suivantes :

- Les sources fluorescentes sont dispersées par *spin-coating* à la surface d'un substrat de verre, avec une densité surfacique de l'ordre de $10^{-2} \mu\text{m}^{-2}$.
- Les sources fluorescentes sont ensuite imagées en champ large. Le choix de la source à accrocher se fait selon les deux critères suivants : un signal de fluorescence important (de l'ordre de 10^4 coups/s) et un temps de vie de fluorescence proche des valeurs connues pour le type de source en question.
- La pointe d'AFM est approchée verticalement à quelques microns des sources. Durant cette étape, nous visualisons la position de l'apex de la pointe au microscope optique (avec une précision de l'ordre d'un micron).
- Passage de la pointe en coïncidence avec la source à accrocher. Nous avons développé deux types de passage, représentés sur la figure 4.10. Dans le premier type de passage, la pointe est amenée à la verticale de la nanosource, puis descendue sur la source. Dans l'autre type de passage, la pointe est amenée sur le côté de la nanosource. Ce deuxième type de passage se fait en mode contact de l'AFM (la rétroaction est enclenchée, la pointe se trouve alors à moins de 20 nm de la surface). L'étape de passage de la pointe en coïncidence de l'objet peut être réalisée manuellement

(à l'aide d'actuateurs piézoélectriques commandés par l'expérimentateur) ou bien lors d'un balayage de l'échantillon de sources sous la pointe, commandé alors par l'électronique de contrôle de l'AFM.

- Accroche : lorsque la pointe passe en coïncidence avec la source, la source s'accroche à la pointe grâce à des interactions dont l'origine n'est pas entièrement connue (Cuche 2010). Ce sont probablement des interactions électrostatiques, ou dipolaires (Van der Waals). Nous avons tenté d'utiliser des polymères (PMMA, PVA) pour améliorer la qualité de l'accroche, mais aucun avantage significatif n'a été obtenu.

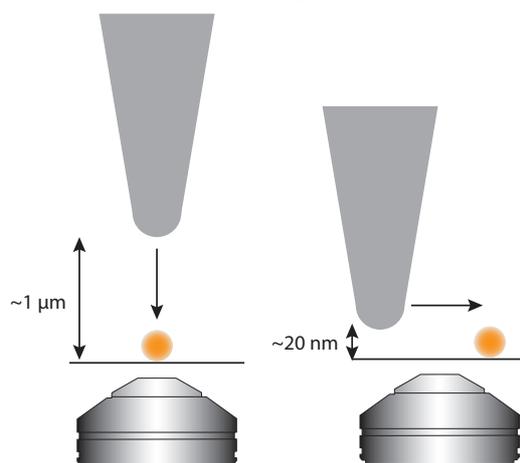


Figure 4.10 – Schéma de principe des deux modes d'accroche développés : descente verticale (gauche) et approche latérale (droite).

Cette procédure nous a permis d'accrocher avec succès de manière durable (pendant plusieurs jours) des nanosources aux pointes d'AFM. Le signal de fluorescence émis par la source en bout de pointe est de l'ordre de 10^4 coups/s, ce qui est suffisant pour réaliser une mesure de temps de vie en quelques secondes.

La figure 4.11 présente deux images de fluorescence (acquises avec la caméra EM-CCD, voir le chapitre 3 pour les détails) d'un échantillon de billes fluorescentes (quatre billes sont présentes sur l'image de gauche). Une pointe de silice vient accrocher une bille à son apex (encadrée en rouge sur l'image de gauche), puis est éloignée du plan de l'échantillon. L'image de droite montre l'échantillon après l'accrochage et l'éloignement de la pointe, prouvant l'absence de la bille que la pointe a effectivement accrochée. L'apparition d'un signal de fluorescence venant de l'apex de la pointe après l'accrochage permet de vérifier que celui-ci est effectif.

Nous avons cherché à caractériser l'influence de l'étape d'accrochage sur le temps de vie de la source fluorescente. Nous avons constaté une réduction du temps de vie de fluorescence des deux types de source utilisées après leur accroche en bout de pointe. La figure 4.12 représente la décroissance de fluorescence d'une bille fluorescente de 100 nm avant (courbe bleue) et après (courbe verte) l'accrochage à la pointe. Les courbes rouges sont des ajustements réalisés en considérant une décroissance monoexponentielle ainsi qu'un bruit de fond constant. Le temps de vie de fluorescence est diminué de 7.6 ns à 4.9 ns lorsque la bille est accrochée à la pointe de silice. Cette réduction du temps de

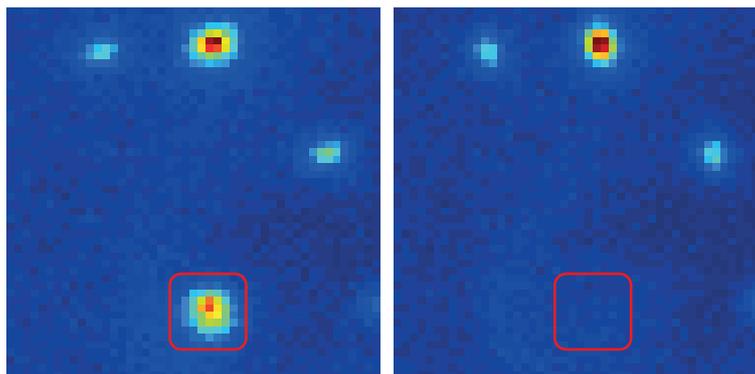


Figure 4.11 – Images de fluorescence (mesurées en champ large avec la caméra EM-CCD) de billes fluorescentes avant (gauche) et après (droite) accrochage d'une des billes à l'apex de la pointe de silice. Le champ est de $11 \mu\text{m} \times 11 \mu\text{m}$.

vie est probablement due à l'influence de la pointe (augmentation de la LDOS) en champ proche de la source fluorescente.

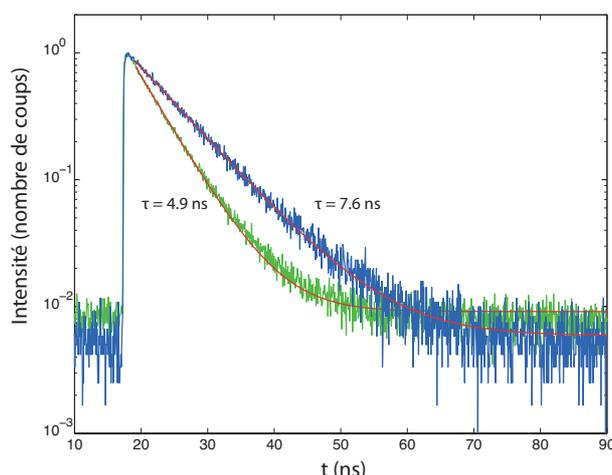


Figure 4.12 – Décroissance de fluorescence de la bille fluorescente avant (courbe bleue) et après (courbe verte) accrochage à une pointe de silice.

4.5 AFM couplé à la mesure de temps de vie pour l'imagerie de LDOS

4.5.1 Interface pour l'acquisition simultanée des cartes de LDOS, d'intensité de fluorescence et de topographie

Jusqu'à présent nous avons décrit une procédure pour accrocher une nanosource fluorescente à l'apex d'une pointe d'AFM de manière à mesurer l'intensité et le temps de vie

de fluorescence de la source lorsqu'elle se trouve en champ proche d'un échantillon nanostructuré. Nous allons maintenant présenter la méthode utilisée pour avoir accès simultanément aux cartes de topographie, d'intensité de fluorescence et de LDOS de l'échantillon en champ proche. La solution que nous avons développée est la suivante : une fois la pointe

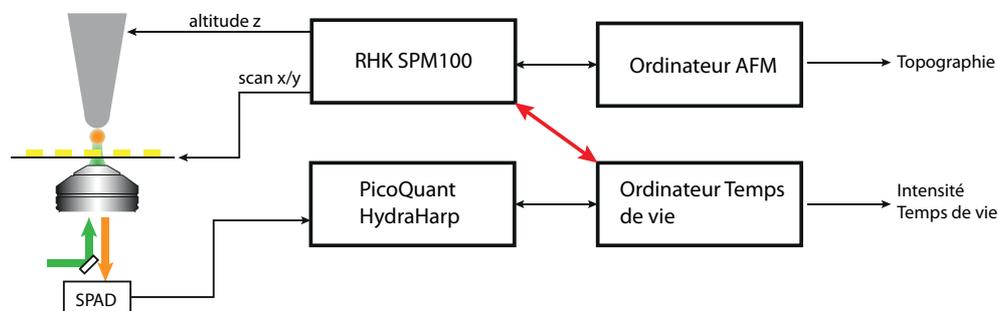


Figure 4.13 – Schéma simplifié du *handshaking*. La liaison entre la mesure de topographie et la mesure de fluorescence s'effectue (flèche rouge) à chaque point du balayage entre le SPM100 et l'ordinateur relié à la carte d'acquisition HydraHarp.

munie de l'objet fluorescent, nous plaçons sur le microscope un échantillon d'intérêt (nanostructure diélectrique ou métallique, ordonnée ou désordonnée). La pointe est alors mise en contact (au sens de la rétroaction AFM) avec l'échantillon, et sa position est optimisée pour se trouver en coïncidence avec le point focal de l'objectif. Ensuite, nous débutons un balayage (commandé par l'électronique de l'AFM) qui s'arrête en chacun de ses points. Une fois arrêté, un signal électrique est envoyé au système de mesure de fluorescence afin d'acquérir l'intensité et le temps de vie de fluorescence de la source. Quand la mesure est terminée, un signal électrique est renvoyé à l'électronique de contrôle de l'AFM afin de continuer le balayage jusqu'au point suivant. Cette procédure, dite de *handshaking*, est répétée sur l'ensemble du balayage. Elle permet d'obtenir les trois cartographies en un seul balayage. La vitesse de mesure est limitée par le temps d'acquisition nécessaire à chaque point pour mesurer le signal de fluorescence provenant de la source.

La figure 4.13 représente un schéma simplifié (le schéma complet se trouve à l'annexe E) du montage expérimental complet, en particulier du lien entre la mesure de fluorescence (temps de vie et intensité) et la mesure de topographie.

4.5.2 Résultats sur des échantillons de test

Nous présentons dans cette dernière section du chapitre les premiers résultats que nous avons obtenus sur des échantillons de test. Tout d'abord, nous avons vérifié que notre montage expérimental est capable d'enregistrer simultanément une image de topographie et une image d'intensité de fluorescence (sans le temps de vie de fluorescence, qui demande un temps d'acquisition relativement long). L'échantillon que nous avons utilisé est constitué d'un film semi-continu d'or d'épaisseur massive 9 nm sur un substrat de verre. Pour cette mesure nous avons utilisé une pointe en silice munie d'une bille fluorescente de 100

nm à son apex. Nous avons représenté sur la figure 4.14 la topographie et l'intensité de fluorescence (émise par la nanosource en bout de pointe) sur une zone de $5\ \mu\text{m}$ de côté. La coïncidence entre les deux images provient de l'alignement de la source fluorescente avec l'axe optique. Nous remarquons que le signal de fluorescence décroît lorsque la source est en champ proche du métal. Cela s'explique par la géométrie de notre montage : le signal de fluorescence que nous mesurons est largement diminué par l'absorption dans la couche d'or (l'échantillon se trouve entre la bille fluorescente et l'objectif du microscope).

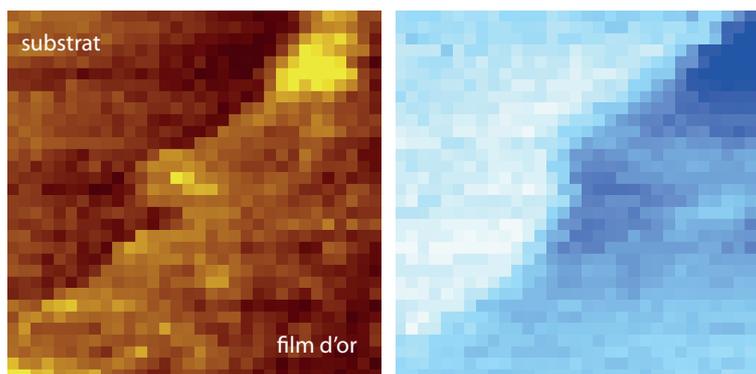


Figure 4.14 – Image AFM (gauche) de $5\ \mu\text{m}$ de côté d'un film d'or semi-continu et de son substrat. A droite, intensité de fluorescence d'une bille fluorescente de $100\ \text{nm}$ collée à l'apex de la pointe d'AFM. Les deux images ont été enregistrées simultanément.

Enfin, nous présentons les deux premiers résultats de cartographie de LDOS sur un film d'or ($15\ \text{nm}$ d'épaisseur massique, fraction surfacique d'or de 99%). Ces résultats ont été obtenus avec un nanodiamant de $25\ \text{nm}$ placé au bout d'une pointe de tungstène. La figure 4.15 représente la topographie (cartes a) et b)), l'intensité de fluorescence (c) et le taux d'amortissement total (d) d'une zone de l'échantillon de $5\ \mu\text{m}$ de côté. Les cartes b), c) et d) ont été acquises pendant le même balayage.

La carte a) a été enregistrée avec un plus grand nombre de points. Nous constatons comme sur l'échantillon précédent une forte diminution (d'un facteur 4) du signal de fluorescence lorsque le film d'or se trouve entre la source fluorescente et l'objectif du microscope. La carte d) montre l'augmentation (de 20% environ) du taux d'amortissement total de la source fluorescente lorsqu'elle se trouve en champ proche du film d'or. Nous retrouvons le résultat bien connu que la LDOS (proportionnelle au taux d'amortissement) augmente à proximité d'un plan métallique (augmentation dominée par les mode non-radiatifs, Chance et al. 1978).

La figure 4.16 présente des résultats similaire à la figure 4.15, sur une zone différente du même échantillon (film d'or de $15\ \text{nm}$ d'épaisseur massique, sur un substrat de verre). La figure 4.15(a) présente la topographie d'une zone de $5\ \mu\text{m}$ de côté de l'échantillon. Nous avons ensuite choisi une zone plus petite ($2\ \mu\text{m}$ de côté, représentée par le carré rouge). La zone balayée contient un îlot d'or dont l'altitude est très proche de l'altitude moyenne du film d'or. Nous avons cherché à réaliser une carte de LDOS de cet îlot. Les résultats de cette mesure sont les cartes b) et c) qui représentent respectivement l'intensité de fluorescence

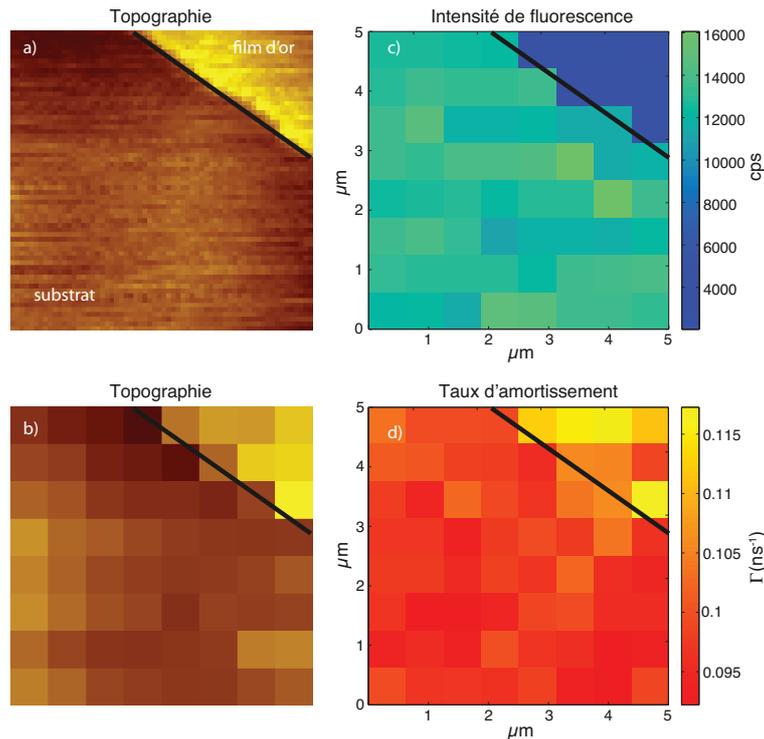


Figure 4.15 – a) Image AFM (topographie) d'une zone de $5 \mu\text{m}$ de côté constituée d'un film d'or (15 nm d'épaisseur, quasi-continu) sur un substrat de verre. b) même image que a) avec 8 points au lieu de 64. c) Intensité de fluorescence d'une source (centre NV dans un nanodiamant) balayée en champ proche de b). d) Taux d'amortissement de la source fluorescente à sur la zone b). Les images b), c) et d) ont été acquises pendant le même balayage.

ainsi que le taux d'amortissement total de la source. Nous remarquons encore que le signal de fluorescence décroît lorsque la source fluorescente est en coïncidence avec l'îlot d'or, et que le taux d'amortissement total augmente (d'environ 20%). Il est intéressant de noter que la carte du taux d'amortissement et celle de l'intensité de fluorescence ne coïncident pas aussi bien que celles présentées dans l'exemple ci-dessus.

Nous faisons finalement quelques remarques à propos des deux premiers résultats présentés ci-dessus :

- Le faible nombre de points des cartes présentées sur les figures 4.15 et 4.16 est dû au fait que la stabilité thermique et mécanique du dispositif expérimental ne permettait alors pas d'acquérir un grand nombre de points sans être soumis à des dérives ou à des vibrations. Le développement du montage qui se poursuit actuellement devrait permettre de lever ces difficultés pour pouvoir réaliser des balayages avec un plus grand nombre de points (et donc une durée plus importante).
- Nous avons présenté les cartes du taux d'amortissement sans les normaliser. Ce faisant, nous prenons en compte non seulement l'influence de l'échantillon sur la nanosource, mais aussi l'influence de la pointe sur l'émission spontanée de la nanosource à son apex. Normaliser le taux d'amortissement par la valeur du taux d'amortissement

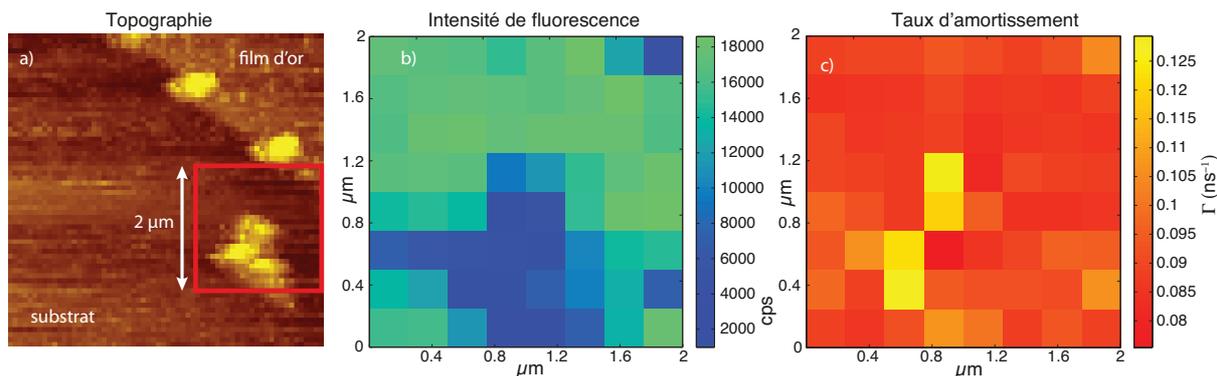


Figure 4.16 – a) Image AFM (topographie) d'une zone de 5 μm de côté constituée d'un film d'or (15 nm d'épaisseur, quasi-continu) sur un substrat de verre. c) Intensité de fluorescence d'une source (centre NV dans un nanodiamant) balayée en champ proche de a) sur une zone de 2 μm de côté (carré rouge de a)). c) Taux d'amortissement de la source fluorescente à sur la zone rouge de a). Les images b) et c) ont été acquises pendant le même balayage.

de la source en bout de pointe sans échantillon permettrait d'obtenir une carte de LDOS de l'échantillon, sans influence de la pointe.

- Ces résultats sont préliminaires, il est complexe à ce stade d'estimer la résolution (optique) de notre dispositif de mesure. Le faible nombre de points et la simplicité des échantillons observés ne permettent pas de déduire une taille de détail minimale que notre appareil peut résoudre. Il est probable que la résolution soit une fonction de la taille de la source et de la distance source-échantillon. L'objectif fixé dans le cadre de ce travail consistait à fournir une preuve de concept des mesures simultanées des trois signaux et de notre capacité à fixer un nano-objet fluorescent à l'apex d'une pointe AFM, sans chercher dans un premier temps à optimiser la résolution spatiale.

4.6 Conclusion

Après avoir décrit dans le chapitre 3 le montage d'une expérience de mesure de temps de vie de fluorescence et les résultats sur les statistiques de LDOS à la surface de film d'or semi-continu, nous avons présenté dans ce chapitre le développement d'un instrument permettant de cartographier la LDOS en champ proche de nanostructures. Un premier résultat a été obtenu, validant le concept de mesure simultanée de l'intensité de fluorescence et du taux de décroissance d'une nanosource dont la position est contrôlée avec une précision nanométrique. Ceci a été possible grâce à l'ajout d'un dispositif de microscopie à force atomique dont la pointe sert de support à une nanosource fluorescente fixée à son apex. Les variations de temps de vie de la source lors du balayage sont les conséquences de la variation spatiale de la LDOS sur l'échantillon étudié.

Nous avons testé deux types de pointes ainsi que deux types d'émetteurs fluorescents de taille nanométrique, les centres colorés du diamant et les billes fluorescentes. Nous

avons montré que nous sommes capables d'accrocher un de ces objets à l'apex d'une pointe d'AFM de façon reproductible et de mesurer son temps de vie de fluorescence. Nous avons réalisé des expériences sur des échantillons de test qui nous ont permis de confirmer que notre expérience est en mesure d'enregistrer simultanément la topographie, l'intensité et le temps de vie de fluorescence de la sonde en champ proche de l'échantillon. Enfin, nous avons pu mesurer des réductions de temps de vie (faibles mais mesurables) lorsque l'émetteur est en champ proche d'un métal.

Le principe de l'expérience étant ainsi validé, les perspectives sont – dans un premier temps – les suivantes : cet instrument devrait tout d'abord nous permettre d'étudier la cartographie de la LDOS sur les films semi-continus au voisinage du seuil de percolation, afin de caractériser la présence des surintensités de champ électrique. L'étude des nanoantennes pourra également bénéficier d'une telle technique de mesure, de même que le domaine naissant de la plasmonique combinée à l'électrodynamique quantique.

Troisième partie

Réponse optique de nanoparticules
métalliques : deux questions
anciennes revisitées

Chapitre 5

Modification de fluorescence en régime d'interaction non-locale

Table des matières

5.1	Les différents régimes d'interaction	99
5.1.1	Taux d'amortissement d'un dipôle au voisinage d'une nanosphère métallique	99
5.1.2	Développement de Mie	100
5.1.3	Transition entre les régimes d'interaction	102
5.1.4	Interaction à grande distance - couplage dipolaire	104
5.1.5	Interaction à courte distance	107
5.2	Effets non-locaux	113
5.2.1	Non-localité d'un milieu	113
5.2.2	Echelles de longueur microscopiques	114
5.2.3	Constante diélectrique de Lindhard	115
5.2.4	Impédance de surface – Coefficient de réflexion	116
5.2.5	Taux d'amortissement en modèle non-local	117
5.3	Conclusion	122

Lorsqu'on étudie la modification du temps de vie de fluorescence d'un émetteur au voisinage d'une nanostructure métallique, il est souvent suffisant d'utiliser une description macroscopique du matériau, à l'aide de la constante diélectrique. Cette grandeur permet de définir la polarisation du matériau, et donc sa réponse électromagnétique. Dans cette description, la constante diélectrique ne dépend alors que de la fréquence de l'onde incidente. En revanche, quand les distances mises en jeu sont de l'ordre des échelles de longueur microscopiques du gaz d'électrons libres du métal, la description macroscopique ne suffit plus. Il faut alors prendre en compte la non-localité spatiale et la constante diélectrique devient dépendante du vecteur d'onde. Ce sujet a été initialement traité dans un article de Ford et Weber (Ford et Weber 1984). En 2004, Larkin *et al.* (Larkin et al. 2004) ont présenté un calcul prenant en compte les interactions microscopiques, et prédit une augmentation importante (*giant enhancement*) du taux d'amortissement. Plus récemment encore, une version simplifiée du modèle non-local (utilisée par Vielma et Leung 2007) prédit une forte augmentation du taux d'amortissement d'un émetteur proche d'une surface métallique plane.

Dans ce chapitre nous allons utiliser une description non-locale du métal, afin de répondre aux deux questions suivantes : *Où se trouve la transition entre le régime macroscopique (local) et le régime microscopique (non-local), et quel est l'effet de la prise en compte de la dépendance en vecteur d'onde de la constante diélectrique ?*

Nous commencerons par calculer le taux d'amortissement total normalisé d'un émetteur dipolaire unique au voisinage d'une nanosphère métallique, en utilisant le développement de Mie (faisant appel aux fonctions sphériques) ; puis nous discuterons des régimes extrêmes (interaction à courte et grande distance) et de la transition entre ces régimes. Ceci nous permettra de décrire complètement les transitions entre le régime de champ lointain et celui de champ proche.

Nous étudierons ensuite l'influence de la non-localité du matériau considéré aux petites échelles. Le comportement spectral ainsi que la modification d'amplitude du taux d'amortissement seront présentés. Nous étudierons également l'influence des interactions microscopiques sur le rendement quantique apparent d'un émetteur fluorescent.

5.1 Les différents régimes d'interaction

5.1.1 Taux d'amortissement d'un dipôle au voisinage d'une nanosphère métallique

Considérons une sphère métallique positionnée à l'origine, de rayon r . A une distance z de la surface de la sphère, on place un émetteur fluorescent de moment dipolaire de transition \mathbf{p} émettant à la longueur d'onde λ (voir la figure 5.1). Nous allons chercher à calculer le taux d'amortissement total normalisé du dipôle, noté Γ/Γ_0 . La constante diélectrique du milieu environnant est notée ϵ_1 et vaut 1 dans notre cas, celle de la nanosphère est notée ϵ_2 et dépend, dans un premier temps, de la fréquence uniquement.

Dans toute cette étude, le dipôle émetteur et la sphère métallique sont dits en *couplage faible*, ce qui signifie que la règle d'or de Fermi (Novotny et Hecht 2006) est valable, et que le taux d'amortissement du dipôle s'écrit en fonction du tenseur de Green à la position du dipôle :

$$\Gamma = \frac{2}{\hbar} |\mathbf{p}(\mathbf{r})|^2 \text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{u}] \quad (5.1)$$

avec $\mathbf{u} = \mathbf{p}/|\mathbf{p}|$ et ω la fréquence d'émission.

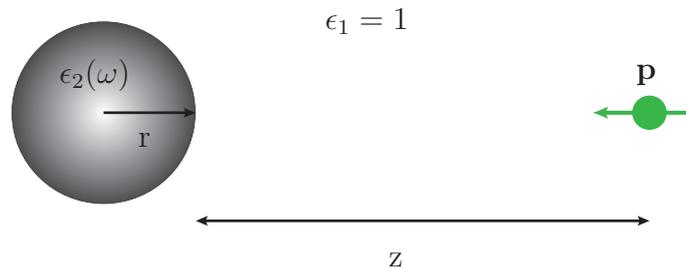


Figure 5.1 – Emetteur unique face à une nanosphère métallique

Orientation du dipôle

Dans toute l'étude qui suivra, nous considérerons que le moment dipolaire \mathbf{p} est orienté de manière à pointer vers la nanosphère (configuration *perpendiculaire*). En effet, les effets de modification du taux d'amortissement en champ proche sont plus importants lorsque \mathbf{p} est normal à la surface de la particule. A très courte distance, si on fait appel à la méthode des images pour évaluer l'effet de la nanosphère sur le taux d'émission (figure 5.2), on remarque que dans la configuration parallèle les dipôles s'annulent lorsque l'émetteur s'approche de l'interface, alors que dans la configuration perpendiculaire le dipôle et son image s'additionnent (Barnes 1998).

Notre objectif étant de chercher des situations expérimentales réalisables et mesurables, nous nous limiterons au cas de la configuration perpendiculaire, susceptible d'engendrer des effets plus importants (et donc mesurables plus facilement).

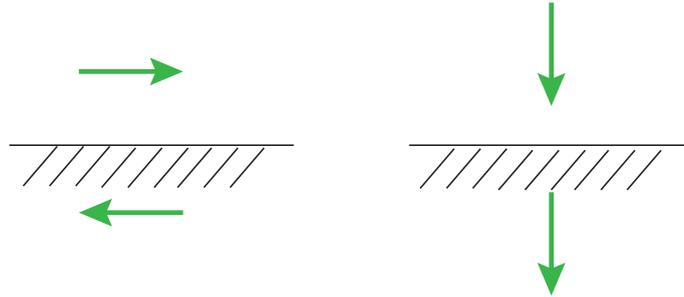


Figure 5.2 – Dipôles images en champ proche d'une surface plane

Constante diélectrique - Modèle de Drude

Nous choisissons pour cette partie d'utiliser le modèle de Drude pour la constante diélectrique macroscopique. Ce dernier est construit de façon à prendre en compte la fréquence plasma du matériau, ainsi que l'amortissement que subissent les électrons du métal à cause des collisions. Le modèle de Drude n'est valable que sur une bande de fréquences limitée. Afin de prendre en compte de manière effective les transitions inter-bandes, un terme statique (noté ϵ_∞ ou parfois ϵ_b) est rajouté à $\epsilon_2(\omega)$. La constante diélectrique s'écrit alors (Kittel 1976) :

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (5.2)$$

avec les notations suivantes :

- ϵ_∞ constante diélectrique lorsque $\omega \rightarrow \infty$
- ω_p pulsation plasma
- γ taux de collision des électrons

La figure 5.3 représente les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du modèle de Drude pour l'argent. Nous avons utilisé les données suivantes :

Donnée	Valeur	Unité	Source
ϵ_∞	3.6	.	Ford et Weber 1984
ω_p	$1.42 \cdot 10^{16}$	rad.s ⁻¹	Ford et Weber 1984
γ	$8.79 \cdot 10^{13}$	Hz	Ford et Weber 1984
k_f	$1.2 \cdot 10^{10}$	m ⁻¹	Kittel 1976
v_f	$1.39 \cdot 10^6$	m.s ⁻¹	Kittel 1976

5.1.2 Développement de Mie

Le calcul du taux d'amortissement dans le cadre de la théorie de Mie (décrite dans la référence Mie 1908) est développé dans la référence Chew 1987. On pourra s'y reporter pour plus de précision. Le taux d'amortissement total normalisé s'exprime sous la forme

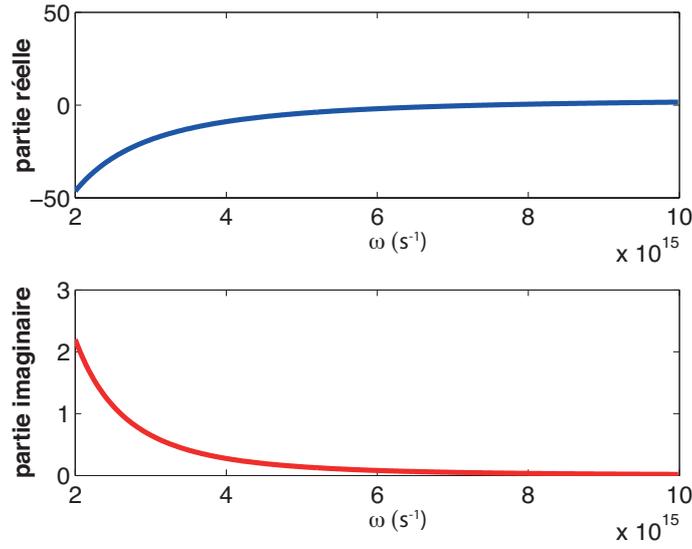


Figure 5.3 – Constante diélectrique de l'argent (modèle de Drude)

d'une série :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = 1 + \frac{3}{2} \operatorname{Re} \left[\sum_{n=1}^{\infty} n(n+1)(2n+1)b_n \left(\frac{h_n^{(1)}(\rho)}{\rho} \right)^2 \right] \quad (5.3)$$

où le terme b_n s'écrit :

$$b_n = \frac{\epsilon_1 j_n(\rho_1) [\rho_2 j_n(\rho_2)]' - \epsilon_2 j_n(\rho_2) [\rho_1 j_n(\rho_1)]'}{\epsilon_2 j_n(\rho_2) [\rho_1 h_n^{(1)}(\rho_1)]' - \epsilon_1 h_n^{(1)}(\rho_1) [\rho_2 j_n(\rho_2)]'} \quad (5.4)$$

ρ , ρ_1 et ρ_2 sont définis ainsi :

$$\begin{aligned} \rho &= k_0 z \\ \rho_2 &= \sqrt{\epsilon_2(\omega)} k_0 r = \sqrt{\epsilon(\omega)} k_0 r \\ \rho_1 &= \sqrt{\epsilon_1(\omega)} k_0 r = k_0 r \end{aligned}$$

Nous posons pour la suite $\epsilon_1(\omega) = 1$ et $\epsilon_2(\omega) = \epsilon(\omega)$.

Le coefficient de Mie b_n fait intervenir les fonctions sphériques suivantes :

$$j_n(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{n+\frac{1}{2}}(x) \quad (5.5)$$

$$y_n(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} Y_{n+\frac{1}{2}}(x) \quad (5.6)$$

$$h_n^{(1)}(x) = j_n(x) + iy_n(x) \quad (5.7)$$

$J_{n+\frac{1}{2}}(x)$ et $Y_{n+\frac{1}{2}}(x)$ sont les fonctions de Bessel de première et deuxième espèce. $j_n(x)$ et $y_n(x)$ sont les fonctions sphériques de Bessel de première et deuxième espèce. $h_n^{(1)}(x)$ est une fonction sphérique de Hankel.

Les expressions des dérivées s'écrivent :

$$\begin{aligned} [xj_n(x)]' &= xj_{n-1}(x) - nj_n(x) \\ [xj_n(x)]' &= xj_{n-1}(x) - nj_n(x) \\ [xh_n^{(1)}(x)]' &= xh_{n-1}^{(1)}(x) - nh_n^{(1)}(x) \end{aligned}$$

Taux d'amortissement

La courbe en pointillés bleus de la figure 5.4 présente une courbe d'approche (taux d'amortissement normalisé représenté en fonction de la distance émetteur-surface) d'une sphère d'argent de 10 nm de rayon, calculée avec le développement de Mie présenté ci-dessus. Le dipôle émet à $\lambda = 600$ nm. En dessous de 20 nm le taux d'amortissement normalisé augmente et atteint plus de 10^3 à 1 nm de la surface. L'augmentation du taux d'amortissement provient d'une part de l'augmentation du nombre de canaux de désexcitation radiatifs (la diffusion de la lumière par la sphère métallique) et d'autre part de l'augmentation du nombre de canaux non-radiatifs (l'absorption par le métal). On note que le comportement du taux d'amortissement sous 10 nm suit une loi de puissance en $1/z^3$, c'est un résultat connu issu de l'interaction en champ proche entre l'émetteur et la surface (Chance et al. 1978). Nous verrons par la suite que le modèle de Drude pour la constante diélectrique macroscopique est mis en défaut pour des distances inférieures à quelques nanomètres.

5.1.3 Transition entre les régimes d'interaction

La théorie de Mie permet de calculer de manière générale le taux d'amortissement grâce à un développement multipolaire de la réponse optique de la sphère. Lorsque la distance z devient très grande devant r et λ , il est possible de négliger les termes d'ordre supérieur au terme dipolaire. Cette approximation (appelée approximation dipolaire électrique) permet de simplifier les calculs lorsque la particule peut être assimilée à un dipôle électrique. La courbe noire de la figure 5.4 a été calculée en utilisant le modèle dipolaire électrique. Nous détaillerons dans la suite le calcul qui permet d'obtenir le taux d'amortissement de l'interaction dipolaire.

D'autre part, lorsque la distance z devient petite devant r et λ , la sphère peut être approchée par un plan, car l'émetteur est surtout sensible aux termes d'ordre élevé de la série de Mie. La courbe rouge de la figure 5.4 est calculée en prenant en compte un plan métallique infini devant lequel est placé le dipôle émetteur. Nous verrons également dans la suite le modèle utilisé pour ce calcul.

Entre ces deux régimes se trouve celui où la distance z est de l'ordre de r , et qui nécessite un calcul complet, contenant tous les ordres de la série de Mie de l'équation 5.3. Nous discutons maintenant les transitions entre les différents régimes d'interaction en s'appuyant sur la figure 5.4 :

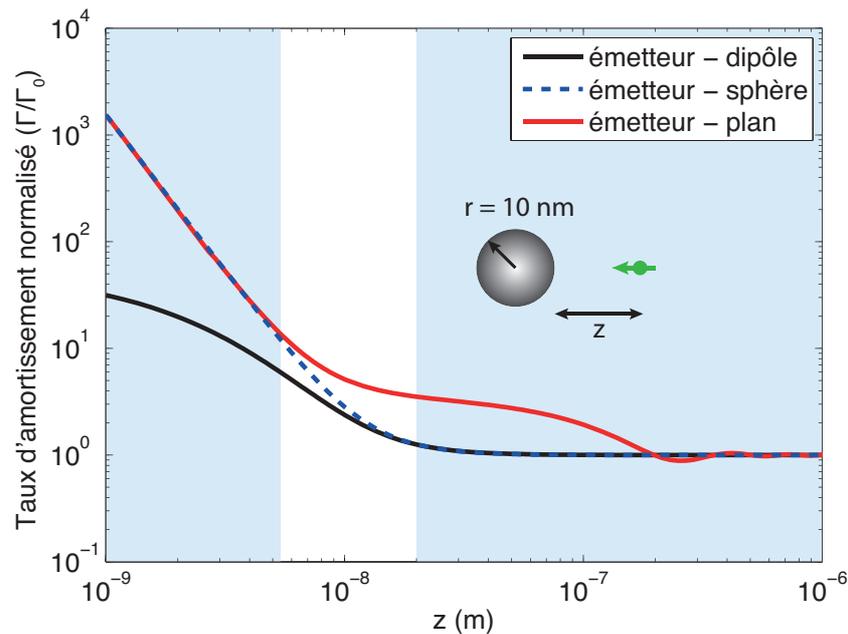


Figure 5.4 – Taux d'amortissement d'un émetteur face à une sphère d'argent - Comparaison du développement de Mie avec les approximations du plan et du dipôle

- Tout d'abord, les deux modèles extrêmes (dipolaire et planaire, courbes noire et rouge) coïncident bien avec la courbe générale, respectivement à grande et courte distance.
- Le taux d'amortissement suit bien une loi de puissance en $1/z^3$ à courte distance.
- Le modèle dipolaire devient suffisant à partir d'environ 10 nm (le rayon de la sphère).
- Le modèle planaire coïncide avec le modèle général en dessous de 5 nm, et arbore bien la pente en $1/z^3$.

Nous allons commencer par décrire les modèles dipolaire et planaire, qui utilisent la description macroscopique du métal. Ensuite, nous verrons les limites aux courtes distances du modèle macroscopique, et nous introduirons une description microscopique du métal.

Comme les effets microscopiques ne se font sentir qu'à très courte distance (moins de quelques nanomètres), la figure 5.4 montre qu'il est suffisant d'étudier l'influence des interactions microscopiques dans le modèle du plan semi-infini. En effet, lorsque z devient plus petit que 5 nm, le modèle planaire décrit correctement l'interaction entre la nanosphère et le dipôle émetteur.

Enfin lorsque z est petit devant les autres longueurs caractéristiques du système (λ et r), il est possible de négliger les temps de propagation afin de simplifier l'expression du taux d'amortissement : c'est l'approximation quasistatique, que nous étudierons uniquement dans le cas du plan semi-infini, car c'est le seul cas pour lequel l'hypothèse $r \ll (\lambda, z)$ est vérifiée.

Le tableau suivant présente les modèles que nous étudions dans ce chapitre en fonction de la géométrie considérée et de la description (macroscopique ou microscopique) du matériau constituant la nanosphère. La description de l'interaction dipôle-sphère est dite

retardée lorsque les temps de propagation sont pris en compte, en opposition à l'étude *quasistatique*.

Description du matériau	Plan	Sphère	Dipôle
Macroscopique	retardé quasistatique	retardé	retardé
Microscopique	retardé quasistatique		

5.1.4 Interaction à grande distance - couplage dipolaire

Approximation dipolaire électrique

Dans le cadre de ce chapitre, on appellera *approximation dipolaire électrique* le fait de considérer que le champ électrique total est constant dans la nanosphère métallique. Pour que cette hypothèse soit vérifiée, les deux relations suivantes doivent être vérifiées :

$r \ll \lambda$ La particule doit être plus petite que l'échelle naturelle d'oscillation du champ électrique

$r \ll z$ Pour que le champ soit constant dans la particule, il ne doit pas présenter des fréquences spatiales supérieures à r^{-1} , ce qui impose que la particule soit beaucoup plus petite que la distance entre elle-même et le dipôle émetteur

Lorsque les conditions de l'approximation dipolaire sont vérifiées, il est possible de modéliser la nanoparticule par un *dipôle électrique*. Le couplage dipolaire est alors la seule interaction qui est à prendre en compte.

De manière générale, on considère l'approximation dipolaire valide dès que le dipôle émetteur est placé à une distance supérieure à une fois le rayon de la particule métallique (on peut également trouver des auteurs citant le double du rayon comme distance minimale). Cette hypothèse ne vérifie pas rigoureusement la condition $r \ll z$, mais nous verrons ci-dessous qu'elle est suffisante pour se placer dans l'approximation dipolaire.

Calcul du taux d'amortissement

Le calcul complet du taux d'amortissement est donné par exemple par Carminati et al. 2006. Nous présentons ici les principales étapes de calcul. On notera \mathbf{r}_p la position de la nanoparticule et \mathbf{r} celle du dipôle émetteur. Ce dernier émet un rayonnement à la pulsation ω .

Le taux d'amortissement normalisé s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = 1 + \frac{6\pi\epsilon_0}{k_0^3} \text{Im} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{u}] \quad (5.8)$$

Pour obtenir ce résultat, on a séparé le tenseur de Green $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)$ en deux parties : $\mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)$ est la fonction de Green du vide, et $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)$ est la contribution de l'environnement de l'émetteur.

Le terme $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0)$ s'écrit en fonction du tenseur de Green de l'espace libre $\mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p, \omega)$ de la façon suivante :

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0) = \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p, \omega) \cdot \alpha(\omega) \epsilon_0 \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}, \omega) \quad (5.9)$$

où $\alpha(\omega)$ est la polarisabilité de la nanoparticule métallique.

Polarisabilité

Nous allons expliciter ici l'expression de la polarisabilité dynamique dans le vide $\alpha(\omega)$:

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega)}{1 - \frac{ik^3}{6\pi} \alpha_0(\omega)} \quad (5.10)$$

où α_0 est la polarisabilité quasistatique, qui s'écrit pour une sphère (Jackson 1999) :

$$\alpha_0(\omega) = 4\pi a^3 \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \quad (5.11)$$

Nous utiliserons le modèle de Drude pour la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$.

Taux d'amortissement

En insérant 5.9 dans 5.8, et en utilisant l'expression de la fonction de Green du vide (équation 1.8 au chapitre 1), on obtient l'expression du taux d'amortissement normalisé. Il est possible d'effectuer le calcul pour différentes orientations du dipôle, nous ne présentons ici que le cas où le dipôle émetteur est orienté vers la nanoparticule (son moment dipolaire pointe vers elle). Dans ce cas, le taux d'amortissement total normalisé s'écrit (Carminati et al. 2006) :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = 1 + \frac{3k^3}{2\pi} \text{Im} \left[\alpha(\omega) \exp(2ikz) \left(\frac{-1}{(kz)^4} + \frac{2}{i(kz)^5} + \frac{1}{(kz)^6} \right) \right] \quad (5.12)$$

Le taux d'amortissement non-radiatif est donné par l'équation suivante :

$$\frac{\Gamma^{NR}}{\Gamma_0} = \frac{3k^3}{2\pi} \left[\text{Im}(\alpha(\omega)) - \frac{k^3}{6\pi} |\alpha(\omega)|^2 \right] \left[\frac{1}{(kz)^6} + \frac{1}{(kz)^4} \right] \quad (5.13)$$

On remarque que le taux d'amortissement non-radiatif suit une loi en $1/z^6$ à courte distance. Le taux d'amortissement radiatif est donné par la différence des équations 5.12 et 5.13 (conservation de l'énergie).

Transition vers le régime dipolaire

La figure 5.5 représente le taux d'amortissement normalisé total, radiatif et non-radiatif pour un dipôle devant une sphère d'argent de 5 nm de rayon, avec $\lambda = 600$ nm, calculé avec les expressions 5.12 et 5.13. L'axe des abscisses commence délibérément à partir de 10 nm, qui est double du rayon de la sphère, car en dessous de cette valeur l'approximation dipolaire n'est plus valable.

Le taux d'amortissement total normalisé tend vers 1 à grande distance, et augmente lorsque z diminue. L'augmentation du taux d'amortissement total est principalement due à la contribution non-radiative. Le taux d'amortissement radiatif n'augmente que très peu à courte distance, mais il devient le terme prépondérant dès que z dépasse 20 nm.

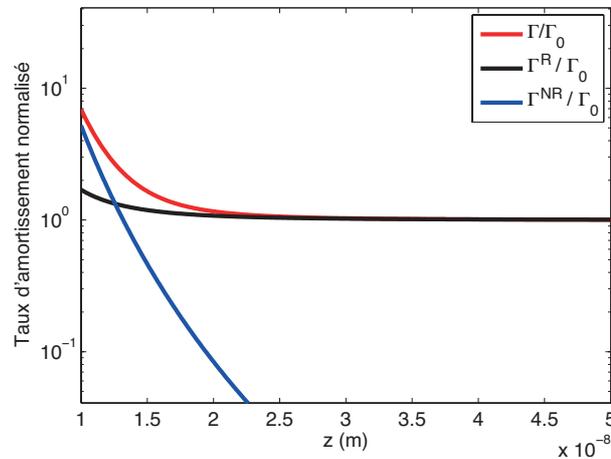


Figure 5.5 – Taux d'amortissement d'un dipôle devant une sphère d'argent de 5 nm de rayon calculé dans l'approximation dipolaire. Distinction entre amortissement radiatif et non-radiatif.

Nous allons maintenant comparer le modèle général d'une sphère d'argent à celui assimilant la sphère à un dipôle. La figure 5.6 représente le taux d'amortissement normalisé pour un dipôle devant une sphère d'argent de 20 nm de rayon (z variant de 1 nm à 100 nm), calculé avec le modèle présenté précédemment. Sur cette courbe est superposée celle du taux d'amortissement calculé avec le modèle dipolaire développé ci-dessus. Le modèle utilisant le développement de Mie prédit un taux d'amortissement plus important aux courtes distances. Les deux modèles sont en accord pour des distances à la surface supérieures à une fois le rayon de la nanosphère, ce qui correspond au domaine de validité du modèle dipolaire. En revanche, sous cette limite, le modèle dipolaire sous-estime la valeur du taux d'amortissement de plusieurs ordres de grandeur. En conclusion, nous pouvons noter les remarques suivantes : tout d'abord, l'augmentation du taux d'amortissement à courte distance est dictée par la forte augmentation du taux d'amortissement non-radiatif (les processus d'absorption), qui suit une loi en $1/z^6$ à courte distance. A grande distance, c'est le taux d'amortissement radiatif qui domine.

Cette étude nous a également permis de déterminer la limite de validité du modèle

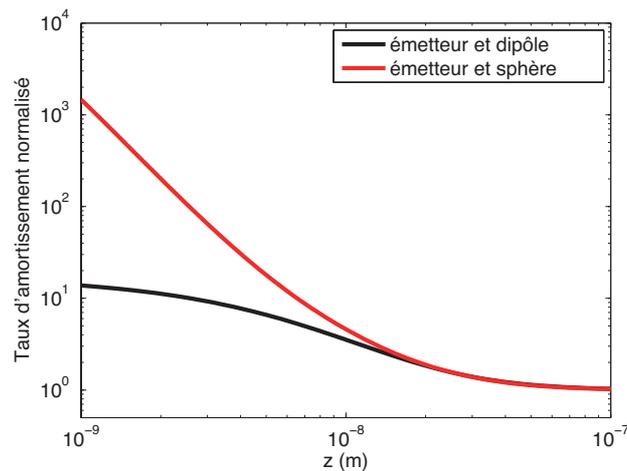


Figure 5.6 – Comparaison du modèle dipolaire avec celui de Mie. Domaine de validité du modèle dipolaire

dipolaire développé dans ce chapitre. La figure 5.6 montre que le modèle dipolaire est valable pour des distances z telles que $z > r$, avec r le rayon de la nanoparticule. Nous verrons dans la suite comment étudier le régime des très courtes distances ($z \ll r$).

5.1.5 Interaction à courte distance

Nous allons maintenant nous intéresser au taux d'amortissement d'un émetteur suffisamment proche de la nanosphère métallique pour que cette dernière puisse être assimilée à un plan métallique. Nous nous intéressons à des nanoparticules utilisées dans des expériences d'optique de champ proche (SNOM, plasmonique), qui ont des tailles comprises entre 10 et 100 nm. Nous excluons le cas des particules de quelques nanomètres de diamètre, pour lesquelles des effets de taille supplémentaires doivent être pris en compte. En conséquence, l'étude de l'interaction à courte distance sera faite pour des distances émetteur-sphère allant de 1 nm à 20 nm principalement. Nous calculerons le taux d'amortissement total, et le comparerons aux résultats obtenus avec le calcul en série de Mie et celui de l'approximation dipolaire.

Calcul du taux d'amortissement total

Considérons deux espaces semi-infinis séparés par le plan (Ox, Oy) , tous deux homogènes, isotropes, non-magnétiques. Le demi-espace $z > 0$ est appelé le milieu 1, sa constante diélectrique ϵ_1 . C'est le milieu dans lequel est plongé le dipôle rayonnant. Dans toute l'étude ce milieu est le vide ($\epsilon_1 = 1$). Le milieu 2 correspondant à $z < 0$ est un milieu métallique, sa constante diélectrique est $\epsilon_2(\omega)$. Ce milieu métallique correspond à la nanoparticule. La figure 5.7 présente la géométrie du problème. Tel qu'expliqué précédemment, le dipôle est orienté de façon à pointer vers la surface métallique. Nous suivrons

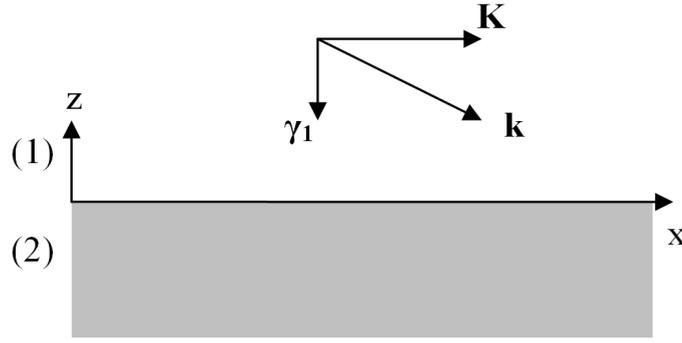


Figure 5.7 – Emetteur face à un plan - Géométrie et notations

les notations de Sipe (Sipe 1987) pour les vecteurs d'onde. Les grandeurs indicées 1 sont valables dans le milieu 1, 2 dans le milieu 2. Les vecteurs d'onde k_i se décomposent sur la base (\mathbf{x}, \mathbf{z}) : $\mathbf{k}_i^\pm = (\mathbf{K}, \pm\gamma_i)$ avec $i \in (1, 2)$. \mathbf{K} est la composante du vecteur d'onde parallèle au plan métallique. On a $K = |\mathbf{K}| \in [0; +\infty[$. γ_i est la composante du vecteur d'onde normale à la surface. Elle s'écrit :

$$\gamma_i = \sqrt{k_0^2 \epsilon_i - K^2} \quad (5.14)$$

avec $\text{Re}(\gamma_i) > 0$ et $\text{Im}(\gamma_i) > 0$. $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda$ est le vecteur d'onde dans le vide.

Soient $\hat{\mathbf{K}}$, $\hat{\mathbf{k}}_i^\pm$ et $\hat{\mathbf{z}}$ les vecteurs unitaires qui portent \mathbf{K} , \mathbf{k}_i^\pm et \mathbf{z} . $\hat{\mathbf{k}}_i^\pm$ s'écrit alors :

$$\hat{\mathbf{k}}_i^\pm = \frac{1}{k_0 n_i} (K \hat{\mathbf{K}} \pm \gamma_i \hat{\mathbf{z}}) \quad (5.15)$$

où $n_i = \sqrt{\epsilon_i}$.

On définit alors les vecteurs $\hat{\mathbf{s}}$ et $\hat{\mathbf{p}}$ qui définissent les états de polarisation d'une onde plane de vecteur d'onde k_i :

$$\hat{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{K}} \times \hat{\mathbf{z}} \quad (5.16)$$

$$\hat{\mathbf{p}}_\pm = \frac{1}{k_0 n_i} (K \hat{\mathbf{z}} \pm \gamma_i \hat{\mathbf{K}}) \quad (5.17)$$

Le vecteur $\hat{\mathbf{s}}$ est orienté dans la direction parallèle au plan $z = 0$, tandis que $\hat{\mathbf{p}}$ est contenu dans un plan orthogonal au plan $z = 0$.

Nous introduisons dans cette section les coefficients de réflexion de Fresnel, qui nous serviront par la suite dans le calcul du taux d'amortissement total. Lorsqu'une onde électromagnétique (de polarisation \mathbf{s} ou \mathbf{p}) rencontre une surface, le coefficient de réflexion en amplitude détermine la fraction d'énergie réfléchie, ainsi que le déphasage induit lors de la réflexion. Il est possible de calculer ces coefficients de réflexion pour un rayonnement incident de vecteur d'onde normal γ_1 :

$$r_p^l(\omega) = \frac{\gamma_1 \epsilon_2(\omega) - \gamma_2 \epsilon_1}{\gamma_1 \epsilon_2(\omega) + \gamma_2 \epsilon_1} \quad (5.18)$$

$$r_s^l(\omega) = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad (5.19)$$

L'exposant l indique que le coefficient de réflexion décrit la matière de manière locale (à ce stade on utilise la constante diélectrique macroscopique). Les indices s et p correspondent à la polarisation.

Afin de calculer le taux d'amortissement total, nous partons de la formule reliant la variation du taux d'amortissement à la fonction de Green de l'environnement que nous rappelons ici :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = 1 + \frac{6\pi\epsilon_0}{k_0^3} \text{Im}[\mathbf{u} \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{u}] \quad (5.20)$$

Nous allons calculer le terme $\mathbf{u} \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0) \cdot \mathbf{u}$. Nous avons besoin de l'expression du tenseur de Green, qui s'écrit en fonction de ses composantes de Fourier :

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega_0) = \int e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \tilde{\mathbf{g}}(\mathbf{K}, z, z') \frac{d^2\mathbf{K}}{4\pi^2} \quad (5.21)$$

avec $\mathbf{r} = (R, z)$ et $\mathbf{r}' = (R', z')$. La composante de Fourier $\tilde{\mathbf{g}}(\mathbf{K}, z, z')$ est la somme de la contribution de l'espace libre d'une part ($\tilde{\mathbf{g}}_0(\mathbf{K}, z, z')$), et de la réflexion sur l'interface d'autre part. En soustrayant $\tilde{\mathbf{g}}_0(\mathbf{K}, z, z')$ à $\tilde{\mathbf{g}}(\mathbf{K}, z, z')$, on obtient uniquement la contribution de l'interface, qui nous intéresse pour calculer $\text{Im}[\mathbf{u} \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0) \cdot \mathbf{u}]$.

On obtient (Sipe 1987, Mulet 2003) :

$$\mathbf{S}(z, \omega_0) = i \int \frac{d^2\mathbf{K}}{4\pi^2} \frac{k_0^2}{\epsilon_0} \frac{\hat{\mathbf{s}} r_s^l \hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{p}}_1^+ r_p^l \hat{\mathbf{p}}_1^-}{2\gamma_1} e^{2i\gamma_1 z} \quad (5.22)$$

Nous cherchons à calculer le terme $\hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0) \cdot \hat{\mathbf{z}}$. Pour cela il faut appliquer le produit scalaire avec $\hat{\mathbf{z}}$ à gauche et à droite de 5.22.

Le produit scalaire $\hat{\mathbf{z}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ vaut 0 car $\hat{\mathbf{s}}$ et $\hat{\mathbf{z}}$ sont orthogonaux¹. Le premier terme du numérateur de l'équation 5.22 est donc nul. Pour le deuxième terme, on a les égalités suivantes :

$$\hat{\mathbf{z}} \cdot \hat{\mathbf{p}}_1^+ = \hat{\mathbf{z}} \cdot \hat{\mathbf{p}}_1^- = \frac{K}{k_0 \sqrt{\epsilon_1}} \quad (5.23)$$

En conséquence, le terme $\hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0) \cdot \hat{\mathbf{z}}$ s'écrit :

$$\hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{S}(z, \omega_0) \cdot \hat{\mathbf{z}} = i \int \frac{d^2K}{4\pi^2} r^l \frac{e^{2i\gamma_1 z}}{2\epsilon_0 \gamma_1} \frac{K^2}{\epsilon_1} \quad (5.24)$$

Comme γ_1 et r_p^l ne dépendent que de $K = |\mathbf{K}|$, un changement de variable permet alors d'exprimer plus simplement cette intégrale. On décompose K de la façon suivante :

$$\begin{aligned} K_x &= K \cos(\theta) \\ K_y &= K \sin(\theta) \end{aligned}$$

avec $\theta \in [0; 2\pi]$ et $d^2K = K dK d\theta$. L'équation 5.24 devient :

$$\hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{S}(z, \omega_0) \cdot \hat{\mathbf{z}} = \frac{i}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} \int_0^\infty r^l \frac{K^3}{\gamma_1} e^{2i\gamma_1 z} dK \quad (5.25)$$

1. De ce fait, la polarisation $\hat{\mathbf{s}}$ ne sera plus utilisée dans la suite, et l'indice p ne sera plus indiqué.

En prenant la partie imaginaire de 5.25 et en l'injectant dans 5.20, on obtient alors l'expression du taux d'amortissement total² :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = 1 + \frac{3}{2\epsilon_1 k_0^3} \operatorname{Re} \int_0^\infty \frac{K^3}{\gamma_1(K)} r^l(K) e^{2i\gamma_1(K)z} dK \quad (5.26)$$

Il suffit maintenant de remplacer dans cette équation le coefficient de réflexion par sa valeur donnée par l'équation 5.18 pour être en mesure de calculer (numériquement) le taux d'amortissement face à un plan.

Approximation quasistatique

Dans la résolution de certains problèmes d'électromagnétisme, il est parfois possible de négliger les temps de propagation des ondes, en particulier lorsque le problème fait intervenir des très petites échelles de distance. Dans ce cas, on peut simplifier les équations en se plaçant dans l'approximation dite *quasistatique*, qui revient à considérer que $z \ll \lambda$. Comme les fréquences spatiales mises en jeu sont de l'ordre de $K \sim 2\pi/z$, cette limite revient aussi à considérer que $K \gg k_0$.

En régime quasistatique, l'expression de γ_i se modifie pour devenir $\gamma_1 = \gamma_2 = iK$. L'expression du coefficient de réflexion (pour la polarisation p) devient :

$$r_q^l = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \quad (5.27)$$

Il est alors possible d'exprimer de façon analytique le taux d'amortissement normalisé. En partant de l'équation 5.26, et en remplaçant γ_1 par iK et $r^l(K)$ par son expression quasistatique on obtient :

$$\boxed{\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = 1 + \frac{3}{8k_0^3} \frac{1}{z^3} \operatorname{Im} \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \right)} \quad (5.28)$$

Cette expression analytique est valable à très courte distance lorsque la particule est décrite de manière macroscopique (nous verrons par la suite à quelle échelle elle n'est plus valable). Nous remarquons que la formule analytique fait apparaître la loi de puissance en $1/z^3$ qui était déjà présente lors du calcul du taux d'amortissement d'un dipôle face à une sphère en utilisant le formalisme de Mie.

Courbes et résultats

Nous présentons des courbes représentant le taux d'amortissement total normalisé en fonction de la distance du dipôle au plan. Les calculs sont faits pour un plan en argent, à une longueur d'onde $\lambda = 600$ nm.

2. Cette formule est générale, on omettra le ϵ_1 dans la suite car le milieu 1 sera toujours le vide.

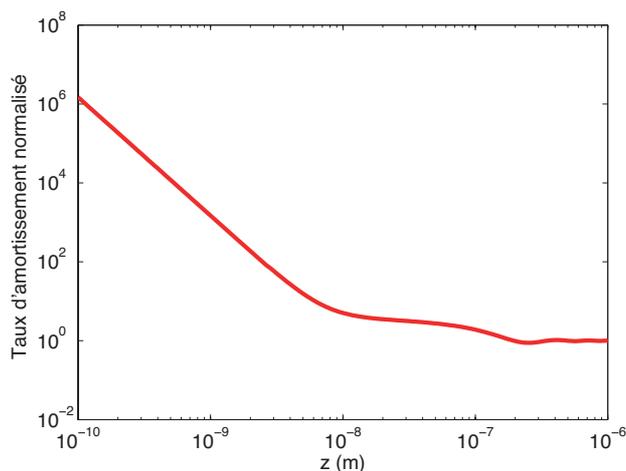


Figure 5.8 – Taux d'amortissement d'un émetteur face à un plan d'argent calculé avec le modèle local retardé

Courbes d'approche

La figure 5.8 représente le taux d'amortissement total normalisé d'un dipôle rayonnant face à un plan d'argent. La distance au plan (l'abscisse) varie de 1 Å à 1 μm . Pour $z < 10$ nm, le taux d'amortissement augmente suivant une loi de puissance lorsque z diminue. Au delà de 10 nm, des oscillations d'amplitude décroissante apparaissent. La figure 5.9 présente un agrandissement de la précédente, pour des distances comprises entre 100 nm et 1 μm . Les oscillations sont dues à des interférences entre les ondes incidentes et réfléchies sur la surface. Ces oscillations disparaissent lorsque $z \ll \lambda$. Sur la figure 5.10 nous avons

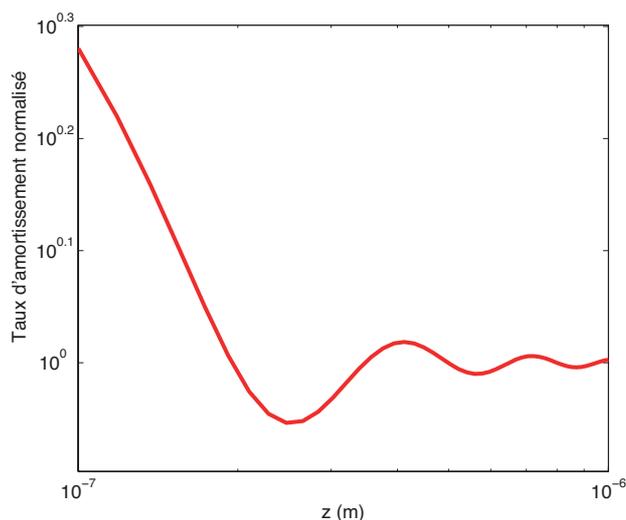


Figure 5.9 – Détail de la courbe 5.8 pour z compris entre 100 nm et 1 μm

représenté la courbe du modèle quasistatique, dont l'expression analytique est donnée par l'équation 5.28. La courbe quasistatique est la somme d'un terme constant, et d'une pente en $1/z^3$. Nous notons que pour le cas de l'argent à cette longueur d'onde, le modèle

quasistatique est suffisant pour décrire le taux d'amortissement en dessous de quelques nanomètres. D'après les résultats obtenus ci-dessus, lorsque la distance entre le dipôle

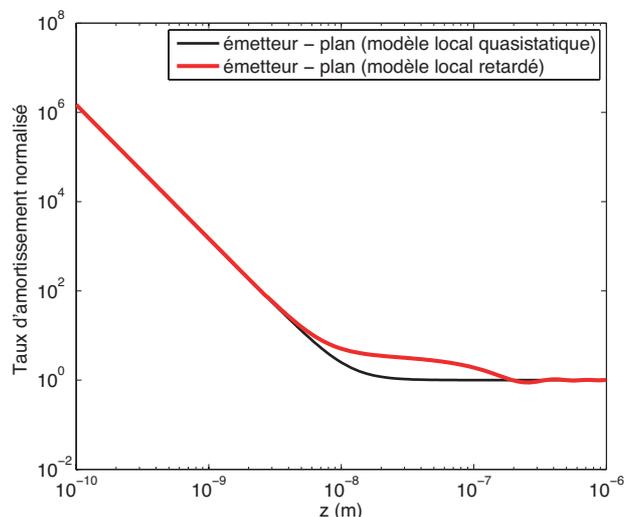


Figure 5.10 – Comparaison des modèles retardé et quasistatique pour un émetteur face à un plan d'argent ($\lambda = 600$ nm)

rayonnant et la nanoparticule devient très petite (typiquement quelques nanomètres), le taux d'amortissement suit une loi de puissance en $1/z^3$. Si on s'en tient au modèle utilisé, ce régime perdure jusqu'au contact. La réalité est probablement différente, mais ce comportement est dicté par le modèle utilisé, qui n'est pas fait pour atteindre des échelles auxquelles la structure atomique du matériau doit être prise en compte.

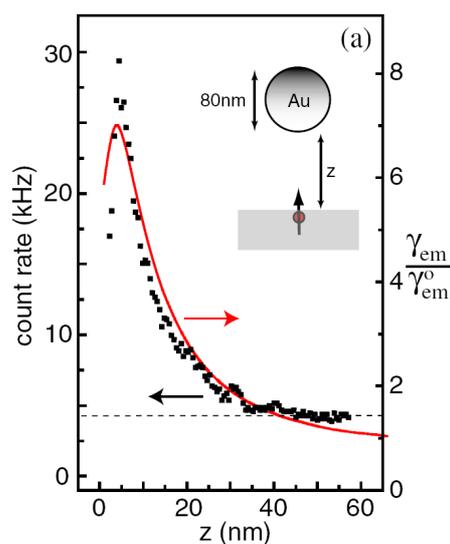


Figure 5.11 – Amplification et *quenching* de fluorescence - Expérience de Anger et al. 2006

Limite de la description macroscopique

Dans un article paru en 2006 (Anger et al. 2006), Anger *et al.* relatent l'expérience suivante : une sphère d'or de 80 nm de diamètre est placée au dessus d'un film contenant des molécules fluorescentes diluées dont le moment dipolaire est orienté vers la nanosphère. Le système est excité à 650 nm. Les expérimentateurs mesurent l'intensité de fluorescence (*count rate*) en fonction de la distance entre le film et la sphère. La figure 5.11 représente le résultat de cette expérience. Les points noirs sont le résultat de l'expérience, la courbe rouge correspond au modèle théorique macroscopique. Le signal de fluorescence augmente lorsqu'on rapproche la sphère du plan, atteint un maximum vers 5 nm, puis baisse brutalement (*quenching* de fluorescence). Les auteurs font alors la remarque suivante (Anger et al. 2006) :

« Interestingly, for distances $z < 2$ nm the measured fluorescence rate drops more rapidly than the theoretical curve which is indicative for nonlocal effects (failure of local dielectric constants) and other surface related effects such as contamination. »

La courbe théorique ne prédit pas bien le signal de fluorescence à très courte distance, ce qui selon les auteurs peut s'expliquer à la fois par l'apparition d'effets *non-locaux* (le modèle de Drude macroscopique de la constante diélectrique ne serait plus assez précis) mais également par des effets de surface comme l'adsorption.

Dans la partie suivante, nous allons nous attacher à décrire des effets non-locaux, dans le but de mieux comprendre ce qui se passe à très petite échelle. Comme ces effets n'apparaissent qu'à quelques nanomètres de la surface de la nanoparticule (Anger et al. 2006), nous ne les décrirons que dans le modèle planaire. En effet, la figure 5.4 prouve que pour des distances de moins de 10 nanomètres, l'approximation de l'interaction avec un plan semi-infini est valable.

5.2 Effets non-locaux

Lorsque le dipôle rayonnant s'approche à quelques nanomètres de la sphère métallique – qui devient alors assimilable à un plan –, la constante diélectrique donnée par le modèle macroscopique de Drude ne décrit pas assez bien les phénomènes qui entrent en jeu à ces échelles. Nous allons étudier une description « non-locale » du métal, qui permet de mieux prendre en compte les aspects microscopiques de la réponse du métal. Nous comparerons les prédictions de ce modèle au modèle planaire utilisé précédemment.

5.2.1 Non-localité d'un milieu

L'origine des effets non-locaux dans un milieu peut être comprise par analogie avec l'origine de la dispersion temporelle. La dispersion temporelle a pour cause l'inertie pré-

sente dans un matériau, et donc le retard observé entre l'excitation par un rayonnement et la réponse du milieu. Lorsque le temps caractéristique de variation du rayonnement devient proche des temps caractéristiques de réponse du milieu, certaines grandeurs deviennent dépendantes de la fréquence d'excitation (par exemple la constante diélectrique ϵ devient $\epsilon(\omega)$ au voisinage des résonances du matériau) et des résonances apparaissent.

De la même façon, lorsque la structure de l'onde incidente possède des dimensions proches des dimensions microscopiques caractéristiques du matériau, il se produit une dispersion spatiale : la réponse du matériau dépend fortement de la structure spatiale du rayonnement. En particulier, la constante diélectrique dépend non seulement de la fréquence, mais également du vecteur d'onde ($\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$). Cela implique de devoir considérer une constante diélectrique longitudinale $\epsilon_l(\mathbf{k}, \omega)$ (dans la direction du vecteur d'onde incident) et une constante diélectrique transversale $\epsilon_t(\mathbf{k}, \omega)$ (direction normale au vecteur d'onde). Si on note ϵ le tenseur dont les composantes sont les valeurs de la constante diélectrique dans les différentes directions, le vecteur polarisation du milieu s'écrit alors :

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}, \omega) = \epsilon_0 \int [\epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) - 1] \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) d^3\mathbf{r}' \quad (5.29)$$

Nous verrons dans la section suivante quelles sont les échelles de longueur pertinentes pour notre étude, et à quelle distance nous pouvons nous attendre à observer des effets non-locaux.

5.2.2 Echelles de longueur microscopiques

Quand une étude est faite en champ lointain, la longueur d'onde est une donnée fondamentale du problème. Dans le cas de l'optique de champ proche, ce n'est plus le cas. En effet, les longueurs mises en jeu sont toutes plus petites que λ . Il faut donc trouver quelles sont les longueurs de référence qui pilotent la réponse du matériau. Dans notre cas, on peut dégager les échelles caractéristiques présentes dans le tableau ci-dessous (la plupart sont reliées à la vitesse de Fermi des électrons de conduction).

La longueur de Thomas-Fermi se calcule de la même façon que la longueur d'écrantage de Debye, mais en prenant la statistique de Fermi-Dirac pour le nuage électronique (Spruch 1991).

La longueur d'onde de Fermi joue le rôle de borne inférieure dans les échelles du problème : c'est la plus petite échelle de variation spatiale de la densité électronique. Elle est comparable à la longueur de Thomas-Fermi, mais beaucoup plus petite que le libre parcours moyen.

Enfin, la longueur parcourue par un électron de Fermi pendant une période du champ v_F/ω gouverne un processus d'absorption par ondes évanescentes appelé l'amortissement Landau (« Landau damping »).

L'amortissement Landau désigne un processus d'absorption du rayonnement par des électrons libres accélérés. Pour plus d'informations à ce sujet, on pourra lire Larkin et al.

2004, Chapuis et al. 2008, Röpke et al. 1999 ou Mermin 1970.

Nom	Expression	Valeur pour l'argent pour $\lambda = 600$ nm
Libre parcours moyen des électrons	$\frac{v_F}{\nu}$	15.9 nm
Longueur de Thomas-Fermi	$l_{TF} = \sqrt{\frac{v_F^2}{3\omega_p^2}}$	0.5 Å
Longueur parcourue par un électron de Fermi durant une période du champ	$\frac{v_F}{\omega}$	0.45 nm
Longueur d'onde de Fermi	$\lambda_F = \frac{1}{k_F}$	0.83 Å

5.2.3 Constante diélectrique de Lindhard

Afin de prendre en compte les effets microscopiques dus à l'interaction avec la structure microscopique du gaz d'électrons libres du matériau, il n'est plus suffisant d'utiliser le modèle de Drude pour la constante diélectrique. Nous allons désormais utiliser le modèle développé initialement par Lindhard (valable pour $k < k_F$, puis complété par Mermin pour le cas des grands vecteurs d'onde, voir les références Mermin 1970 et Kliever et Fuchs 1969). Ce modèle prend en compte l'influence du libre parcours moyen et l'amortissement Landau. Nous utiliserons les notations de l'article Ford et Weber 1984 pour la constante diélectrique :

$$\epsilon_l(k, \omega) = \epsilon_\infty + \frac{3\omega_p^2}{\omega + i\nu} \frac{u^2 f_l(x, u)}{\omega + \frac{i\nu f_l(x, u)}{f_l(x, 0)}}$$

$$\epsilon_t(k, \omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2(\omega + i\nu)} \left[\omega(f_t(x, u) - 3x^2 f_l(x, u)) + i\nu(f_t(x, 0) - 3x^2 f_l(x, 0)) \right]$$

avec les définitions suivantes pour u et x :

$$u = \frac{\omega + i\nu}{kv_f}$$

$$x = \frac{k}{2k_f}$$

Les fonctions de Lindhard $f_{l,t}(x, u)$ ainsi que leurs valeurs limites lorsque $u \rightarrow 0$ sont

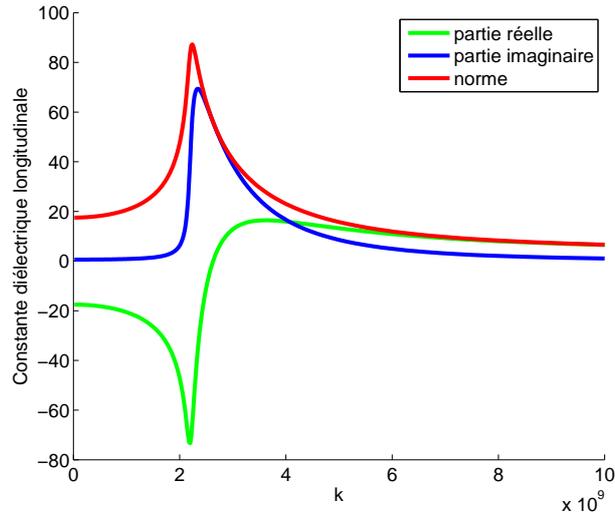


Figure 5.12 – Constante diélectrique longitudinale ϵ_l (argent pour $\lambda = 600$ nm)

données par :

$$\begin{aligned}
 f_l(x, u) &= \frac{1}{2} + \frac{1 - (x - u)^2}{8x} \ln \frac{x - u + 1}{x - u - 1} + \frac{1 - (x + u)^2}{8x} \ln \frac{x + u + 1}{x + u - 1} \\
 f_t(x, u) &= \frac{3}{8}(x^2 + 3u^2 + 1) - 3 \frac{[1 - (x - u)^2]^2}{32x} \ln \frac{x - u + 1}{x - u - 1} - 3 \frac{[1 - (x + u)^2]^2}{32x} \ln \frac{x + u + 1}{x + u - 1} \\
 f_l(x, 0) &= \frac{1}{2} + \frac{1 - x^2}{4x} \ln \left| \frac{1 + x}{1 - x} \right| \\
 f_t(x, 0) &= \frac{3}{8}(x^2 + 1) - 3 \frac{(1 - x^2)^2}{16x} \ln \left| \frac{1 + x}{1 - x} \right|
 \end{aligned}$$

Nous pouvons remarquer qu'on retrouve le modèle de Drude lorsqu'on se limite aux grandes échelles spatiales (donc aux petits vecteurs d'onde).

Les figures 5.12 et 5.13 représentent la partie réelle, imaginaire, et la norme de la constante diélectrique longitudinale et transversale de Lindhard (pour l'argent à $\lambda = 600$ nm, avec $k \in [0 ; 10^{10}] \text{ m}^{-1}$).

5.2.4 Impédance de surface – Coefficient de réflexion

A très courte distance, les effets de surface modifient le facteur de réflexion du plan métallique. Pour rendre compte de ces effets, nous utiliserons le modèle SCIB (*Semi-Classical Infinite Barrier*) qui permet d'exprimer le coefficient de réflexion en fonction d'une impédance de surface dépendant de la fréquence et du vecteur d'onde $Z_r(K, \omega)$. Pour une onde polarisée \mathbf{p} , le coefficient de réflexion non-local s'exprime ainsi (Ford et

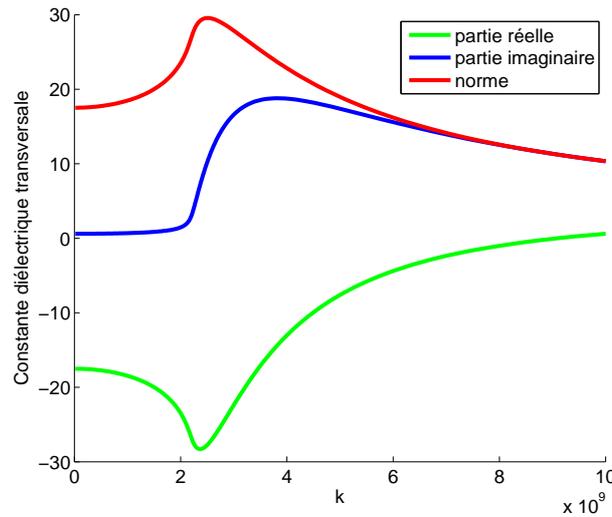


Figure 5.13 – Constante diélectrique transversale ϵ_t (argent pour $\lambda = 600$ nm)

Weber 1984) :

$$r^{nl}(K) = \frac{\frac{4\pi\gamma_1}{\omega\epsilon_1} - Z_r(K, \omega)}{\frac{4\pi\gamma_1}{\omega\epsilon_1} + Z_r(K, \omega)} \quad (5.30)$$

(r^{nl} désigne le coefficient de réflexion pour le modèle non-local en champs retardés). L'impédance de surface $Z_r(K, \omega)$ est définie de la façon suivante :

$$Z_r(K, \omega) = -\frac{4\pi}{c} \left[\frac{\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{E}}{\hat{\mathbf{z}} \times \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{B}} \right]_2 \quad (5.31)$$

où l'indice 2 désigne le milieu 2. L'impédance s'exprime en fonction de la constante diélectrique de Lindhard :

$$Z_r(K, \omega) = \frac{8i}{\omega} \int_0^\infty \left(\frac{\gamma^2}{\epsilon_t(k, \omega) - \left(\frac{k}{k_0}\right)^2} + \frac{K^2}{\epsilon_l(k, \omega)} \right) \frac{d\gamma}{k^2} \quad (5.32)$$

avec $k^2 = K^2 + \gamma^2$.

5.2.5 Taux d'amortissement en modèle non-local

Il est maintenant possible de calculer le taux d'amortissement total normalisé en modèle planaire non-local : repartant de la formule 5.26 et en y injectant 5.30, on peut calculer le taux d'amortissement total :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = 1 + \frac{3}{2k_0^3} \text{Re} \int_0^\infty \frac{K^3}{\gamma_1(K)} r^{nl}(K) e^{2i\gamma_1(K)z} dK \quad (5.33)$$

avec

$$r^{nl}(K) = \frac{\frac{4\pi\gamma_1}{\omega\epsilon_1} - Z_r(K, \omega)}{\frac{4\pi\gamma_1}{\omega\epsilon_1} + Z_r(K, \omega)} \quad (5.34)$$

Approximation quasistatique

De la même manière que précédemment, nous pouvons nous placer dans l'approximation quasistatique (qui revient à négliger les effets de retard). On a alors les relations simplifiées suivantes (l'indice q désigne une expression dans le régime quasistatique) :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = 1 + \frac{3}{2k_0^3} \text{Re} \int_0^\infty -iK^2 r_q^{nl} e^{-2Kz} dK \quad (5.35)$$

Le coefficient de réflexion quasistatique s'écrit :

$$r_q^{nl} = \frac{1 - Z_q(K, \omega)}{1 + Z_q(K, \omega)} \quad (5.36)$$

avec l'impédance de surface quasistatique :

$$Z_q(K, \omega) = \frac{2K}{\pi} \int_0^\infty \frac{d\gamma}{k^2 \epsilon_l(k, \omega)} \quad (5.37)$$

Courbes d'approche

Nous pouvons désormais calculer le taux d'amortissement avec le modèle non-local (Castanié et al. 2010). Nous allons voir dans ce qui suit les courbes pour l'argent, avec une émission à $\lambda = 600$ nm. La figure 5.14 représente le taux d'amortissement total entre 1 Å et 1 μ m pour le modèle local (courbe en pointillés rouges) et non-local (courbe bleue). Nous faisons les remarques suivantes :

- Au-delà de 20 nm, le modèle non-local coïncide avec le modèle local. Il faut noter que cet ordre de grandeur correspond au libre parcours moyen des électrons (16 nm). Le modèle local est donc valable pour des distances grandes devant le libre parcours moyen des électrons, qui est donc l'échelle caractéristique déterminant la limite de validité du modèle macroscopique.
- Entre 1 Å et 20 nm, le modèle non-local prédit un taux d'amortissement plus important que le modèle local (la pente du taux d'amortissement est plus importante dans le modèle non-local). L'écart entre les deux modèles atteint presque un ordre de grandeur vers 1 nm.
- Le taux d'amortissement calculé en non-local présente un comportement en loi de puissance entre 5 Å et 10 nm. En dessous de 5 Å, il apparaît une « saturation ». En effet, pour des vecteurs d'onde supérieurs à k_F , le modèle de Lindhard-Mermin prédit que la partie imaginaire de la constante diélectrique diminue brutalement, conduisant

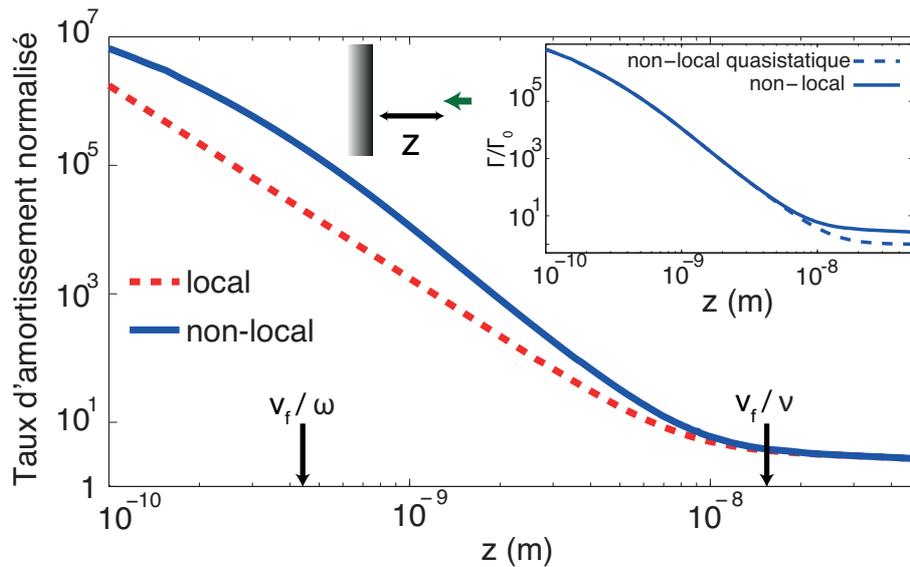


Figure 5.14 – Taux d’amortissement normalisé d’un émetteur face à un plan d’argent - Comparaison des modèles local et non-local

à une réduction de l’absorption par le métal, et donc à une augmentation moins rapide du taux d’amortissement (Chapuis et al. 2008). Cet effet de saturation n’est pas surprenant, physiquement le matériau ne peut pas absorber une énergie infinie. En revanche, pour décrire précisément cette région d’interaction, il faut prendre en compte la description atomique du métal, ce qui n’est pas l’objectif de la présente étude.

- La figure en médaillon de la figure 5.14 compare les modèles non-local retardé et non-local quasistatique. Elle permet de confirmer que l’approximation quasistatique n’est plus valable au-delà de quelques nanomètres, et qu’il est donc possible pour ces calculs de faire appel à des expressions simplifiées.

Etude spectrale sur la bande 450 nm – 700 nm

Dans le but de pouvoir réaliser une expérience de mesure de temps de vie de fluorescence (qui est l’inverse du taux d’amortissement) qui permettrait de corroborer les résultats obtenus, nous avons cherché à savoir à quelle longueur d’onde il est préférable de se placer pour obtenir le plus grand écart entre le modèle local et le non-local. Les données sur l’argent dont nous disposons proviennent de Ford et Weber 1984, et sont valables sur le domaine de longueur d’onde [450,700] nm. Nous avons donc réalisé une étude fréquentielle entre 450 et 700 nm, à $z = 1$ nm. La figure 5.15 présente les résultats de l’étude. Nous remarquons qu’il est plus favorable de se placer à grande longueur d’onde (700 nm) car l’écart entre le taux d’amortissement prédit par le modèle non-local et celui prédit par le modèle local augmente avec la longueur d’onde (sur ce domaine de longueur d’onde).

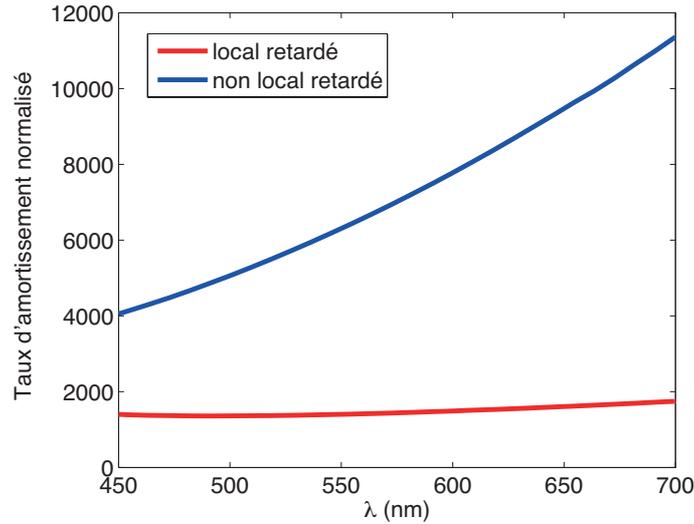


Figure 5.15 – Etude spectrale du taux d'amortissement normalisé entre 450 et 700 nm (émetteur face à un plan d'argent)

Rendement Quantique Apparent

Le rendement quantique apparent est une des grandeurs qui pilote le signal de fluorescence. C'est donc une quantité physique qui est intéressante dans le but de réaliser une expérience. Nous rappelons la définition suivante :

$$\eta = \frac{\Gamma^R}{\Gamma^R + \Gamma^{NR}} = \frac{\Gamma^R}{\Gamma} \quad (5.38)$$

Nous allons calculer le terme Γ^R afin de représenter η .

Taux d'amortissement radiatif

Le calcul du taux d'amortissement radiatif normalisé est présenté dans l'annexe ???. Le résultat est le suivant :

$$\frac{\Gamma^R}{\Gamma_0} = \frac{P_{ray}}{P_0} = \frac{3}{4} \int_0^{\frac{\pi}{2}} |1 + r^l e^{2i\gamma_1 z}|^2 \sin(\theta)^3 d\theta \quad (5.39)$$

Le calcul consiste à intégrer la puissance réfléchiée par le plan métallique sur une sphère de rayon infini. Face à un plan, seules les ondes propagatives sont réfléchies (réflexion de Fresnel), et elles sont les seules à contribuer à la puissance rayonnée en champ lointain. Les ondes évanescentes ne sont pas à prendre en compte pour le calcul. En conséquence, le taux d'amortissement radiatif est calculé en utilisant le modèle local (constante diélectrique de Drude et facteur de réflexion de Fresnel).

Nous avons tracé (figure 5.16) le taux d'amortissement radiatif devant un plan, entre 1 Å et 2 μm. Nous notons tout d'abord que le taux d'amortissement radiatif exhibe un comportement oscillatoire, avec un minimum global présent aux environs de 200 nm. Il oscille

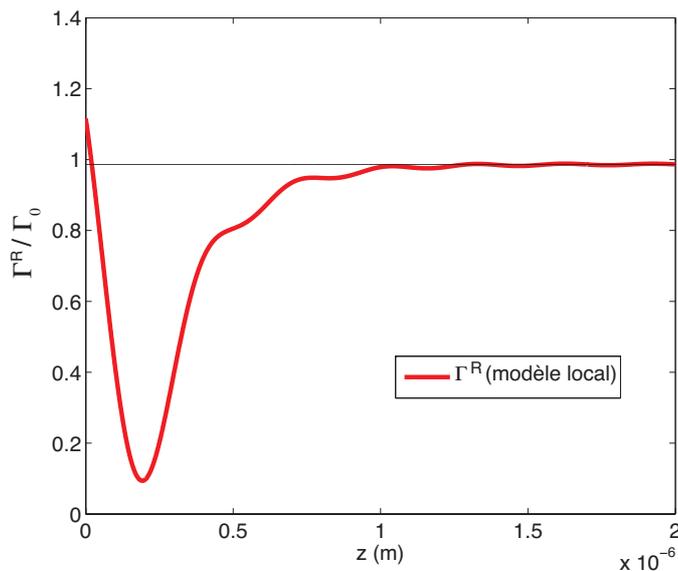


Figure 5.16 – Taux d’amortissement radiatif normalisé face à un plan (modèle local pour l’argent avec $\lambda = 600$ nm)

ensuite autour d’une valeur asymptotique différente de 1 (0.989 dans ce calcul). Cet écart est dû à l’absorption. Nous avons vérifié que pour un métal parfaitement conducteur (avec $\epsilon_2 \in \mathbb{R}$), cet écart disparaît et le taux d’amortissement radiatif tend vers 1 aux grandes distances. Nous avons cherché à savoir d’où provient le brusque minimum global présent à 200 nm. Les auteurs de Chance et al. 1978 expliquent que cette brutale diminution du taux d’amortissement radiatif est due à une interférence destructive.

La figure 5.17 présente sur le même graphique le taux d’amortissement total, le taux d’amortissement radiatif, et le taux d’amortissement non-radiatif (calculé en faisant la différence des deux précédents, en vertu de l’équation $\Gamma = \Gamma^R + \Gamma^{NR}$).

Le taux d’amortissement non-radiatif ne présente pas d’oscillations, et tend vers 0 (en réalité une faible valeur non nulle) aux grandes distances.

Nous disposons maintenant du taux d’amortissement radiatif, il est possible de tracer le rendement quantique apparent. La partie gauche de la figure 5.18 représente $\eta(z)$ pour $z \in [0; 2]\mu\text{m}$. η possède le même comportement que le taux d’amortissement radiatif vers 200 nm, et tend vers 1 aux grandes distances. Cette figure présente le comportement de η bien au-delà du libre parcours moyen, il est donc impossible d’observer une différence entre les modèles local et non-local. A cette fin, nous avons tracé le rendement quantique apparent entre 1 nm et 20 nm pour les modèles local et non-local (le taux d’amortissement radiatif n’est calculé qu’en modèle local, et est utilisé pour le calcul des deux rendements quantiques apparents). Il est représenté sur la partie droite de la figure 5.18. Nous notons que le rendement quantique apparent prédit par le modèle non-local est inférieur à celui prédit par le modèle local pour des distances inférieures à 20 nm.

Enfin, la figure 5.19 représente le taux d’amortissement (modèles macroscopique et microscopique) d’un dipôle face à une sphère d’argent de 25 nm de rayon, calculé avec

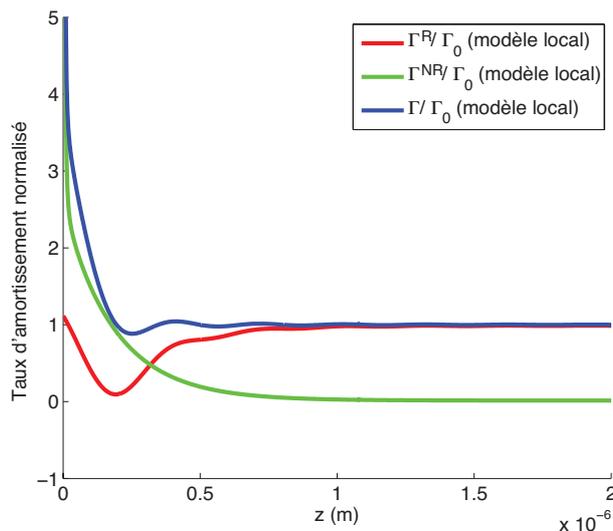


Figure 5.17 – Taux d'amortissements normalisés radiatif, non-radiatif et total face à un plan

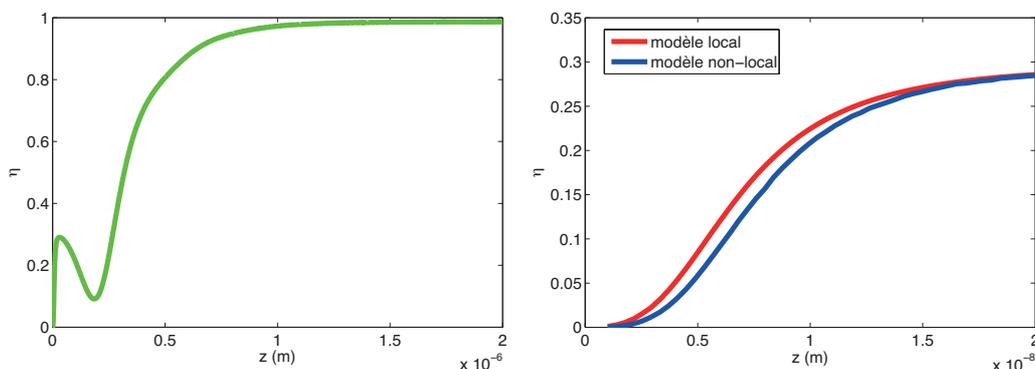


Figure 5.18 – Gauche : rendement quantique apparent face à un plan (modèle local). Droite : Rendement quantique apparent (entre 1 nm et 20 nm, comparaison entre le modèle local et non-local)

le développement de Mie pour les distances supérieures à 10 nm (partie de la courbe à droite de la barre verticale rouge) et calculé avec le modèle planaire microscopique pour les distances inférieures à 10 nm. Les deux modèles donnent la même valeur de taux d'amortissement pour $z = 10$ nm, ce qui permet de tracer la courbe complète.

5.3 Conclusion

Dans cette étude nous avons décrit la modification du taux d'amortissement normalisé d'un émetteur dipolaire électrique par une nanosphère métallique. Le cadre théorique utilisé nous a permis de décrire l'émission spontanée de l'émetteur entre le champ lointain (régime macroscopique) jusqu'au champ proche extrême (régime microscopique), en passant par un régime intermédiaire qui connecte les régimes extrêmes (Castanié et al. 2010). Le libre parcours moyen des électrons du métal est confirmé comme étant l'échelle de lon-

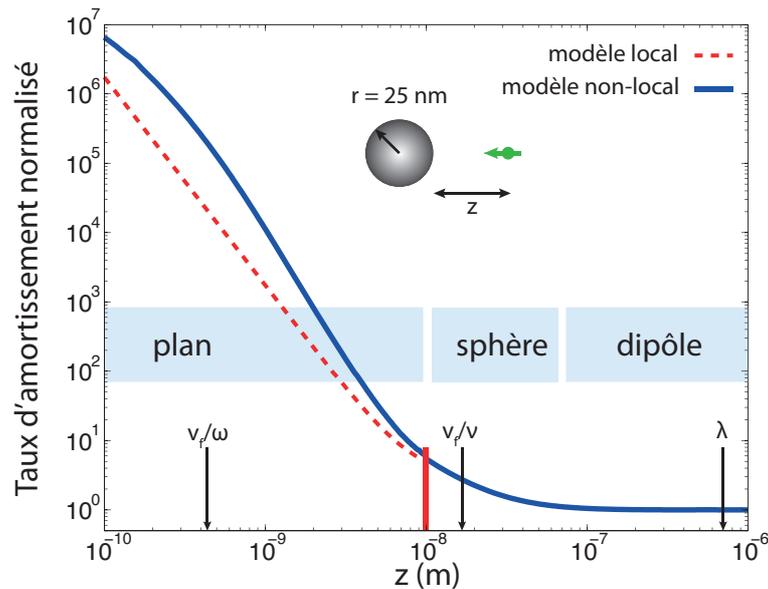


Figure 5.19 – Taux d’amortissement normalisé d’un dipôle unique face à une nanosphère d’argent de 25 nm de rayon, calculé avec le développement de Mie pour les valeurs à droite de la barre verticale rouge, et avec le modèle planaire microscopique pour les valeurs à gauche de la barre verticale rouge

gueur critique en dessous de laquelle les effets non-locaux ne peuvent plus être négligés. Lorsque la distance z est inférieure au rayon de la nanosphère, nous avons montré que c’est le taux d’amortissement non-radiatif qui domine (responsable du *quenching* de fluorescence), et que ce taux peut être augmenté par l’interaction non-locale (microscopique) avec la surface. Ce résultat est valable pour des distances z suffisamment petites pour que la forme et la taille de la particule n’entrent pas en compte dans le calcul, l’approximation du milieu plan semi-infini étant suffisante.

L’écart entre le modèle microscopique et le macroscopique obtenu dans le calcul du taux d’amortissement se retrouve dans le rendement quantique apparent, grandeur qui rentre en compte dans l’expression du signal de fluorescence. Lorsque $z = 1$ nm, les calculs prédisent une réduction du rendement quantique apparent d’un facteur 8 par rapport au calcul de l’interaction macroscopique (pour l’argent à $\lambda = 600$ nm).

Chapitre 6

Influence de l'environnement sur la section efficace d'absorption d'une nanoparticule métallique

Table des matières

6.1	Expression générale des sections efficaces d'absorption et d'extinction d'une particule dipolaire	126
6.1.1	Polarisabilité habillée	126
6.1.2	Section efficace d'absorption	129
6.1.3	Section efficace d'extinction	130
6.2	Cas particulier : nanosphère métallique dans un environnement isotrope	131
6.2.1	Hypothèses de travail	131
6.2.2	Polarisabilité	132
6.2.3	Section efficace d'absorption à résonance	133
6.2.4	Section efficace d'extinction à résonance	135
6.3	Nanoparticule métallique au voisinage d'un miroir parfait . .	135
6.3.1	Nanoparticule et miroir parfait	135
6.3.2	Section efficace d'absorption normalisée	136
6.3.3	Champ électrique	137
6.3.4	Fonction de Green du système étudié	138
6.3.5	Résultats	140
6.4	Conclusion	143

Il est bien connu qu'un émetteur dipolaire quantique voit sa fréquence d'émission ainsi que la largeur de sa résonance modifiées par la présence d'un environnement diffusant ou absorbant (Chance et al. 1978, Barnes 1998, Novotny et Hecht 2006). Ces modifications sont dues à l'influence de la densité d'états locale, qui varie en fonction du nombre de canaux radiatifs et non-radiatifs disponibles pour la désexcitation de l'émetteur. Le lien entre le taux d'amortissement et la LDOS, ainsi que l'influence de l'environnement sur le taux d'amortissement sont présentés et discutés dans le chapitre 1 de cette thèse.

De même qu'un électron dans un système à deux niveaux est excité par l'absorption d'un photon puis se désexcite en émettant un photon via une transition dipolaire, le gaz d'électrons libres d'une nanoantenne métallique est excité par un photon incident, puis émet un photon diffusé. Les deux processus présentent des différences, mais également de fortes similitudes. En particulier lorsque la nanoparticule est suffisamment petite pour que sa réponse optique soit dominée par son terme dipolaire électrique. Dans ce cas, le rôle de la LDOS doit être proche de celui qu'elle joue dans la modification du taux d'émission spontanée d'un émetteur dipolaire quantique. On peut donc s'attendre à ce que les propriétés spectrales (forme, position, largeur de la résonance plasmon) d'une nanoparticule métallique dépendent de l'environnement dans lequel se trouve cette dernière (Buchler et al. 2005). Nous allons maintenant formaliser l'influence de l'environnement sur la résonance plasmon d'une nanoparticule métallique afin d'explicitier ce terme.

Dans ce chapitre, nous allons exprimer la polarisabilité *habillée* ainsi que les sections efficaces d'absorption et d'extinction d'une nanoparticule dans un environnement structuré, diffusant et absorbant. Nous nous placerons ensuite dans le cas d'un exemple simplifié qui nous permettra d'obtenir des expressions analytiques décrivant l'influence de l'environnement sur la réponse optique de la nanoparticule. Enfin, nous étudierons l'exemple du miroir parfaitement conducteur afin de donner un ordre de grandeur des variations attendues de la section efficace d'absorption dans un cas simple.

6.1 Expression générale des sections efficaces d'absorption et d'extinction d'une particule dipolaire

6.1.1 Polarisation habillée

Considérons une particule homogène de volume V et de forme quelconque dans un environnement arbitraire (voir la figure 6.1). On note $\epsilon(\omega)$ sa constante diélectrique. Ici,

arbitraire signifie que l'environnement peut être quelconque du point de vue de sa réponse optique : diffusant, absorbant, ordonné, ou désordonné. Le barycentre de la particule est à la position \mathbf{r}_0 . La réponse électrodynamique de l'environnement (sans la nanoparticule) à la fréquence ω est décrite par la fonction de Green (tenseur dyadique) $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ ¹.

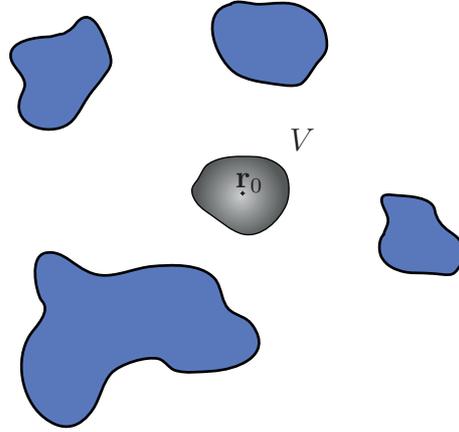


Figure 6.1 – Une nanoparticule métallique de volume V est placée dans un environnement quelconque (son barycentre est à la position \mathbf{r}_0).

On illumine le système complet (particule et environnement) avec un champ électrique produit par des sources externes. On note $\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega)$ le champ électrique sans la nanoparticule (mais en présence de l'environnement) et $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ le champ électrique total à la fréquence ω et à la position \mathbf{r} .

Le champ électrique total $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ s'écrit :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) + k_0^2 \int_V \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) [\epsilon(\omega) - 1] d^3 \mathbf{r}' \quad (6.1)$$

Nous considérons une particule suffisamment petite pour que le champ électrique soit constant dans tout le volume V de la particule. Sous cette approximation, la réponse de la particule est dipolaire électrique. Cette hypothèse nous permet d'écrire :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_0, \omega) = \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega) + k_0^2 [\epsilon(\omega) - 1] \mathbf{E}(\mathbf{r}_0, \omega) \int_V \mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}', \omega) d^3 \mathbf{r}' \quad (6.2)$$

On sépare l'intégrale $\int_V \mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}', \omega) d^3 \mathbf{r}'$ entre sa partie singulière que nous notons $-\mathbf{L}/k_0^2$ et sa partie non-singulière notée $V \mathbf{G}_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$, suivant la relation $\int_V \mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}', \omega) d^3 \mathbf{r}' = -\mathbf{L}/k_0^2 + V \mathbf{G}_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$ (Bladel 1991 et Yaghjian 1980). \mathbf{L} correspond à la partie singulière du tenseur de Green, c'est donc une grandeur réelle (Guérin et al. 2007).

Nous obtenons alors la relation suivante :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_0, \omega) = \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega) + \left[-\mathbf{L} + k_0^2 V \mathbf{G}_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \right] [\epsilon(\omega) - 1] \mathbf{E}(\mathbf{r}_0, \omega) \quad (6.3)$$

1. Nous utilisons la convention suivante : $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mu_0 \omega^2 \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{p}$, $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ étant le champ électrique rayonné au point \mathbf{r} par le dipôle électrique \mathbf{p} placé au point \mathbf{r}' .

Le champ électrique total dans la particule peut donc s'écrire :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_0, \omega) = \left[\mathbf{I} + (\epsilon(\omega) - 1)\mathbf{L} - k_0^2 V (\epsilon(\omega) - 1) \mathbf{G}_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \right]^{-1} \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega) \quad (6.4)$$

Cette expression relie le champ total dans la particule, supposé uniforme, au champ externe (champ excitateur de la particule). Afin de décrire la réponse optique de la nanoparticule sous l'action du champ électrique, nous définissons la polarisabilité $\boldsymbol{\alpha}(\omega)$, qui est un tenseur dans le cas le plus général.

La polarisation volumique $\mathbf{P}(\mathbf{r}_0, \omega)$ dans la particule s'exprime à l'aide de la constante diélectrique :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}_0, \omega) = \epsilon_0 (\epsilon(\omega) - 1) \mathbf{E}(\mathbf{r}_0, \omega) \quad (6.5)$$

Le moment dipolaire électrique total de la nanoparticule s'écrit alors :

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}_0, \omega) = \int_V \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) d^3\mathbf{r}' = V \epsilon_0 (\epsilon(\omega) - 1) \mathbf{E}(\mathbf{r}_0, \omega) \quad (6.6)$$

Par définition de la polarisabilité, le moment dipolaire s'écrit également :

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}_0, \omega) = \epsilon_0 \boldsymbol{\alpha}(\omega) \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega) \quad (6.7)$$

Les équations 6.7 et 6.4 permettent d'écrire :

$$\boldsymbol{\alpha}(\omega) = V (\epsilon(\omega) - 1) \left[\mathbf{I} + (\epsilon(\omega) - 1)\mathbf{L} - k_0^2 V (\epsilon(\omega) - 1) \mathbf{G}_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \right]^{-1} \quad (6.8)$$

Nous définissons maintenant une polarisabilité de référence, notée $\boldsymbol{\alpha}_0(\omega)$ (un tenseur d'ordre deux dans le cas le plus général). $\boldsymbol{\alpha}_0(\omega)$ est définie comme la polarisabilité quasi-statique de la particule dans le vide. Elle s'écrit (Albaladejo et al. 2010) :

$$\boxed{\boldsymbol{\alpha}_0(\omega) = V [\epsilon(\omega) - 1] [\mathbf{I} + (\epsilon(\omega) - 1)\mathbf{L}]^{-1}} \quad (6.9)$$

Dans le cas particulier d'une particule sphérique (pour laquelle $\mathbf{L} = 1/3\mathbf{I}$, ce qui implique que $\alpha_0(\omega)$ est scalaire), $\boldsymbol{\alpha}_0(\omega)$ prend la forme connue dite de Clausius-Mossotti : $\alpha_0(\omega) = 3V [\epsilon(\omega) - 1] / [\epsilon(\omega) + 2]$.

Nous pouvons exprimer $\boldsymbol{\alpha}(\omega)$ en fonction de $\boldsymbol{\alpha}_0(\omega)$:

$$\boxed{\boldsymbol{\alpha}(\omega) = \boldsymbol{\alpha}_0(\omega) \left[\mathbf{I} - k_0^2 \mathbf{G}_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \boldsymbol{\alpha}_0(\omega) \right]^{-1}} \quad (6.10)$$

Le résultat 6.10 montre que la polarisabilité d'une particule métallique dépend de l'environnement. Sa fréquence de résonance ainsi que la largeur de sa résonance dépendent de l'environnement par le terme $\mathbf{G}_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$. Ce comportement est similaire à celui de l'influence de l'environnement (via la LDOS) sur la polarisabilité d'un émetteur dipolaire quantique.

La polarisabilité est une quantité résonante, dont la fréquence de résonance est solution de l'équation suivante :

$$\text{Re} \left[\boldsymbol{\alpha}_0^{-1}(\omega) - \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \mathbf{G}_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \right] = 0 \quad (6.11)$$

La largeur $\gamma_\alpha(\omega)$ de la résonance est donnée par le terme $\text{Im} [\alpha_0^{-1}(\omega) - (\omega/c)^2 \mathbf{G}_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)]$.

La seule hypothèse utilisée jusqu'alors est la suivante : le champ $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ est constant sur le volume V .

6.1.2 Section efficace d'absorption

Après avoir calculé la polarisabilité, nous allons donner l'expression de la section efficace d'absorption de la nanoparticule sous une forme générale qui n'est pas habituellement présente dans les ouvrages de référence.

Nous établissons tout d'abord l'expression de la puissance absorbée par la nanoparticule :

$$P_a = \frac{1}{2} \int_V \text{Re} [\mathbf{j}(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}', \omega)] d^3 \mathbf{r}' \quad (6.12)$$

où $\mathbf{j}(\mathbf{r}', \omega)$ est le courant induit dans la nanoparticule.

Le champ électrique étant considéré constant dans la nanoparticule, la puissance absorbée devient :

$$P_a = \frac{1}{2} \text{Re} \left[\mathbf{E}^*(\mathbf{r}_0, \omega) \cdot \int_V \mathbf{j}(\mathbf{r}', \omega) d^3 \mathbf{r}' \right] \quad (6.13)$$

Le courant dans la particule peut s'exprimer en fonction de la polarisation volumique :

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}', \omega) = -i\omega \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) = -i\omega \epsilon_0 (\epsilon(\omega) - 1) \mathbf{E}(\mathbf{r}_0, \omega) \quad (6.14)$$

ce qui permet d'écrire :

$$P_a = \frac{\omega V \epsilon_0 \text{Im}(\epsilon(\omega))}{2} |\mathbf{E}(\mathbf{r}_0, \omega)|^2 \quad (6.15)$$

Nous pouvons alors exprimer la puissance absorbée P_a en fonction du champ électrique externe en utilisant les l'équation 6.6 et 6.7 dans l'équation 6.15 :

$$P_a = \frac{\omega V \epsilon_0 \text{Im}(\epsilon(\omega))}{2V^2 |\epsilon(\omega) - 1|^2} |\alpha(\omega) \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega)|^2 \quad (6.16)$$

Afin de définir une section efficace d'absorption, il faut introduire un flux incident local. Nous considérons le module du vecteur de Poynting qu'aurait une onde plane d'amplitude $\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega)$ à la position de la nanoparticule. Cette grandeur est proportionnelle à l'intensité excitatrice :

$$\Pi_{\text{ext}} = \frac{|\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega)|^2}{2\mu_0 c} = \frac{\epsilon_0 c}{2} |\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega)|^2 \quad (6.17)$$

Nous pouvons maintenant définir la section efficace d'absorption d'une nanoparticule en présence d'un environnement quelconque en normalisant la puissance absorbée P_a par le flux local incident équivalent donné par 6.17 :

$$\sigma_a(\omega) = \frac{P_a}{\Pi_{\text{ext}}} = \frac{\omega \text{Im}(\epsilon(\omega))}{Vc |\epsilon(\omega) - 1|^2} \frac{|\alpha(\omega) \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega)|^2}{|\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega)|^2} \quad (6.18)$$

Il est possible d'exprimer $\sigma_a(\omega)$ en fonction de la polarisabilité uniquement. En calculant le terme $\text{Im}(\boldsymbol{\alpha}_0)[\boldsymbol{\alpha}_0 \cdot \boldsymbol{\alpha}_0^*]^{-1}$, on peut montrer sans difficulté le résultat suivant :

$$\boxed{\sigma_a(\omega)\mathbf{I} = \frac{P_a}{\Pi_{\text{ext}}}\mathbf{I} = k_0 \text{Im}(\boldsymbol{\alpha}_0)[\boldsymbol{\alpha}_0 \cdot \boldsymbol{\alpha}_0^*]^{-1} \frac{|\boldsymbol{\alpha}(\omega)\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega)|^2}{|\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega)|^2}} \quad (6.19)$$

L'équation 6.19 est un des résultats principaux de ce chapitre. Nous pouvons faire plusieurs remarques à propos de cette relation :

- Dans l'équation 6.19 nous exprimons $\sigma_a(\omega)$ sous la forme d'une matrice diagonale $\sigma_a(\omega)\mathbf{I}$ pour une raison de simplicité d'écriture. En effet, le terme $\text{Im}(\boldsymbol{\alpha}_0)[\boldsymbol{\alpha}_0 \cdot \boldsymbol{\alpha}_0^*]^{-1}$ est porté par la matrice identité \mathbf{I} .
- L'expression obtenue dans 6.19 est exacte. Elle a été obtenue sous la seule hypothèse évoquée ci-dessus. Elle peut être utilisée avec l'équation 6.10 pour discuter du comportement de la section efficace d'absorption dans un environnement structuré.
- Nous notons que $\sigma_a(\omega)$ dépend de $\mathbf{G}_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$, qui décrit l'interaction avec l'environnement. Cela inclut tous les effets dus à l'environnement. Nous examinerons dans la suite des cas simplifiés afin de mieux comprendre l'influence de l'environnement sur $\sigma_a(\omega)$.
- Nous notons également que si la nanoparticule est faite d'un matériau non absorbant (qui vérifie $\text{Im}(\epsilon) = 0$, ce qui implique que $\text{Im}(\alpha_0) = 0$), alors on obtient $\sigma_a = 0$ quelque soit l'environnement, tel qu'attendu.
- Enfin, il est primordial de remarquer que c'est bien la section efficace d'absorption et non la puissance absorbée P_a qui est exprimée par l'équation 6.19. Le fait de normaliser la puissance absorbée par la valeur de l'intensité du champ électrique à la position de la particule (équation 6.18) permet de s'affranchir de la modification du champ électrique due à la présence de l'environnement. En conséquence, ce résultat montre que l'environnement de la nanoparticule modifie la *probabilité* (au sens de la section efficace) qu'elle absorbe un rayonnement incident, et non sa puissance absorbée.

6.1.3 Section efficace d'extinction

Dans ce chapitre nous nous focalisons sur la section efficace d'absorption $\sigma_a(\omega)$, mais nous pouvons également calculer la section efficace d'extinction $\sigma_e(\omega)$, pour laquelle nous allons donner les expressions. L'utilisation de l'une ou l'autre section efficace dépend du type d'expérience qui pourrait être envisagée.

Afin de déterminer l'expression de la section efficace d'extinction, nous écrivons la puissance extraite du champ externe par la nanoparticule (Albaladejo et al. 2010) :

$$P_e = \frac{1}{2} \int_V \text{Re} [\mathbf{j}(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}}^*(\mathbf{r}', \omega)] d^3\mathbf{r}' \quad (6.20)$$

Cette puissance P_e peut s'écrire (en utilisant les équations 6.6 et 6.14) :

$$P_e = \frac{\omega\epsilon_0}{2} \text{Re} [-i\boldsymbol{\alpha}(\omega)\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}}^*(\mathbf{r}_0, \omega)] \quad (6.21)$$

L'équation 6.17 donnant l'intensité excitatrice permet d'obtenir l'expression de la section efficace d'extinction dans un environnement quelconque :

$$\sigma_e = \frac{P_e}{\Pi_{\text{ext}}} = k_0 \frac{\text{Im} [\boldsymbol{\alpha}(\omega) \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega) \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}}^*(\mathbf{r}_0, \omega)]}{|\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega)|^2} \quad (6.22)$$

6.2 Cas particulier : nanosphère métallique dans un environnement isotrope

6.2.1 Hypothèses de travail

A partir des équations 6.19 et 6.22, il est possible de calculer numériquement les valeurs des sections efficaces d'absorption et d'extinction pour des environnements quelconques à condition de savoir déterminer le tenseur de Green de l'environnement. Nous allons maintenant chercher à obtenir des expressions analytiques dans des cas simples à partir des équations 6.19 et 6.22 afin de comprendre l'influence de l'environnement, et en particulier de la densité d'états locale sur le comportement de σ_a et σ_e . Pour que les expressions précédentes deviennent analytiques, nous avons besoin de nous placer dans un cas où la polarisabilité, la section efficace d'absorption et d'extinction sont des grandeurs scalaires, et non plus vectorielles.

En conséquence, nous allons étudier le cas d'une nanoparticule *sphérique* de volume V suffisamment petite pour que le champ électrique soit constant sur V . La forme sphérique permet d'obtenir une expression scalaire du terme \mathbf{L} , qui devient $\mathbf{L} = 1/3 \mathbf{I}$ (Bladel 1991 et Yaghjian 1980).

Concernant l'environnement de la nanoparticule, nous faisons l'hypothèse que $\mathbf{G}_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$ possède la même symétrie que l'espace libre (i.e., $\mathbf{G}_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$ est de la forme $\mathbf{G}_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{I}$). Cette hypothèse n'est pas réaliste (sauf pour un milieu homogène ou à symétrie cubique), mais elle permet d'avoir accès aux expressions analytiques des sections efficaces σ_a et σ_e .

Sous ces hypothèses, nous écrivons la polarisabilité quasistatique (qui est maintenant scalaire) sous la forme :

$$\alpha_0(\omega) = \frac{V(\epsilon(\omega) - 1)}{1 + (\epsilon(\omega) - 1)\mathbf{L}} = 3V \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \quad (6.23)$$

On retrouve alors l'expression de la polarisabilité quasistatique dite de Clausius-Mossotti. La polarisabilité habillée prend la forme suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega)}{1 - k_0^2 \mathbf{G}_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \alpha_0(\omega)} \quad (6.24)$$

La section efficace d'absorption devient :

$$\sigma_a(\omega) = k_0 \text{Im} [\alpha_0(\omega)] \frac{|\alpha(\omega)|^2}{|\alpha_0(\omega)|^2} \quad (6.25)$$

L'expression précédente montre qu'en l'absence d'anisotropie de polarisation induite par l'environnement, la section efficace d'absorption ne dépend pas du champ exciteur (contrairement à l'expression 6.19). Cette quantité généralise la section efficace d'absorption habituelle (dans le vide), en prenant en compte la polarisabilité habillée (*i.e.* la réaction de rayonnement complète en présence d'un environnement quelconque).

Afin de mettre en évidence l'influence de la densité d'états locale sur la polarisabilité et les sections efficaces, nous l'introduisons comme la partie imaginaire de la partie régularisée du tenseur de Green et la notons $\rho(\mathbf{r}_0, \omega)$:

$$\rho(\mathbf{r}_0, \omega) = \frac{6\omega}{\pi c^2} \text{Im} [G_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)] \quad (6.26)$$

Puisque $\text{Im}(\mathbf{L}) = 0$, on peut également écrire $\rho(\mathbf{r}_0, \omega) = 6\omega/(\pi c^2) \text{Im} [G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)]$.

Nous introduisons également une grandeur pour la partie réelle de la partie régularisée du tenseur de Green, que nous appelons $\phi(\mathbf{r}_0, \omega)$:

$$\phi(\mathbf{r}_0, \omega) = \frac{6\omega}{\pi c^2} \text{Re} [G_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)] \quad (6.27)$$

6.2.2 Polarisation

Pour exprimer la constante diélectrique de la nanoparticule, nous utilisons le modèle de Drude :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (6.28)$$

avec ω_p la fréquence plasma et γ le taux de pertes par absorption du matériau (taux de collisions électrons/phonons et électrons/impuretés). Nous avons choisi ici le modèle de Drude pour obtenir des expressions simples des sections efficaces d'absorption, mais les résultats 6.19 et 6.22 sont indépendants de la forme de la constante diélectrique.

En utilisant les équations 6.23 et 6.28 nous trouvons l'expression de la polarisabilité quasistatique :

$$\alpha_0(\omega) = \frac{3V\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (6.29)$$

où nous avons noté $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{3}$.

L'expression de la polarisabilité habillée scalaire s'obtient en injectant les équations 6.29 et 6.26 dans l'équation 6.24 :

$$\alpha(\omega) = \frac{3V\omega_0^2}{\omega_0^2 \left\{ 1 - \frac{\pi}{2} V\omega\phi(\mathbf{r}_0, \omega) \right\} - \omega^2 - i\omega \left\{ \gamma + \frac{\pi}{2} V\omega_0^2 \rho(\mathbf{r}_0, \omega) \right\}} \quad (6.30)$$

La fréquence de résonance de la polarisabilité est solution de l'équation suivante :

$$\omega_0^2 \left\{ 1 - \frac{\pi}{2} V\omega\phi(\mathbf{r}_0, \omega) \right\} - \omega^2 = 0 \quad (6.31)$$

et la largeur de la résonance est donnée par :

$$\gamma_{\text{eff}}(\omega) = \gamma + \frac{\pi}{2} V \omega_0^2 \rho(\mathbf{r}_0, \omega) \quad (6.32)$$

Nous soulignons le fait que l'équation 6.31 est une équation implicite qui donne la position de la résonance de la polarisabilité. Nous notons également que la largeur de la résonance $\gamma_{\text{eff}}(\omega)$ dépend de la fréquence ω , ce qui est différent du résultat bien connu dans le cas d'une distribution lorentzienne pour un oscillateur harmonique (Zuloaga et Nordlander 2011).

6.2.3 Section efficace d'absorption à résonance

En injectant 6.30 dans 6.25 on peut exprimer la section efficace d'absorption (scalaire) d'une nanoparticule sphérique :

$$\sigma_a(\omega) = \frac{V_0}{c} \frac{\omega^2 \gamma}{[\omega_0^2 \{1 - \phi_V(\omega)\} - \omega^2]^2 + \omega^2 \gamma_{\text{eff}}(\omega)^2} \quad (6.33)$$

où nous avons noté par souci de clarté :

$$V_0 = 3V\omega_0^2, \phi_V(\omega) = \frac{\pi}{2} V \omega \phi(\mathbf{r}_0, \omega), \text{ et } \gamma_\rho(\omega) = \frac{\pi}{2} \omega_0^2 V \rho(\mathbf{r}_0, \omega) \quad (6.34)$$

Ceci nous permet d'écrire $\gamma_{\text{eff}}(\omega) = \gamma + \gamma_\rho(\omega)$, qui représente la largeur de la résonance de la polarisabilité, et contient la LDOS $\rho(\mathbf{r}_0, \omega)$ ainsi que le terme de pertes par collision γ .

Le résultat principal de l'équation 6.33 est la mise en évidence du rôle de la LDOS dans l'expression de $\sigma_a(\omega)$. A travers le terme $\gamma_\rho(\omega)$, on peut remarquer que la LDOS joue un double rôle :

- l'augmentation de la LDOS conduit à la diminution de la section efficace d'absorption
- l'augmentation de la LDOS conduit à l'élargissement spectral de la résonance plasmon de la nanoparticule

L'amplitude de σ_a décroît quand la LDOS $\rho(\mathbf{r}_0, \omega)$ croît (équation 6.33). En effet, lorsque le gaz d'électrons de la particule a été excité par le champ électrique incident, il peut se désexciter soit par des canaux radiatifs (émission de lumière diffusée), soit par des canaux non-radiatifs (l'absorption du rayonnement due aux collisions électrons-phonons). Augmenter la LDOS augmente la probabilité du processus de désexcitation radiative (ainsi que l'absorption par l'environnement), ce qui réduit l'absorption par la nanoparticule. La LDOS joue donc un rôle sensiblement identique à celui qu'elle joue dans le cas du taux d'amortissement d'un émetteur quantique.

Nous pouvons imaginer des méthodes de mesure de la quantité σ_a *in situ*. Une méthode appropriée pourrait être l'utilisation d'une détection photothermique (un faisceau sonde pourrait mesurer l'augmentation de température de la nanoparticule due à l'absorption, à une fréquence différente de la fréquence d'excitation). Des exemples de mesures photothermiques pour la détection de nanoparticules uniques dans des environnements

complexes peuvent être trouvés dans Boyer et al. 2002, Berciaud et al. 2004 ou Berciaud et al. 2006, ainsi que des calculs numériques du chauffage de nanoparticules métalliques sous excitation femtoseconde (Baffou et Rigneault 2011).

Une autre idée a été exploitée dans un article de 2005 (Kalkbrenner et al. 2005). Les auteurs ont réalisé l'imagerie d'un milieu métallique structuré en enregistrant les variations de la position et de la largeur de la résonance plasmon d'une nanoparticule d'or de 100 nm de diamètre dues à l'environnement. Sans nommer la LDOS, les auteurs imputent les variations de largeur et de position de la résonance à un terme qu'ils décrivent comme *the part of the particle's self-field caused by reflections from the surroundings*. Il est donc possible que les auteurs de Kalkbrenner et al. 2005 aient déjà mesuré les effets de l'environnement sur la résonance plasmon d'une particule métallique.

Nous pouvons également établir l'expression de la section efficace d'absorption à résonance. Pour ce faire, nous résolvons l'équation $\sigma'_a(\omega) = 0$, où $\sigma'_a(\omega)$ est la dérivée première de $\sigma_a(\omega)$ en fonction de la fréquence. Nous obtenons l'équation vérifiée par la fréquence de résonance ω_a :

$$\left[\omega_0^2 \{1 - \phi_V(\omega_a)\} - \omega_a^2 \right] \left[\omega_0^2 \{1 + \omega_a \phi'_V(\omega_a) - \phi_V(\omega_a)\} + \omega_a^2 \right] = \omega_a^3 \gamma_{\text{eff}}(\omega_a) \gamma'_\rho(\omega_a) \quad (6.35)$$

En injectant l'équation précédente dans l'équation 6.33, nous pouvons écrire :

$$\sigma_a(\omega_a) = \frac{\gamma V_0}{c} \frac{1}{\gamma_{\text{eff}}(\omega_a)^2 \left[1 + \frac{\omega_a^4}{[\omega_0^2 \{1 + \omega_a \phi'_V(\omega_a) - \phi_V(\omega_a)\} + \omega_a^2]^2} \gamma_\rho'^2(\omega_a) \right]} \quad (6.36)$$

L'équation 6.36 appelle plusieurs commentaires : tout d'abord, nous remarquons que la valeur de la section efficace d'absorption à résonance dépend de l'environnement à travers quatre termes : $\gamma_{\text{eff}}(\omega_a)$ et $\phi_V(\omega_a)$, ainsi que leurs dérivées premières par rapport à la fréquence. Les termes $\gamma_{\text{eff}}(\omega_a)^2$ et $\gamma_\rho'^2(\omega_a)$ contiennent la LDOS et sa dérivée première. Lorsqu'ils augmentent, la section efficace d'absorption à résonance diminue. En revanche, l'augmentation des termes $\phi_V(\omega_a)$ et $\phi'_V(\omega_a)$ tend à augmenter la section efficace d'absorption à résonance. Cette analyse qualitative doit être considérée prudemment, car $\gamma_\rho(\omega)$ et $\phi_V(\omega_a)$ ne sont pas indépendants (ils proviennent des parties réelle et imaginaire de \mathbf{G}_{reg} , qui sont reliées par les relations de Kramers-Kronig). Il n'est donc pas possible d'étudier les effets de la modification d'un des deux termes sans prendre en compte l'autre.

D'autre part, si nous faisons l'hypothèse que les termes $\gamma'_\rho(\omega)$ et $\phi_V(\omega)$ varient peu en fonction de la fréquence ω (*i.e.* si nous écrivons $\gamma_\rho'^2(\omega_a) = 0$ et $\phi'_V(\omega_a) = 0$), nous obtenons :

$$\sigma_a(\omega_a) = \frac{\gamma V_0}{c \gamma_{\text{eff}}(\omega_a)^2} \quad (6.37)$$

Ce résultat est cohérent avec l'expression du maximum de la distribution lorentzienne que nous aurions à partir de l'équation 6.33 en faisant les mêmes hypothèses sur $\gamma'_\rho(\omega)$

et $\phi'_V(\omega)$. En effet, si on calcule l'expression de $\sigma_a(\omega)$ à partir de l'équation 6.33 en considérant que $\gamma'^2(\omega_a) = 0$ et $\phi'_V(\omega_a) = 0$ on obtient :

$$\sigma_a(\omega) = \frac{V_0}{c} \frac{\omega^2 \gamma}{[\omega_0^2 \{1 - \phi_V\} - \omega^2]^2 + \omega^2 \gamma_{\text{eff}}^2} \quad (6.38)$$

Cette équation est celle d'une Lorentzienne, dont la valeur à résonance est $\gamma V_0 / (c \gamma_{\text{eff}}^2)$ et dont la largeur à mi-hauteur vaut γ_{eff} .

6.2.4 Section efficace d'extinction à résonance

Dans un environnement isotrope ($\alpha(\omega) = \alpha(\omega)\mathbf{I}$), la section efficace d'extinction d'une nanoparticule sphérique devient :

$$\sigma_e(\omega) = k_0 \text{Im} [\alpha(\omega)] \quad (6.39)$$

En injectant l'équation 6.30 dans l'équation 6.39 nous trouvons :

$$\sigma_e(\omega) = \frac{V_0}{c} \frac{\omega^2 \gamma_{\text{eff}}(\omega)}{[\omega_0^2 \{1 - \phi_V(\omega)\} - \omega^2]^2 + \omega^2 \gamma_{\text{eff}}(\omega)^2} \quad (6.40)$$

De même que précédemment, nous pouvons calculer la section efficace d'extinction à résonance. Nous trouvons :

$$\sigma_e(\omega_e) = \frac{V_0}{c} \frac{1}{\gamma_{\text{eff}}(\omega_e) \left[1 + \frac{\omega_e^4 \gamma_{\text{eff}}(\omega_e)^3 \gamma'^2(\omega_e)}{C(\omega_e)} \right]} \quad (6.41)$$

où nous avons utilisé la notation :

$$C(\omega_e) = \left(2\omega_e \gamma_{\text{eff}}(\omega_e) (2\omega_e + \omega_0^2 \phi'_V(\omega_e)) + (\omega_e \gamma'_\rho(\omega_e) + 2\gamma_{\text{eff}}(\omega_e)) (\omega_0^2 \{1 - \phi_V(\omega_e)\} - \omega_e^2) \right)^2 \quad (6.42)$$

6.3 Nanoparticule métallique au voisinage d'un miroir parfait

6.3.1 Nanoparticule et miroir parfait

Afin de donner un exemple concret des effets de l'environnement sur la section efficace d'absorption, nous allons considérer une nanoparticule d'argent au voisinage d'un miroir parfaitement conducteur. La figure 6.2 décrit la géométrie du problème ainsi que les notations utilisées. Le modèle de Drude ne décrivant pas correctement la constante diélectrique des métaux pour des fréquences élevées, nous allons utiliser les valeurs de la constante diélectrique de l'argent données dans la référence Palik 1985. La figure 6.3 représente les spectres des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique de l'argent pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 300 et 500 nm.

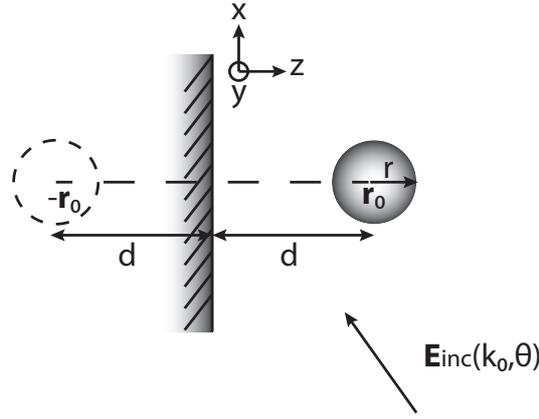


Figure 6.2 – Nanoparticule métallique au voisinage d'un miroir parfait

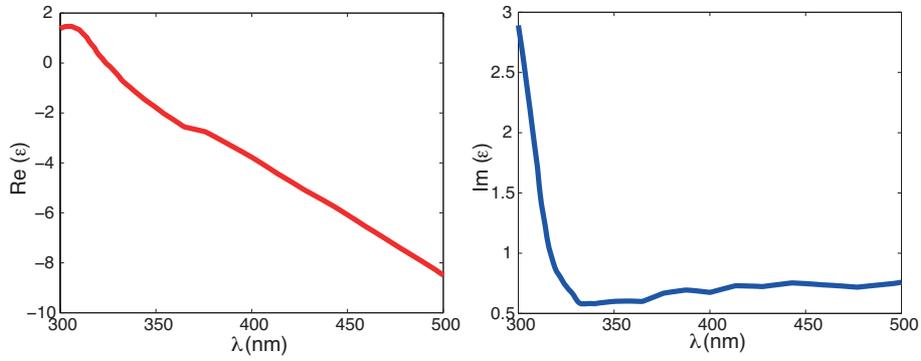


Figure 6.3 – Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique de l'argent (données provenant de Palik 1985).

6.3.2 Section efficace d'absorption normalisée

Nous utilisons la section efficace d'absorption telle que définie par l'équation 6.19. Nous ne faisons donc pas ici l'hypothèse d'isotropie de l'environnement (qui n'est évidemment pas vérifiée).

Afin d'étudier la modification de σ_a , nous allons la comparer à la section efficace d'absorption de la nanoparticule dans le vide, définie par :

$$\sigma_a^0(\omega)\mathbf{I} = k_0 \text{Im}(\alpha_0) [\alpha_0 \cdot \alpha_0^*]^{-1} \frac{|\alpha_{\text{vac}}(\omega) \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega)|^2}{|\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_0, \omega)|^2} \quad (6.43)$$

où nous avons défini la polarisabilité dans le vide $\alpha_{\text{vac}}(\omega)$ de la façon suivante :

$$\alpha_{\text{vac}}(\omega) = \alpha_0(\omega) \left[\mathbf{I} - i \frac{k_0^3}{6\pi} \alpha_0(\omega) \right]^{-1} \quad (6.44)$$

Cette expression est celle de la polarisabilité complète dans le vide. Elle prend en compte la réaction de rayonnement, et respecte ainsi le théorème optique (vérification de la conservation de l'énergie, voir les références Carminati et al. 2006 et Albaladejo et al. 2010).

Nous allons maintenant calculer puis tracer la section efficace d'absorption normalisée $\sigma_a^n(\omega, d)$ définie par :

$$\boxed{\sigma_a^n(\omega, d) = \frac{\sigma_a(\omega, d)}{\sigma_a^0(\omega)}} \quad (6.45)$$

6.3.3 Champ électrique

L'équation 6.19 requiert l'expression du champ électrique excitateur pour calculer la section efficace d'absorption. Pour trouver son expression, on calcule la somme du champ incident et du champ réfléchi par le miroir à la position de la nanoparticule. Il est nécessaire de traiter les deux cas de polarisation du champ incident : polarisation s (TE) et polarisation p (TM).

Champ électrique incident en polarisation s

En suivant les notations de la figure 6.2, nous illuminons le système avec le champ électrique incident suivant :

$$\mathbf{E}_{\text{inc}}^s(x, z, k_0, \theta) = E_0 \exp(i(k_x x + k_z z)) \mathbf{e}_y \quad (6.46)$$

où \mathbf{e}_y est le vecteur unitaire de la direction y (voir la figure 6.2), E_0 l'amplitude du champ incident, θ l'angle d'incidence pris par rapport à l'incidence normale. k_0 est le module du vecteur d'onde dans le vide de l'onde incidente, qui se décompose sur la base $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_z)$ en $k_0^2 = k_x^2 + k_z^2$.

En conséquence, le champ excitateur (à la position de la nanoparticule) est donné par :

$$\mathbf{E}_{\text{ext}}^s(d, k_0, \theta) = -2iE_0 \sin(k_0 \cos \theta d) \mathbf{e}_y \quad (6.47)$$

Champ électrique incident en polarisation p

Pour la polarisation p, le champ électrique incident est défini par :

$$\mathbf{E}_{\text{inc}}^p(x, z, k_0, \theta) = E_0 \exp(i(k_x x + k_z z)) (\cos \theta \mathbf{e}_x + \sin \theta \mathbf{e}_z) \quad (6.48)$$

où \mathbf{e}_x et \mathbf{e}_z sont les vecteurs unitaires des directions x et z .

Le champ excitateur a pour expression :

$$\mathbf{E}_{\text{ext}}^p(d, k_0, \theta) = 2E_0 [\sin \theta \cos(k_0 \cos \theta d) \mathbf{e}_z - i \cos \theta \sin(k_0 \cos \theta d) \mathbf{e}_x] \quad (6.49)$$

6.3.4 Fonction de Green du système étudié

Afin de déterminer la fonction de Green du système, nous utilisons la méthode du dipôle image. Le dipôle de la nanoparticule induit par le champ exciteur est une combinaison linéaire des trois dipôles suivants à la position \mathbf{r}_0 :

$$\mathbf{p}_x = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{p}_y = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{p}_z = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (6.50)$$

A ces trois dipôles correspondent les trois dipôles images suivants, à la position $-\mathbf{r}_0$:

$$\mathbf{p}'_x = \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{p}'_y = \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{p}'_z = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (6.51)$$

Tout d'abord, nous rappelons l'expression de la fonction de Green du vide (prise entre deux points quelconques \mathbf{r}_0 et \mathbf{r}'_0) :

$$\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_0, \omega) = \text{VP} \left\{ \left[\mathbf{I} - \mathbf{u} \otimes \mathbf{u} + \frac{ik_0 R - 1}{k_0^2 R^2} (\mathbf{I} - 3\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) \right] \frac{\exp(ik_0 R)}{4\pi R} \right\} - \frac{\delta(\mathbf{R})}{3k_0^2} \mathbf{I} \quad (6.52)$$

où nous avons noté $\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'_0 = \mathbf{R}$, $\mathbf{u} = \mathbf{R}/|\mathbf{R}|$ et $R = |\mathbf{R}|$

L'influence de l'environnement, représentée par la fonction de Green \mathbf{G} , est scindée en deux parties : celle du vide \mathbf{G}_0 et celle provenant du reste de l'environnement, notée \mathbf{S} , selon la relation $\mathbf{G} = \mathbf{G}_0 + \mathbf{S}$.

Pour calculer la section efficace d'absorption (équations 6.9, 6.10 et 6.19), nous avons besoin de l'expression de $\mathbf{G}_{\text{reg}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) = \text{VP}[\mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)] = \text{VP}[\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)] + \mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$ ($\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$ n'a pas de partie singulière).

Nous négligeons la partie réelle de la valeur principale $\text{VP}[\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)]$ devant la partie singulière, ne conservant que la partie imaginaire. Cela conduit à obtenir :

$$\text{VP}[\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)] \simeq i \frac{k_0}{6\pi} \mathbf{I} \quad (6.53)$$

Dans la méthode du dipôle image, le terme $\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$ qui décrit l'influence de l'environnement est défini par :

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{p} = \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, -\mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{p}' \quad (6.54)$$

pour chacun des trois dipôles introduits précédemment. Pour le dipôle induit \mathbf{p}_x , nous obtenons :

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{p}_x = \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, -\mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{p}'_x \quad (6.55)$$

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{p}_x = \left[(\mathbf{I} - \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) \mathbf{p}'_x + \frac{ik_0 R - 1}{k_0^2 R^2} (\mathbf{I} - 3\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) \mathbf{p}'_x \right] \frac{\exp(ik_0 R)}{4\pi R} \quad (6.56)$$

$$(6.57)$$

où $R = 2d$ et $\mathbf{u} = \mathbf{e}_z$.

On peut montrer que $(\mathbf{u} \otimes \mathbf{u})\mathbf{p}'_x = (\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}'_x)\mathbf{u} = -(\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_x)\mathbf{u} = 0$ car $\mathbf{u} = \mathbf{e}_z$ et \mathbf{p}_x sont orthogonaux. Nous trouvons :

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)\mathbf{p}_x = \frac{\exp(ik_0R)}{4\pi R} \left[\mathbf{p}'_x + \frac{ik_0R - 1}{k_0^2 R^2} \mathbf{p}'_x \right] \quad (6.58)$$

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)\mathbf{p}_x = -\frac{\exp(ik_0R)}{4\pi R} \left[1 + \frac{ik_0R - 1}{k_0^2 R^2} \right] \mathbf{p}_x \quad (6.59)$$

$$(6.60)$$

Ce résultat donne la première colonne du tenseur $\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$. Comme \mathbf{p}_x n'a qu'un élément non nul, la première colonne de $\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$ est :

$$\begin{bmatrix} -\frac{\exp(ik_0R)}{4\pi R} \left(1 + \frac{ik_0R - 1}{k_0^2 R^2} \right) \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (6.61)$$

Pour des raisons de symétrie (les directions x et y peuvent être inversées), la deuxième colonne de $\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$ s'obtient à partir de la première :

$$\begin{bmatrix} 0 \\ -\frac{\exp(ik_0R)}{4\pi R} \left(1 + \frac{ik_0R - 1}{k_0^2 R^2} \right) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (6.62)$$

Enfin, nous écrivons le dernier terme $\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)\mathbf{p}_z$:

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)\mathbf{p}_z = \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, -\mathbf{r}_0, \omega)\mathbf{p}'_z \quad (6.63)$$

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)\mathbf{p}_z = \left[(\mathbf{I} - \mathbf{u} \otimes \mathbf{u})\mathbf{p}'_z + \frac{ik_0R - 1}{k_0^2 R^2} (\mathbf{I} - 3\mathbf{u} \otimes \mathbf{u})\mathbf{p}'_z \right] \frac{\exp(ik_0R)}{4\pi R} \quad (6.64)$$

$$(6.65)$$

Ici, $\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}'_z = 1$, ce qui donne $(\mathbf{u} \otimes \mathbf{u})\mathbf{p}'_z = \mathbf{e}_z = \mathbf{p}_z$. Nous obtenons :

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)\mathbf{p}_z = -2 \frac{\exp(ik_0R)}{4\pi R} \left[\frac{ik_0R - 1}{k_0^2 R^2} \right] \mathbf{p}_z \quad (6.66)$$

Nous pouvons écrire le tenseur $\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)$ entièrement :

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) = -\frac{\exp(ik_0R)}{4\pi R} \begin{bmatrix} \left(1 + \frac{ik_0R - 1}{k_0^2 R^2} \right) & 0 & 0 \\ 0 & \left(1 + \frac{ik_0R - 1}{k_0^2 R^2} \right) & 0 \\ 0 & 0 & 2 \left(\frac{ik_0R - 1}{k_0^2 R^2} \right) \end{bmatrix} \quad (6.67)$$

avec $R = 2d$.

6.3.5 Résultats

Nous avons mené les calculs pour une sphère d'argent de 30 nanomètres de diamètre. La distance minimale entre le miroir parfaitement conducteur et le centre de la nanoparticule vaut une fois le diamètre de la sphère, afin de rester dans la zone de validité de l'approximation dipolaire électrique (Chaumet et al. 1998).

Densité d'états locale

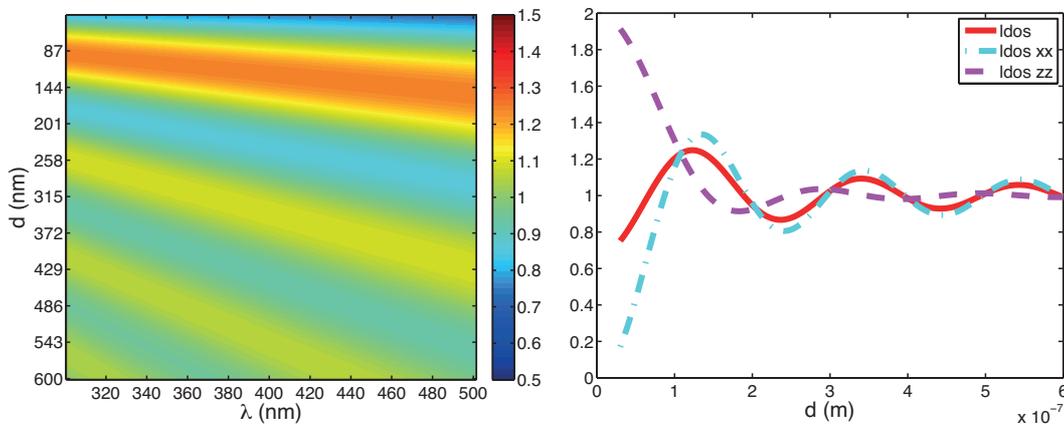


Figure 6.4 – LDOS face à un miroir métallique parfaitement conducteur en fonction de λ et d (gauche). LDOS et LDOS partielles (dans les directions x et z) pour $\lambda = 400$ nm en fonction de d (droite).

Nous présentons tout d'abord sur la figure 6.4 (gauche) la densité d'états locale normalisée par la densité d'états du vide en fonction de la longueur d'onde λ et de la distance d au plan (d entre 30 nm et 600 nm). La figure 6.4 (droite) représente la LDOS ainsi que la LDOS partielle (Novotny et Hecht 2006) dans les directions x et z pour $\lambda = 400$ nm en fonction de la distance d . La LDOS partielle est l'analogue de la LDOS mais dans une direction seulement, au lieu de moyenner sur les trois directions de l'espace. La LDOS partielle dans la direction x correspond par exemple au nombre de modes dans lesquels peut se désexciter un dipôle aligné selon la direction x . Elle est proportionnelle à la composante (x,x) de la partie imaginaire du tenseur de Green, contrairement à la LDOS qui est elle proportionnelle à la trace de la partie imaginaire du tenseur de Green. Nous remarquons sur la figure 6.4 (droite) que la LDOS a un comportement oscillatoire en fonction de la distance d , dû aux interférences entre les ondes incidentes et réfléchies sur le plan métallique. Les variations de la LDOS sont de l'ordre de 10% pour des distances d inférieures à λ . Ce comportement est connu pour ses effets sur le temps de vie de fluorescence, et a déjà été mesuré précisément (Chance et al. 1978).

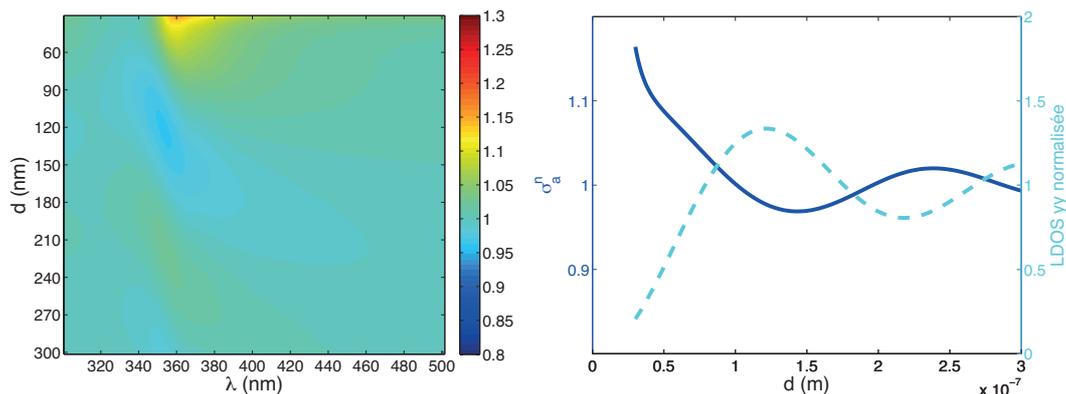


Figure 6.5 – $\sigma_a^n(\lambda, d)$ en fonction de d et λ pour un champ incident polarisé s (gauche). Coupe pour $\lambda = 361$ nm superposée à la LDOS partielle normalisée dans la direction y (droite).

Section efficace d'absorption en polarisation s

Dans un premier temps, nous étudions l'influence de l'environnement sur $\sigma_a^n(\lambda, d)$ lorsque le système est illuminé par une onde plane polarisée s : le champ électrique incident est parallèle à la surface $z = 0$ (porté par \mathbf{e}_y). Dans cette configuration, le dipôle induit dans la nanosphère est toujours orienté selon \mathbf{e}_y , en conséquence $\sigma_a^n(\lambda, d)$ ne dépend pas de l'incidence du champ électrique θ . La figure 6.5 (gauche) présente $\sigma_a^n(\lambda, d)$ pour une illumination par un champ polarisé s, en fonction de d (compris entre 30 nm et 300 nm) et λ (compris entre 300 et 500 nm). La résonance plasmon visible pour $d < 100$ nm se trouve autour de $\lambda = 360$ nm. La figure 6.5 (droite) représente $\sigma_a^n(\lambda, d)$ ainsi que la LDOS normalisée partielle dans la direction y en fonction de d , à $\lambda = 361$ nm (nous représentons la LDOS partielle dans la direction du dipôle induit dans la particule pour une excitation en polarisation s).

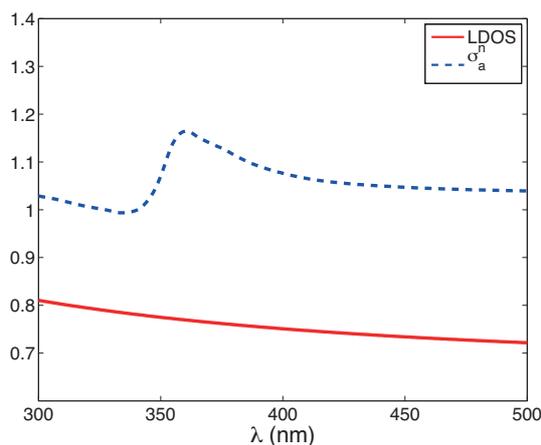


Figure 6.6 – $\sigma_a^n(\lambda, d)$ superposée à la LDOS pour d fixé à 30 nm en fonction de λ (excitation par un champ polarisé s)

Nous remarquons que $\sigma_a^n(\lambda, d)$ varie en fonction de d en oscillant. L'amplitude de variation de $\sigma_a^n(\lambda, d)$ est de l'ordre de 5% entre 50 nm et 250 nm de distance au plan. La section

efficace d'absorption est donc modifiée par l'environnement. Comme prévu par définition, $\sigma_a^n(\lambda, d)$ tend vers 1 aux grandes distances. Nous remarquons que la LDOS partielle et $\sigma_a^n(\lambda, d)$ oscillent en fonction de d avec une période similaire, en quasi opposition de phase. Ce résultat n'est pas surprenant, car nous avons vu précédemment que lorsque la LDOS augmente, la probabilité qu'un photon soit absorbé par la particule diminue.

La figure 6.6 représente une coupe de la figure 6.5 (gauche) en fonction de λ pour d fixé à 30 nm (distance minimale du calcul), superposée à la LDOS. On voit clairement l'effet de la résonance plasmon du métal autour de 360 nm.

Section efficace d'absorption en polarisation p

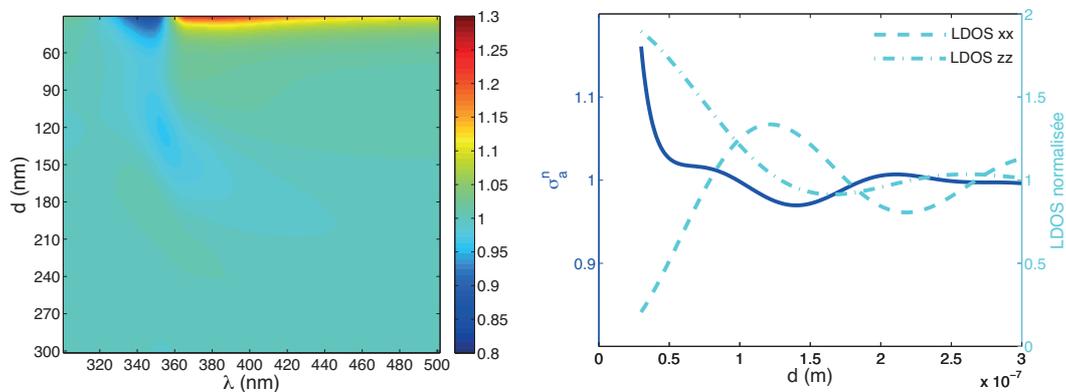


Figure 6.7 – $\sigma_a^n(\lambda, d)$ en fonction de d et λ pour un champ incident polarisé p incident à 45° (gauche). Coupe pour $\lambda = 361$ nm (droite) superposée à la LDOS normalisée (droite).

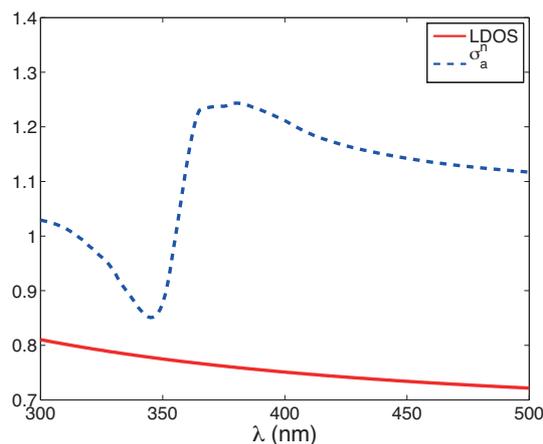


Figure 6.8 – $\sigma_a^n(\lambda, d)$ superposée à la LDOS pour d fixé à 30 nm en fonction de λ (excitation par un champ polarisé p à 45° d'incidence)

En polarisation p, le dipôle induit dans la nanosphère a une direction qui dépend directement de l'angle d'incidence θ . Lorsque $\theta = 0$ (incidence normale), les polarisations s et p se confondent. En conséquence, nous allons uniquement étudier la polarisation p pour

une incidence de 45° (les calculs pour une incidence rasante de 85° donnent sensiblement les mêmes résultats que pour 45°).

La figure 6.7 (gauche) représente $\sigma_a^n(\lambda, d)$ pour la polarisation p et l'angle d'incidence 45° , la partie droite de la figure est une coupe à $\lambda = 361$ nm à laquelle sont superposées les LDOS partielles dans les directions x et z (les deux composantes de la LDOS qui sont à prendre en compte en polarisation p). Le comportement de $\sigma_a^n(\lambda, d)$ en fonction de d est similaire à celui de l'incidence normale présenté ci-dessus : des oscillations amorties, avec des variations de $\sigma_a^n(\lambda, d)$ de l'ordre de quelques pourcents (pouvant aller jusqu'à 15% pour $d = 30$ nm). Le comportement de $\sigma_a^n(\lambda, d)$ en fonction de la longueur d'onde d'excitation est en revanche différent de celui observé pour $\theta = 0$. En effet, la figure 6.8 fait apparaître un minimum de $\sigma_a^n(\lambda, d)$ pour $\lambda \simeq 345$ nm, suivi d'un maximum autour de 370 nm. Lorsque λ passe de 345 nm à 370 nm, $\sigma_a^n(\lambda, d)$ voit sa valeur modulée de quasiment 40%. Pour la polarisation p de même que la polarisation s, une corrélation apparaît donc entre les variations de $\sigma_a^n(\lambda, d)$ en fonction de d et celles de la LDOS. La section efficace d'absorption d'une nanoparticule métallique varie sous l'influence de son environnement.

Notons enfin que ces effets, de même que ceux qui modifient les propriétés d'émission spontanée d'un émetteur quantique (Chance et al. 1978), ne sont notables que dans le régime de champ proche. La figure 6.7 montre que dès que la nanoparticule s'éloigne du miroir de plus d'une demi-longueur d'onde, elle retrouve les propriétés optiques qu'elle a dans le vide (la section efficace d'absorption est égale à celle qu'aurait la particule dans le vide).

6.4 Conclusion

Nous avons obtenu une nouvelle expression de la section efficace d'absorption et d'extinction d'une nanoparticule dans un environnement complexe (équations 6.19 et 6.22), sous la seule hypothèse que le champ électrique est constant sur le volume de la nanoparticule. Les expressions de la polarisabilité et des sections efficaces dépendent directement de la fonction de Green de l'environnement.

Dans une discussion qualitative, en considérant un exemple non réaliste (dans lequel la fonction de Green de l'environnement est scalaire), nous avons été capable d'obtenir des expressions analytiques pour les sections efficaces, ce qui nous a permis entre autres de montrer que la section efficace d'absorption est inversement proportionnelle à la LDOS et à sa dérivée première.

Enfin, dans un exemple quantitatif (le miroir parfaitement conducteur), nous avons montré que la section efficace d'absorption d'une nanoparticule métallique dépend de la LDOS à sa position. Ce résultat est différent de la modification de l'absorption totale due à la modulation spatiale du champ électrique devant l'interface. Ici, le changement spatial de LDOS modifie la *probabilité* qu'a la particule d'absorber un photon, et pas sa puissance

absorbée (c'est la valeur du champ électrique à la position de la particule qui détermine le flux local incident). D'après l'équation 6.19, la modification du champ électrique et de la LDOS sont responsables de l'absorption totale, mais la probabilité d'absorption est uniquement due à la modification de la LDOS.

Ce résultat peut être utilisé dans le domaine des nanoantennes optiques de deux manières différentes : dans une première expérience, il serait possible, en modifiant la LDOS autour d'une nanoparticule métallique, de modifier la probabilité qu'un photon soit absorbé par la nanoparticule ou de modifier la largeur de sa résonance plasmon. Dans une deuxième expérience, il est envisageable de mesurer les variations spatiales de la LDOS dans un environnement en fonction de la résonance plasmon (Kalkbrenner et al. 2005).

Conclusion et perspectives

Durant ma thèse, j'ai eu l'occasion de travailler sur plusieurs aspects de l'interaction de champ proche entre des émetteurs dipolaires (fluorescents ou non) et des nanostructures. Je vais maintenant résumer les avancées et nouveaux résultats décrits dans ce manuscrit, ainsi que donner les perspectives qui s'ouvrent pour chacun des thèmes abordés.

Dans la première partie, nous avons commencé par rappeler et décrire le lien existant entre la dynamique de désexcitation d'un émetteur dipolaire et son environnement proche. Nous avons vu que la modification du nombre de canaux de désexcitation, qu'ils soient radiatifs ou non-radiatifs, amène à la modification du taux d'amortissement de l'émetteur. L'influence de l'environnement a été formalisée par l'utilisation de la fonction de Green, et plus particulièrement sa partie imaginaire à la position de la source, qui est proportionnelle à la densité locale de modes photoniques. Nous avons également calculé l'expression du signal de fluorescence d'un émetteur unique, et montré qu'il dépend de l'environnement à travers deux termes, le rendement quantique apparent ainsi que le facteur d'amplification de champ local. Dans le chapitre 2, nous avons étudié plus particulièrement les situations où l'émetteur est en champ proche de son environnement, ce qui correspond aux plus fortes modifications de la LDOS. Nous avons introduit le phénomène des plasmons de volume (pour les nanoparticules) et de surface (pour les interfaces planes), et montré l'influence de ces résonances sur les amplifications de champ électrique. Nous avons enfin présenté quelques méthodes expérimentales permettant d'avoir accès au champ proche optique de nanostructures.

La seconde partie est dédiée à l'étude des modes de surface des films d'or semi-continus. Nous avons rappelé les nombreuses études déjà publiées sur la topologie fractale des amas d'or lorsque le film est proche du seuil de percolation. Nous avons également présenté les résultats de mesures de champ proche optique prouvant l'existence de surintensités de champ électrique d'extension latérale sub-longueur d'onde, ainsi que le concept de localisation inhomogène affirmant que des modes localisés et délocalisés du champ électromagnétique coexistent à la même fréquence sur les films métalliques semi-continus. Nous avons obtenu les premiers résultats sur l'étude des variations spatiales de la LDOS en champ proche de ces structures. Nous avons montré que les surintensités de champ électrique, qui créent de larges variations de LDOS, apparaissent lorsque les amas fractals dominant la surface du film. Enfin, nous avons relié les fluctuations spatiales de la LDOS à l'extension spatiale des modes (grâce au rapport de participation inverse), ce qui nous a

permis de confirmer que les modes ont des extensions spatiales latérales minimales lorsque le film est au voisinage du seuil de percolation.

Nous avons ensuite présenté le développement ainsi que les premiers résultats d'un instrument permettant d'obtenir la cartographie simultanée de la topographie d'un échantillon nanostructuré, de l'intensité et du temps de vie de fluorescence d'une nanosource positionnée en champ proche de l'échantillon. Pour réaliser cette mesure, nous avons développé un protocole permettant d'accrocher une nanosource fluorescente à l'apex d'une pointe d'AFM. Les premiers résultats sur des échantillons test sont encourageants, et doivent être bientôt confirmés par des mesures sur des structures d'intérêt. En particulier, la structure de la LDOS à la surface des films d'or semi-continus ainsi que des nano-antennes optiques sera étudiée dans les mois à venir. Outre la cartographie de la LDOS, cet instrument qui permet de positionner une source fluorescente avec une précision nanométrique pourra être utilisée pour étudier spécifiquement des systèmes présentant des facteurs de Purcell élevés.

Dans la troisième et dernière partie, nous avons étudié deux aspects de la réponse optique d'une nanoparticule métallique. La première étude a concerné la variation du taux d'amortissement d'un dipôle placé au voisinage d'une nanosphère métallique. Lorsque la distance entre le dipôle et la sphère dépasse un certain seuil, il est suffisant de décrire la réponse optique de la sphère métallique avec une constante diélectrique macroscopique, ne prenant en compte que la dispersion temporelle de la réponse du gaz d'électrons libres du métal. Notre objectif était de donner un sens à ce *seuil* en dessous duquel il est nécessaire d'utiliser une description microscopique (prenant en compte la dispersion spatiale de la réponse optique du métal) de la nanosphère métallique. Pour cela, nous avons d'abord rappelé les modèles macroscopiques utilisés pour décrire l'interaction entre un dipôle et une sphère : le modèle dipôle-dipôle pour la limite des grandes distances, le modèle de l'interface plane pour les courtes distances, et le modèle de diffusion de Mie pour le régime intermédiaire. Nous avons montré que le libre parcours moyen des électrons de Fermi du métal est la distance critique en dessous de laquelle il est nécessaire de décrire la réponse du métal de manière microscopique. Pour des distances inférieures, des processus dissipatifs plus efficaces que ceux décrits par le modèle macroscopique de Drude apparaissent, et ont pour conséquence l'augmentation du terme Γ^{NR} . L'utilisation d'une description macroscopique pour des distances à une sphère d'or de l'ordre du nanomètre conduit à sous-estimer le taux d'amortissement de presque un ordre de grandeur. Ces résultats n'ayant à notre connaissance pas encore été vérifiés expérimentalement, nous pouvons imaginer mesurer la variations du taux d'amortissement d'un émetteur unique face à une sphère d'or, et ainsi valider la nécessité d'utiliser une description microscopique du métal pour des distances de l'ordre de quelques nanomètres.

La seconde étude nous a amenés à étudier l'influence de l'environnement sur la section efficace d'absorption d'une nanoparticule métallique. Nous avons montré une nouvelle façon d'exprimer la section efficace d'absorption en présence d'un environnement quelconque, et que à l'instar du taux d'amortissement d'un dipôle, la section efficace d'ab-

sorption n'est pas intrinsèque à une particule, mais dépend de son environnement. Nous avons ensuite obtenu des expressions analytiques (en faisant une hypothèse forte sur la symétrie du milieu) de la section efficace d'absorption et de sa valeur à résonance, qui nous ont permis d'étudier plus particulièrement l'influence de l'environnement à travers les parties réelles et imaginaires de la fonction de Green du milieu. Enfin, nous avons utilisé l'exemple de l'interaction entre une nanoparticule d'argent et un miroir parfaitement conducteur afin d'obtenir des ordres de grandeur sur la variation de la valeur de la section efficace d'absorption. Pour ce sujet comme pour le précédent, il serait très intéressant de mettre en place un instrument de mesure permettant de valider ces prédictions. Pour cela, il faudrait disposer d'un outil permettant de mesurer une section efficace d'absorption (ou bien d'extinction et de diffusion simultanément) d'une nanoparticule avec une précision de l'ordre du pour cent.

Enfin, bien que cette thèse porte essentiellement sur des questions fondamentales du domaine de la nanophotonique (qu'elles soient théoriques ou expérimentales), les résultats présentés dans ce manuscrit sont susceptibles de stimuler la recherche appliquée de ce même domaine. Nous pouvons citer deux champs d'applications de cette thèse : tout d'abord la biologie ou le domaine médical, où l'utilisation de marqueurs fluorescents pour l'observation ou bien de nanoparticules absorbantes pour la thérapie peuvent bénéficier des résultats de ce travail. Nous pensons également au domaine des capteurs à plasmons, qui tirent parti des surintensités de champ électrique dues aux plasmons localisés pour augmenter la sensibilité des dispositifs de mesure (pour la détection de gaz par exemple).

Annexes

Annexe A

Puissance cédée par un dipôle classique à son environnement

Dans cette annexe nous allons utiliser le modèle de l'électron élastiquement lié pour démontrer la formule 1.4 qui donne la puissance que cède un dipôle électrique classique de moment dipolaire \mathbf{p} fixé à son environnement.

Considérons qu'un dipôle électrique \mathbf{p} de moment dipolaire $p = |\mathbf{p}|$ fixé est constitué d'un électron de charge électrique $-e$ et de masse m_e qui oscille à la fréquence ω dans la direction \mathbf{u} autour du point \mathbf{r}_0 . On se place dans un régime monochromatique (les dépendances temporelles des grandeurs physiques sont de la forme $\exp(-i\omega t)$). On appelle \mathbf{r} la position de l'électron pendant son mouvement. Le dipôle \mathbf{p} s'écrit $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$.

La puissance moyenne $\langle P_c \rangle$ fournie par le champ électromagnétique au dipôle \mathbf{p} s'écrit (on moyenne sur une durée grande devant $2\pi/\omega$) :

$$\langle P_c \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} [\mathbf{F}_c \cdot \mathbf{v}^*] \quad (\text{A.1})$$

où \mathbf{F}_c est la force exercée par le champ sur le dipôle, et $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$ la vitesse de l'électron du dipôle, qui est orientée selon \mathbf{u} . * désigne le complexe conjugué.

Si on considère uniquement l'action du champ électrique total $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ sur l'électron, \mathbf{F}_c s'écrit $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$. $\langle P_c \rangle$ devient donc :

$$\langle P_c \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} [-e\mathbf{E}(\mathbf{r}_0) \cdot \dot{\mathbf{r}}^*] \quad (\text{A.2})$$

Nous sommes en régime monochromatique de fréquence ω , donc $\dot{\mathbf{r}} = -i\omega\mathbf{r}$, ce qui permet d'écrire :

$$\langle P_c \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} [-i\omega e\mathbf{E}(\mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{r}^*] \quad (\text{A.3})$$

On utilise alors la définition du moment dipolaire $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$, et $\langle P_c \rangle$ devient :

$$\begin{aligned} \langle P_c \rangle &= \frac{\omega}{2} \text{Re} [i\mathbf{E}(\mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{p}^*] \\ \langle P_c \rangle &= -\frac{\omega}{2} \text{Im} [\mathbf{E}(\mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{p}^*] \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

On appelle $\langle P \rangle$ la puissance moyenne que cède le dipôle au champ. Par conservation de l'énergie, on a $\langle P \rangle = -\langle P_c \rangle$.

$$\boxed{\langle P \rangle = \frac{\omega}{2} \text{Im} [\mathbf{E}(\mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{p}^*]} \quad (\text{A.5})$$

Nous retrouvons bien la formule 1.4.

Annexe B

Partie imaginaire du tenseur de Green du vide

Nous allons calculer l'expression de la partie imaginaire du tenseur de Green du vide $\mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ évalué à l'origine ($\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_0$).

Nous rappelons tout d'abord l'expression du tenseur de Green du vide entre les points \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 :

$$\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \text{VP} \left\{ \left[\mathbf{I} - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} + \frac{ik_0 R - 1}{k_0^2 R^2} (\mathbf{I} - 3\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \right] \frac{\exp(ik_0 R)}{4\pi R} \right\} - \frac{\delta(\mathbf{R})}{3k_0^2} \mathbf{I} \quad (\text{B.1})$$

Dans cette expression nous avons noté $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, \mathbf{I} est la matrice identité et $\mathbf{n} = \mathbf{R}/|\mathbf{R}|$. VP désigne la valeur principale, et $k_0 = \omega/c$ est la norme du vecteur d'onde à la fréquence ω .

Notre objectif est de calculer le terme $\text{Im} [\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)]$. Nous prenons tout d'abord la partie imaginaire de $\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$:

$$\begin{aligned} \text{Im} [\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)] &= \frac{k_0 \sin(k_0 R)}{4\pi k_0 R} \left[\mathbf{I} - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \frac{1}{k_0^2 R^2} (\mathbf{I} - 3\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \right] \\ &+ \frac{k_0 \cos(k_0 R)}{4\pi k_0 R} \frac{1}{k_0 R} (\mathbf{I} - 3\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Nous allons maintenant prendre le développement limité de l'expression B.2 au 3ème ordre en $k_0 R$. Nous obtenons (en omettant les termes supérieurs) :

$$\begin{aligned} \text{Im} [\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)] &= \frac{k_0 k_0 R - (k_0 R)^3/6}{4\pi k_0 R} \left[\mathbf{I} - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \frac{1}{k_0^2 R^2} (\mathbf{I} - 3\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \right] \\ &+ \frac{k_0}{4\pi} \frac{1 - (k_0 R)^2/2}{k_0 R} \frac{1}{k_0 R} (\mathbf{I} - 3\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Nous regroupons les termes en facteur de \mathbf{I} et $\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}$:

$$\begin{aligned} \text{Im} [\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)] &= \frac{k_0}{4\pi} \left[\frac{(k_0 R)^2}{6} + \frac{2}{3} \right] \mathbf{I} \\ &+ \frac{k_0}{4\pi} \left[\frac{(k_0 R)^2}{6} \right] \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Nous faisons alors tendre $k_0 R$ vers 0, et nous obtenons :

$$\boxed{\text{Im} [\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)] = \frac{k_0}{6\pi} \mathbf{I}} \quad (\text{B.5})$$

La partie imaginaire du tenseur de Green du vide à l'origine est donc égal à la matrice identité \mathbf{I} multipliée par le facteur $k_0/(6\pi)$.

Annexe C

Equations de Bloch optiques pour un système à trois niveaux

Les équations de Bloch optiques permettent de calculer l'évolution d'un système atomique (populations des niveaux et cohérences) avec un modèle semi-classique. Le calcul équivalent pour un système à deux niveaux se trouve dans la référence Cohen-Tannoudji et al. 1996. Dans cette annexe nous allons montrer comment obtenir les expressions 1.36 (chapitre 1) à partir de l'équation 1.33 que nous rappelons ici et qui donne l'évolution de la matrice densité :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho] + \frac{d\rho}{dt}_{relaxation} \quad (\text{C.1})$$

La décomposition du hamiltonien en H_0 et $H_{couplage}$ permet de réécrire l'équation C.1 :

$$[H, \rho] = [H_0 + H_{couplage}, \rho] = (H_0 + H_{couplage})\rho - \rho(H_0 + H_{couplage}) \quad (\text{C.2})$$

A partir des expressions de H_0 et $H_{couplage}$ (voir le chapitre 1), on peut écrire le commutateur $[H, \rho]$:

$$[H, \rho] = \begin{pmatrix} \alpha(\rho_{21} - \rho_{12}) & \alpha(\rho_{22} - \rho_{11}) + \rho_{12}(E_1 - E_2) & \alpha\rho_{23} + \rho_{13}(E_1 - E_3) \\ \alpha(\rho_{11} - \rho_{22}) + \rho_{21}(E_2 - E_1) & \alpha(\rho_{12} - \rho_{21}) & \alpha\rho_{13} + \rho_{23}(E_2 - E_3) \\ -\alpha\rho_{32} + \rho_{31}(E_3 - E_1) & -\alpha\rho_{31} + \rho_{32}(E_3 - E_2) & 0 \end{pmatrix}$$

L'objectif ici est de calculer la population ρ_{33} du niveau 3 (dans le chapitre 1, l'objectif est de calculer l'intensité de fluorescence, qui est proportionnelle à la population du niveau excité).

Seules 4 équations (sur les 9 que comporte l'équation C.1) sont suffisantes pour déterminer $\rho_{33}(t)$. Ces 4 équations sont les suivantes (après ajouts des termes de relaxation

sans couplage introduits à la section 1.4.1) :

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{33}(t) &= K\rho_{22} - \Gamma\rho_{33} \\ \dot{\rho}_{22}(t) &= -(K + \Gamma^{RF})\rho_{22} + \frac{1}{i\hbar}\hbar\Omega \cos(\omega t)(\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{12}(t) &= -\frac{K + \Gamma^{RF}}{2}\rho_{12} + \frac{1}{i\hbar}[\hbar\Omega \cos(\omega t)(\rho_{22} - \rho_{11}) + (E_1 - E_2)\rho_{12}] \\ \dot{\rho}_{21}(t) &= -\frac{K + \Gamma^{RF}}{2}\rho_{21} + \frac{1}{i\hbar}[\hbar\Omega \cos(\omega t)(\rho_{11} - \rho_{22}) + (E_2 - E_1)\rho_{21}]\end{aligned}$$

Nous utilisons ensuite le fait que $E_2 - E_1 = \hbar\omega_2$ et que $\rho_{11} + \rho_{22} + \rho_{33} = 1$ pour écrire :

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{33}(t) &= K\rho_{22} - \Gamma\rho_{33} \\ \dot{\rho}_{22}(t) &= -(K + \Gamma^{RF})\rho_{22} - i\Omega \cos(\omega t)(\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{12}(t) &= -\frac{K + \Gamma^{RF}}{2}\rho_{12} - i\Omega \cos(\omega t)(2\rho_{22} + \rho_{33} - 1) + i\omega_2\rho_{12} \\ \dot{\rho}_{21}(t) &= -\frac{K + \Gamma^{RF}}{2}\rho_{21} + i\Omega \cos(\omega t)(2\rho_{22} + \rho_{33} - 1) - i\omega_2\rho_{21}\end{aligned}$$

Nous considérons maintenant un nouveau jeu de variables :

$$\begin{aligned}\rho'_{12} &= \rho_{12} \exp(-i\omega_2 t) \\ \rho'_{21} &= \rho_{21} \exp(i\omega_2 t) \\ \rho'_{22} &= \rho_{22} \\ \rho'_{33} &= \rho_{33}\end{aligned}$$

En remplaçant les variables initiales par les variables primées, puis en appliquant l'approximation de l'onde tournante (les termes résonants avec ω_2 sont conservés et les termes non-résonants sont supposés négligeables) nous obtenons les 4 équations suivantes :

$$\begin{aligned}\dot{\rho}'_{33}(t) &= K\rho'_{22} - \Gamma\rho'_{33} \\ \dot{\rho}'_{22}(t) &= -(K + \Gamma^{RF})\rho'_{22} - \frac{i\Omega}{2}(\rho'_{12} \exp[i(\omega_2 - \omega)t] - \rho'_{21} \exp[i(\omega - \omega_2)t]) \\ \dot{\rho}'_{12}(t) &= -\frac{K + \Gamma^{RF}}{2}\rho'_{12} - \frac{i\Omega}{2} \exp[i(\omega - \omega_2)t](2\rho'_{22} + \rho'_{33} - 1) \\ \dot{\rho}'_{21}(t) &= -\frac{K + \Gamma^{RF}}{2}\rho'_{21} + \frac{i\Omega}{2} \exp[i(\omega_2 - \omega)t](2\rho'_{22} + \rho'_{33} - 1)\end{aligned}$$

Il est possible de simplifier encore les équations en utilisant les variables suivantes :

$$\begin{aligned}\sigma_{12} &= \rho'_{12} \exp[i(\omega_2 - \omega)t] \\ \sigma_{21} &= \rho'_{21} \exp[i(\omega - \omega_2)t] \\ \sigma_{22} &= \rho'_{22} \\ \sigma_{33} &= \rho'_{33}\end{aligned}$$

Nous obtenons :

$$\begin{aligned}\dot{\sigma}_{33} &= K\rho_{22} - \Gamma\rho_{33} \\ \dot{\sigma}_{22} &= -K\rho_{22} + \frac{i\Omega}{2}(\rho_{21} - \rho_{12}) \\ \dot{\sigma}_{12} &= \left[i\delta - \frac{K}{2} \right] \rho_{12} - \frac{i\Omega}{2}(2\rho_{22} + \rho_{33} - 1) \\ \dot{\sigma}_{21} &= -\left[i\delta + \frac{K}{2} \right] \rho_{21} + \frac{i\Omega}{2}(2\rho_{22} + \rho_{33} - 1)\end{aligned}\tag{C.3}$$

Nous retrouvons bien les équations 1.36.

Annexe D

Diagramme de rayonnement d'un ensemble de dipôles ponctuels orientés aléatoirement

Dans cette partie nous allons répondre à la questions suivante : *étant donnés n dipôles de même norme tirés aléatoirement, que doit valoir n pour que l'émission incohérente des n dipôles soit isotrope ?*

Pour y répondre, nous allons sommer les diagrammes de rayonnement des dipôles, et moyenner sur les configurations. Nous évaluerons ensuite l'écart entre le diagramme de rayonnement des dipôles et celui d'une émission isotrope de même puissance. Enfin, nous calculerons de manière analytique l'écart entre le diagramme de rayonnement d'un ensemble de dipôles aléatoires et celui d'une sphère.

Calcul du diagramme de rayonnement d'un dipôle

Soit un dipôle de moment dipolaire p , dont les composantes dans un repère cartésien sont x , y et z .

$$\mathbf{p} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (\text{D.1})$$

On définit une direction d'observation par un vecteur \mathbf{u} tel que :

$$\mathbf{u} = \begin{bmatrix} \sin(\theta) \cos(\phi) \\ \sin(\theta) \sin(\phi) \\ \cos(\theta) \end{bmatrix} \quad (\text{D.2})$$

En champ lointain, le champ électrique au point M repéré par le vecteur \mathbf{u} s'écrit :

$$\mathbf{E}(\theta, \phi) = \mu_0 \omega^2 \mathbf{G} \mathbf{p} = \mu_0 \omega^2 \frac{e^{ikr}}{4\pi r} [(\mathbf{u} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{u}] \quad (\text{D.3})$$

La puissance élémentaire dP émise dans l'angle solide $d\Omega$ s'écrit :

$$dP = \mathbf{\Pi} \cdot d\mathbf{S} = \frac{1}{2c\mu_0} |\mathbf{E}|^2 r^2 d\Omega = \frac{1}{2c\mu_0} |\mathbf{E}_i|^2 r^2 \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (\text{D.4})$$

La puissance totale rayonnée par le dipôle est :

$$P = \int_{4\pi} dP \quad (\text{D.5})$$

On définit également la puissance moyenne émise dans une unité d'angle solide :

$$P_m = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} dP \quad (\text{D.6})$$

Dipôle unique

La figure D.1 présente le diagramme d'émission d'un dipôle unique orienté selon l'axe z . Une coupe du diagramme de rayonnement dans un plan parallèle au dipôle est représentée dans la figure D.2. Nous retrouvons le résultat bien connu que le dipôle ne rayonne pas dans la direction de son axe.

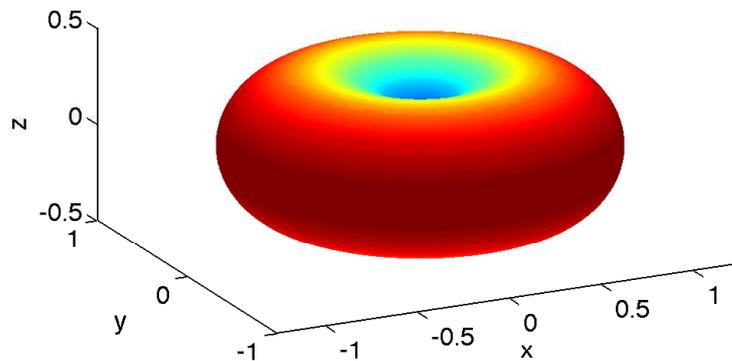


Figure D.1 – Diagramme de rayonnement d'un dipôle orienté selon l'axe vertical z

Deux dipôles orthogonaux

Si on place deux dipôles orthogonaux au même point, on obtient le diagramme de rayonnement de la figure D.3.

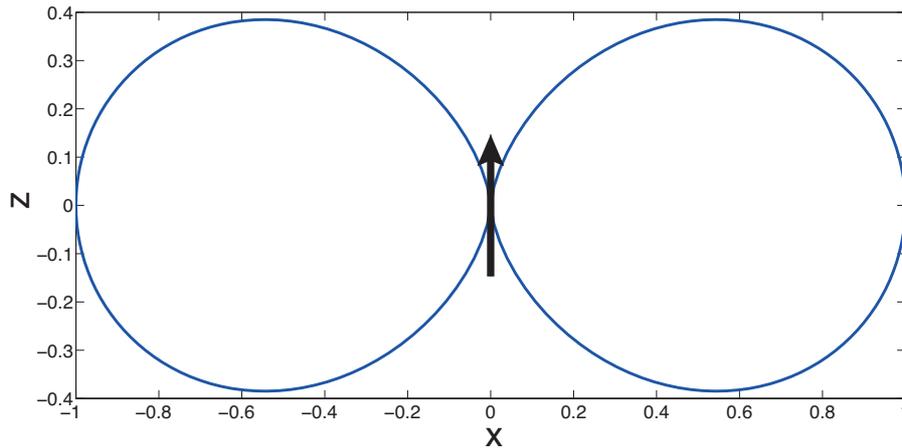


Figure D.2 – Coupe de la figure D.1 dans le plan Oxz

Diagramme de rayonnement incohérent de trois dipôles orthogonaux

Si on place trois dipôles orthogonaux, le diagramme de rayonnement de l'ensemble est *isotrope*. Nous allons calculer de manière analytique la puissance angulaire émise par trois dipôles orthogonaux et montrer qu'elle est constante (indépendante de l'angle d'émission).

Calcul analytique

Calculons la puissance émise par unité d'angle solide lorsque l'émetteur est constitué de trois dipôles orthogonaux au même point. Nous prendrons les dipôles alignés selon les trois axes du repère cartésien :

$$\begin{aligned}\mathbf{p}_x &= [1, 0, 0] \\ \mathbf{p}_y &= [0, 1, 0] \\ \mathbf{p}_z &= [0, 0, 1]\end{aligned}$$

Les trois dipôles émettent de façon incohérente, ce qui se traduit par la somme des puissances angulaires :

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{dP_x}{d\Omega} + \frac{dP_y}{d\Omega} + \frac{dP_z}{d\Omega} \quad (\text{D.7})$$

L'équation D.4 permet d'écrire la puissance angulaire pour le dipôle \mathbf{p}_i :

$$\frac{dP_i}{d\Omega} = \frac{1}{2c\mu_0} |\mathbf{E}_i|^2 r^2 \quad (\text{D.8})$$

$$\frac{dP_i}{d\Omega} = \frac{\mu_0 \omega^4}{32\pi^2 c} |(\mathbf{u} \times \mathbf{p}_i) \times \mathbf{u}|^2 \quad (\text{D.9})$$

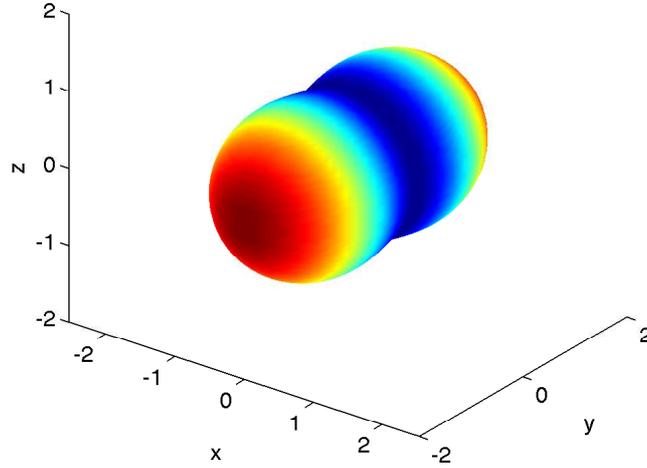


Figure D.3 – Diagramme de rayonnement de deux dipôles rayonnants disposés selon les axes z et x

Nous allons considérer que la constante vaut l'unité, et calculer la puissance angulaire suivante :

$$\frac{dP_i}{d\Omega} = |(\mathbf{u} \times \mathbf{p}_i) \times \mathbf{u}|^2 \quad (\text{D.10})$$

On développe le double produit vectoriel :

$$\frac{dP_i}{d\Omega} = |\mathbf{p}_i - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_i)\mathbf{u}|^2 \quad (\text{D.11})$$

On développe l'identité remarquable :

$$\frac{dP_i}{d\Omega} = |\mathbf{p}_i|^2 - 2(\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_i)^2 + (\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_i)^2 |\mathbf{u}|^2 \quad (\text{D.12})$$

La norme de \mathbf{p}_i ainsi que celle de \mathbf{u} valent l'unité. L'expression devient

$$\frac{dP_i}{d\Omega} = 1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_i)^2 \quad (\text{D.13})$$

On fait maintenant la somme des trois puissances angulaires :

$$\frac{dP}{d\Omega} = 1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_x)^2 + 1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_y)^2 + 1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_z)^2 \quad (\text{D.14})$$

$$\frac{dP}{d\Omega} = 3 - [(\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_x)^2 + (\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_y)^2 + (\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_z)^2] \quad (\text{D.15})$$

Les vecteurs \mathbf{p}_i étant les vecteurs de base du repère orthonormé, le second terme de l'équation précédente est l'expression du carré de la norme du vecteur \mathbf{u} .

On obtient finalement :

$$\boxed{\frac{dP}{d\Omega} = 2} \quad (\text{D.16})$$

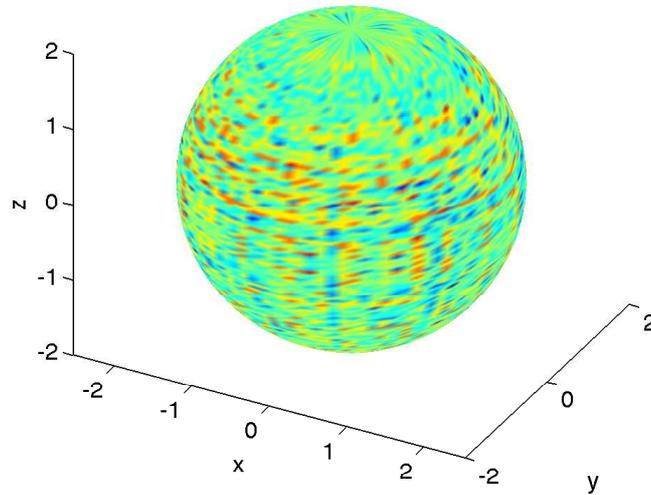


Figure D.4 – Diagramme de rayonnement de trois dipôles orthogonaux

Le résultat est bien indépendant de θ et ϕ , donc l'émission est isotrope. Trois dipôles orthogonaux incohérents rayonnent de manière isotrope en champ lointain.

Ecart à la sphère pour n dipôles

Dans cette section, nous allons estimer l'écart entre l'émission de n dipôles orientés aléatoirement et l'émission isotrope. Pour cela, nous choisirons un critère numérique, puis mènerons des simulations. Enfin, nous ferons le calcul analytique de ce critère.

Critère choisi

Le critère choisi pour évaluer l'anisotropie de l'émission est le suivant :

$$e(n) = \int_{4\pi} \left(\frac{P_t(n, \mathbf{u}) - P_S(n)}{P_S(n)} \right)^2 d\Omega \quad (\text{D.17})$$

où n est le nombre de dipôles considérés, $P_t(n, \mathbf{u})$ est la puissance totale rayonnée par les n dipôles dans la direction d'émission \mathbf{u} et $P_S(n)$ est la puissance angulaire moyenne d'une émission isotrope de n dipôles. $e(n)$ est un nombre sans dimension. $e(n)$ vaut 0 si l'émission est isotrope, et voit sa valeur augmenter si le diagramme d'émission s'éloigne de l'isotropie.

Résultats

La figure D.5 donne l'exemple d'une configuration de 200 dipôles. $e(n)$ est représenté en ordonnée, et en abscisse figure le nombre de dipôles considérés dans le calcul de $e(n)$. La

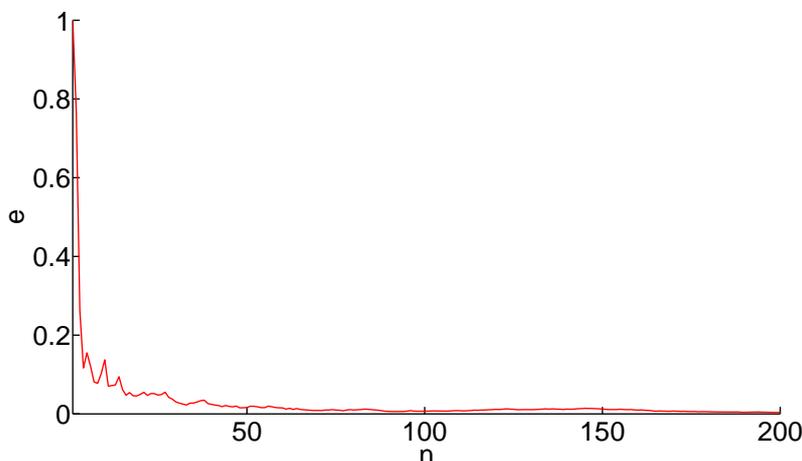


Figure D.5 – Ecart à la sphère pour un ensemble de 200 dipôles, en fonction du nombre de dipôles considérés

figure D.6 est calculée avec 20 dipôles et 50 configurations. La courbe rouge représente une configuration prise au hasard, la courbe bleue est une moyenne sur 50 configurations. Les barres d'erreur bleues représentent l'écart-type autour de la moyenne. Les deux courbes

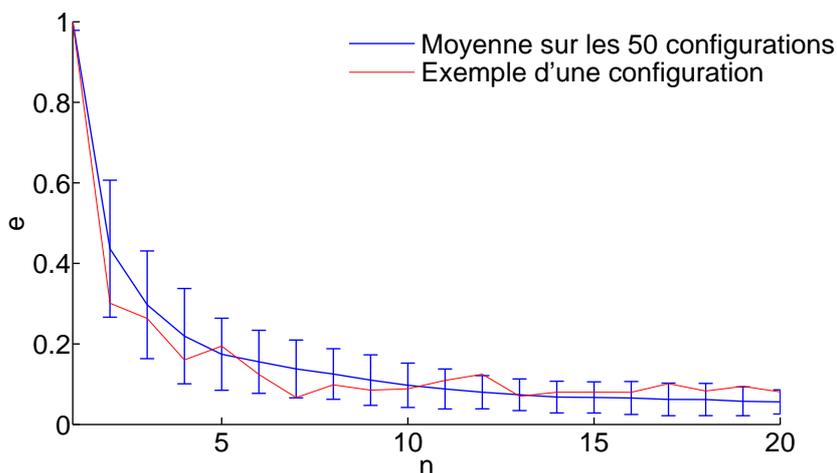


Figure D.6 – Ecart à la sphère pour 20 dipôles, moyenne sur 50 configurations

ont été normalisées à un dans le cas d'un unique dipôle.

L'observation des courbes sur les figures D.5 et D.6 montre un comportement décroissant rapidement faisant penser à une loi de puissance. Le calcul de $e(n)$ peut être réalisé de manière analytique, et nous allons montrer que cette hypothèse se vérifie.

Calcul analytique de l'anisotropie du rayonnement

Les notations utilisées sont : n sera le nombre total de dipôles considérés, \mathbf{u} le vecteur donnant la direction d'observation, \mathbf{p}_i le moment dipolaire du $i^{\text{ème}}$ dipôle, \mathbf{E}_i le champ électrique généré par le $i^{\text{ème}}$ dipôle. $P_i(\mathbf{u})$ sera la puissance rayonnée par le $i^{\text{ème}}$ dipôle dans la direction \mathbf{u} . $P_t(n, \mathbf{u})$ est la puissance totale rayonnée dans la direction \mathbf{u} . $P_t(n)$ est la puissance totale rayonnée dans tout l'espace. $P_S(n)$ est la puissance moyenne angulaire rayonnée par les n dipôles.

On rappelle l'expression de $e(n)$ pour n dipôles disposés aléatoirement :

$$e(n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n) = \int_{4\pi} \left(\frac{P_t(n, \mathbf{u}) - P_S(n)}{P_S(n)} \right)^2 d\Omega \quad (\text{D.18})$$

Le critère choisi pour évaluer l'écart à l'émission isotrope est noté $g(n)$, égal à la moyenne de $e(n)$ sur les configurations :

$$g(n) = \int \cdots \int_{4\pi} e(n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n) \prod_{i=1}^n P(\mathbf{p}_i) \prod_{i=1}^n d\mathbf{p}_i \quad (\text{D.19})$$

où $P(\mathbf{p}_i)$ est la densité de probabilité d'avoir un dipôle orienté dans la direction \mathbf{p}_i , et $d\mathbf{p}_i$ représente les n intégrations sur les orientations des n dipôles.

Si on développe l'expression de $e(n)$ d'après l'équation D.18 on obtient :

$$g(n) = \int \cdots \int_{4\pi} \int_{4\pi} \left(\frac{P_t(n, \mathbf{u}) - P_S(n)}{P_S(n)} \right)^2 \prod_{i=1}^n P(\mathbf{p}_i) \prod_{i=1}^n d\mathbf{p}_i d\mathbf{u} \quad (\text{D.20})$$

Afin de calculer $g(n)$, nous commençons par déterminer la valeur de $P_S(n)$.

Le champ rayonné par le dipôle i dans la direction $P_t(n, \mathbf{u})$ s'écrit (aux constantes près, nous pouvons ne pas les considérer car elles disparaissent dans la normalisation de l'équation D.20) :

$$\mathbf{E}_i \propto \mathbf{G}_0 \mathbf{p}_i = (\mathbf{u} \times \mathbf{p}_i) \times \mathbf{u} \quad (\text{D.21})$$

On développe le double produit vectoriel, et on utilise le fait que \mathbf{u} et \mathbf{p}_i sont de norme 1 pour écrire :

$$\mathbf{E}_i \propto \mathbf{G}_0 \mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_i) \mathbf{u} \quad (\text{D.22})$$

La puissance $P_i(\mathbf{u})$ s'écrit :

$$P_i(\mathbf{u}) \propto |\mathbf{E}_i|^2 = 1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_i)^2 \quad (\text{D.23})$$

On forme la puissance totale rayonnée par n dipôles dans la direction \mathbf{u} :

$$P_t(n, \mathbf{u}) \propto \sum_{i=1}^n 1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_i)^2 \quad (\text{D.24})$$

On intègre sur tout l'espace pour obtenir la puissance totale rayonnée :

$$P_t(n) \propto \sum_{i=1}^n \int_{4\pi} [1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_i)^2] d\mathbf{u} \quad (\text{D.25})$$

$$P_t(n) \propto \sum_{i=1}^n 2\pi \int_{-1}^1 1 - \cos^2(\theta) d(\cos(\theta)) \quad (\text{D.26})$$

$$P_t(n) \propto \sum_{i=1}^n 2\pi \left(2 - \frac{2}{3}\right) \quad (\text{D.27})$$

$$P_t(n) \propto \frac{8\pi n}{3} \quad (\text{D.28})$$

On divise par 4π pour obtenir la puissance moyenne angulaire :

$$P_S(n) \propto \frac{2n}{3} \quad (\text{D.29})$$

Nous pouvons remplacer les expressions D.24 et D.29 dans l'expression de $g(n)$ (équation D.20) :

$$g(n) = \int \cdots \int_{4\pi} \int_{4\pi} \left(\frac{\sum_{i=1}^n (1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_i)^2) - 2n/3}{2n/3} \right)^2 \prod_{i=1}^n P(\mathbf{p}_i) \prod_{i=1}^n d\mathbf{p}_i d\mathbf{u} \quad (\text{D.30})$$

L'orientation des dipôles est aléatoire, ce qui permet d'écrire $P(\mathbf{p}_i) = 1/4\pi$, résultat indépendant de la direction des dipôles, qui peut donc être sorti des intégrales. D'autre part, le dénominateur $2n/3$ peut également être sorti des intégrales. Nous avons donc :

$$g(n) = \left[\frac{3}{2n} \right]^2 \frac{1}{(4\pi)^n} \int \cdots \int_{4\pi} \int_{4\pi} \left[\sum_{i=1}^n \frac{1}{3} - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_i)^2 \right]^2 \prod_{i=1}^n d\mathbf{p}_i d\mathbf{u} \quad (\text{D.31})$$

On appelle μ_i le produit scalaire $\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_i$, pris par rapport à une direction \mathbf{u} de référence. Ensuite, on change de variable pour l'intégration, on n'intègre plus par rapport à \mathbf{u} mais par rapport au couple d'angles (θ, ϕ) qui définissent l'orientation des dipôles. Comme le terme $\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_i$ est un produit scalaire, il ne fait intervenir que θ . De plus \mathbf{u} étant une orientation fixe, l'intégrand ne dépend plus de \mathbf{u} , ce qui permet d'intégrer le terme $d\mathbf{u}$ sur 4π , ce qui donne un terme 4π supplémentaire.

Le changement de variable d'intégration modifie également les bornes des n intégrales, qui sont maintenant -1 et 1 . L'angle ϕ n'est pas présent dans l'intégrand, on peut donc sortir un facteur $(2\pi)^n$ provenant des n intégrations par rapport à ϕ sur l'intervalle $[-\pi \dots \pi]$.

$$g(n) = \frac{9\pi(2\pi)^n}{n^2(4\pi)^n} \int \cdots \int_{-1}^1 \left[\sum_{i=1}^n \frac{1}{3} - \mu_i^2 \right]^2 \prod_{i=1}^n d\mu_i \quad (\text{D.32})$$

On développe le carré de la somme de l'intégrand :

$$g(n) = \frac{9\pi}{n^2 2^n} \int \cdots \int_{-1}^1 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[\frac{1}{9} - \frac{\mu_i^2 + \mu_j^2}{3} + \mu_i^2 \mu_j^2 \right] \prod_{i=1}^n d\mu_i \quad (\text{D.33})$$

Ensuite nous devons évaluer les différents termes présents dans l'intégrand. Le premier terme s'écrit

$$\frac{1}{9} \int \cdots \int_{-1}^1 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n d\mu_i \quad (\text{D.34})$$

La double somme donne n^2 , puis l'intégrale multiple $\int \cdots \int_{-1}^1 d\mu_i$ donne 2^n . Ce terme est donc égal à $n^2 2^n / 9$. Le second terme est celui-ci :

$$\frac{1}{3} \int \cdots \int_{-1}^1 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \mu_i^2 d\mu_i \quad (\text{D.35})$$

La somme sur j va simplement sortir un facteur n car l'expression précédente ne dépend pas de j . Les n -intégrales sont répétées n fois (somme sur i), et chaque n -intégrale vaut $2^n/3$. Ceci donne le terme $n^2 2^n / 3$.

Le terme ci-dessus vaut donc finalement

$$\frac{1}{3} \int \cdots \int_{-1}^1 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \mu_i^2 d\mu_i = \frac{1}{3} n^2 \frac{2}{3} 2^{n-1} \quad (\text{D.36})$$

Le calcul des autres termes se mène de la même façon, pour obtenir finalement :

$$g(n) = \frac{9\pi}{n^2 2^n} \left[\frac{n^2 2^n}{9} - \frac{2n^2}{3} \left(\frac{2}{3} 2^{n-1} \right) + n \frac{2}{5} 2^{n-1} + (n^2 - n) \left(\frac{2}{3} \right)^2 2^{n-2} \right] \quad (\text{D.37})$$

$$g(n) = \frac{9\pi}{n} \left[\frac{1}{5} - \frac{1}{9} \right] \quad (\text{D.38})$$

$$\boxed{g(n) = \frac{4\pi}{5n}} \quad (\text{D.39})$$

Nous avons démontré que le critère choisi pour observer l'anisotropie du rayonnement de n dipôles orientés aléatoirement suit une loi en $1/n$. Ce résultat permet d'affirmer qu'il suffit d'un petit nombre de dipôles pour obtenir un rayonnement angulairement proche de l'isotropie.

En particulier, ce résultat est relié à la mesure de LDOS : un mélange aléatoire de quelques dipôles permet (si la source est petite devant les variations de LDOS mesurées) d'être sensible à la trace de la partie imaginaire de la fonction de Green, et non à une de ses composantes.

Annexe E

Détail de la procédure de *handshaking*

Dans cette annexe nous allons décrire en détail le type de liaison utilisé pour faire communiquer le SPM100 (RHK) et l'ordinateur qui commande le boîtier HydraHarp400 (PicoQuant). Nous établirons également un schéma complet du câblage électrique du montage expérimental.

Schéma complet du câblage du montage expérimental

Le schéma complet du montage expérimental est représenté sur la figure E.3. Chaque composant du montage est représenté ainsi que toutes les liaisons câblées. Les flèches (simples ou doubles) indiquent le sens (unidirectionnel ou bidirectionnel) des signaux. La liaison représentée en bleu (entre le PC Lifetime et le RHK SPM100) sera détaillée dans les sections suivantes.

Nous présentons maintenant pour chaque appareil du montage expérimental la façon dont il est câblé aux autres composants.

Fianium SC450 La source laser Fianium est connectée au PC Lifetime par l'intermédiaire d'une liaison USB.

TDA 200 La photodiode de synchronisation TDA 200 est reliée à la HydraHarp 400 par un câble coaxial (connexions SMA).

SPAD La photodiode à avalanche (MPD) est reliée à la HydraHarp 400 (câble coaxial, connecteurs SMA) ainsi qu'au compteur Fluke (câble coaxial, BNC).

PicoQuant HydraHarp 400 Le boîtier HydraHarp 400 possède 3 liaisons. Une liaison à la TDA (entrée 'Sync in'), une liaison au PC Lifetime (USB) et une liaison au détecteur SPAD (coaxial SMA, entrée 'Timing 01').

Fluke Le compteur Fluke possède une liaison provenant du SPAD (BNC, entrée A) et une sortie en direction de l'oscilloscope (sortie BNC, 'Analog out') et du SPM100 (entrée 'Aux Inputs, Aux 1' sur le SPM100).

Caméra Andor La caméra Andor possède une liaison avec le PC Lifetime (câble propriétaire, relié à la carte d'acquisition située dans le PC).

Max232 Le boîtier Max232 est relié au PC Lifetime et au SPM100, la liaison est détaillée ci-dessous.

PC Lifetime Le PC Lifetime possède 4 liaisons. Une liaison USB au Fianium, une autre liaison USB à la HydraHarp 400, une liaison RS-232 au Max232 (voir plus bas) et une liaison à la caméra Andor (carte d'acquisition présente dans l'ordinateur).

PiezoJena PXY 200 Ce piézoélectrique est commandé par le boîtier PiezoJena (câble coaxial) ainsi qu'au SPM100 (câble coaxial BNC relié aux entrées de modulation du boîtier PiezoJena).

PiezoJena PZ 38 Ce piézoélectrique est relié au boîtier de commande PiezoJena (câble coaxial).

Diapason Le diapason est relié au pré-ampli par un câble 3 brins (2 brins sur les 2 bras du diapason, le troisième flottant).

Pré-Ampli Le pré-ampli est relié au diapason (câble coaxial biaxe, connecteur LEMO) ainsi qu'au boîtier PLLPro (BNC, entrée 'Feedback Input').

Pastille piézo La pastille d'excitation mécanique du diapason est reliée par un câble coaxial (SMA puis BNC) à la sortie 'Probe Drive' du boîtier PLLPro.

Tube piézo Z Le tube piézoélectrique Z est relié par un câble coaxial (SMA puis BNC) à la sortie 'Z scan signal' du boîtier SPM100.

Smaract SLC1720 Le positionneur 3D Smaract est relié au PC AFM par l'intermédiaire du boîtier de commande Smaract (connectique propriétaire).

Oscilloscope Nous utilisons trois voies de visualisation. La sortie 'Analog out' du compteur Fluke, la sortie 'DAC Ch1 Output' du boîtier PLLPro et la sortie 'Monitor Outupt Z Position' du boîtier SPM100.

PC AFM L'ordinateur de contrôle de l'AFM est relié au boîtier de commande Smaract (USB), et au PLLPro (RJ-45 et carte dédiée).

RHK SPM100 Le SPM100 est relié au PLLPro, au tube piézo Z, au Max232, au PiezoJena PXY 200 et au Fluke.

RHK PLLPro Le PLLPro est relié au PC AFM, à la pastille piézoélectrique, au pré-amplificateur et au SPM100. Ce schéma ne représente pas le boîtier intermédiaire placé entre le SPM100 et le PLLPro, qui n'est utilisé que pour la connectique de *handshaking*.

Détail du protocole de *handshaking*

Dans cette section, nous allons présenter la procédure de *handshaking*. Le fonctionnement de cette procédure est le suivant : un balayage AFM est lancé, et va s'arrêter à chaque point du balayage. Une fois arrêté, un signal est envoyé (la sortie 'TTL Out' présente sur le boîtier situé entre le SPM100 et le PLLPro passe d'une tension de 0V à +5V). Dès que la sortie 'TTL Out' passe à +5V, le PC Lifetime déclenche la mesure de temps de vie de fluorescence. Dès que cette mesure est terminée, le PC Lifetime envoie une impulsion TTL sur l'entrée 'TTL In'. Ce signal indique au SPM100 que le balayage peut continuer, et la sortie 'TTL Out' repasse à l'état 0 (tension nulle).

La figure E.1 représente les tensions sur les bornes 'TTL In' et 'TTL Out' du SPM100 lors du *handshaking*.

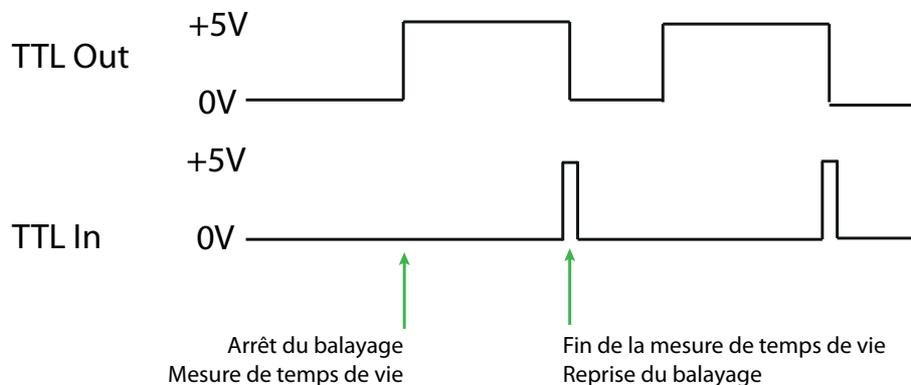


Figure E.1 – Tensions aux bornes de 'TTL Out' et 'TTL In' durant le *handshaking*. Les variations de tension de TTL Out sont imposées par le SPM100, celles de TTL In par le PC Lifetime.

Détail de la connexion entre l'AFM et la mesure de temps de vie

Dans cette section, nous allons détailler la connectique utilisée pour relier l'ordinateur Lifetime au SPM100. La liaison de *handshaking* relie un port RS-232 du PC Lifetime au boîtier XPM Pro Adaptor. La liaison dans le sens AFM vers Lifetime n'est pas identique à celle du sens Lifetime vers AFM (pour une raison de tension que nous allons expliquer).

XPM Pro Adaptor vers PC Lifetime

Le signal logique fourni aux bornes de la sortie TTL Out vaut 0V pour l'état bas et 3.3V pour l'état haut. Ce signal est lu (avec Matlab) à travers la valeur de la broche de

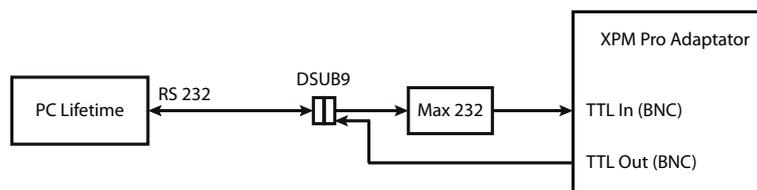


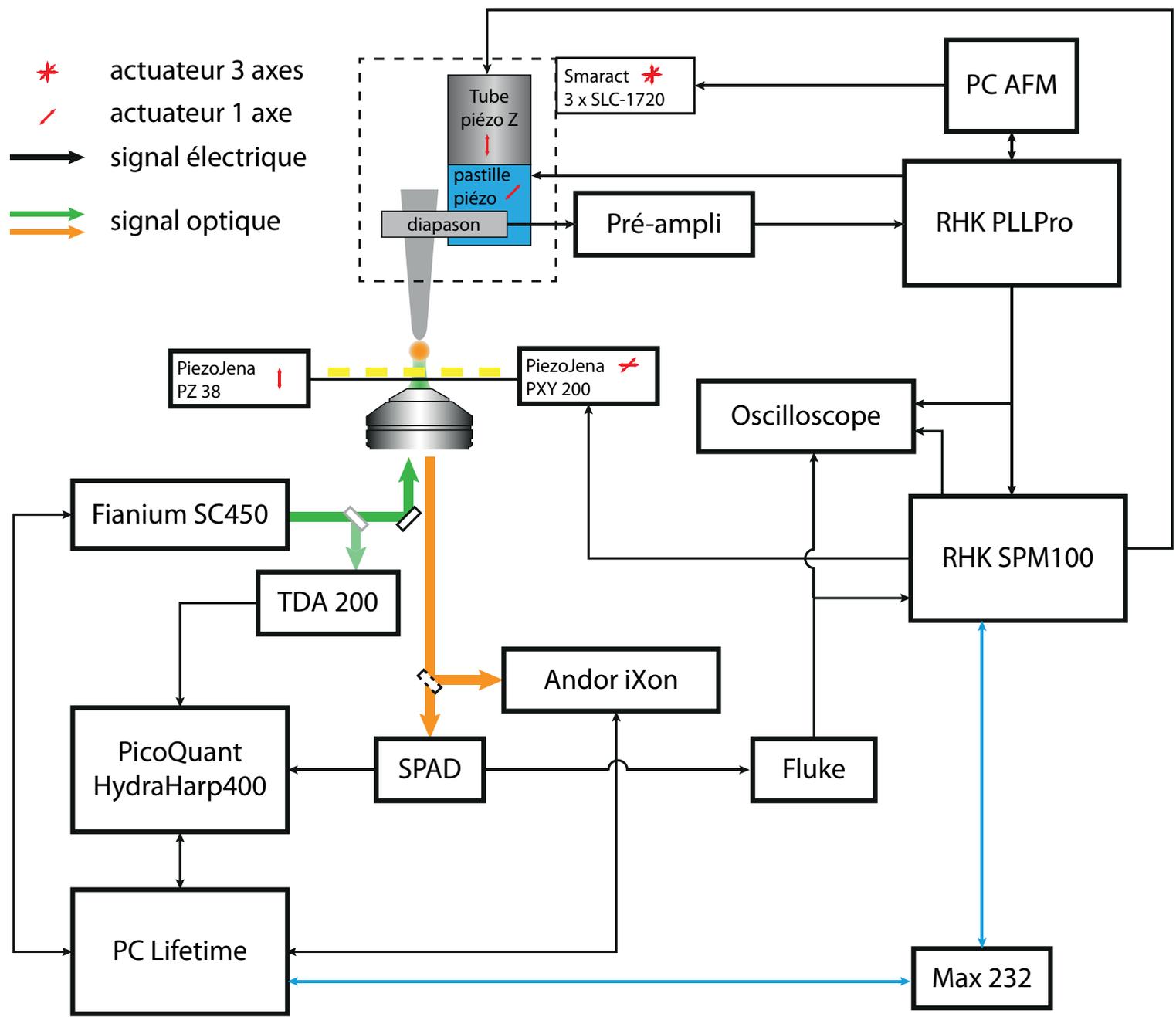
Figure E.2 – Schéma de la connexion de *handshaking*. Le port série (RS232) du PC Lifetime est relié aux bornes TTL In et TTL Out du boîtier XPMPro Adaptor par l'intermédiaire d'un circuit intégré dans le sens Lifetime vers AFM, et par un simple câble dans l'autre sens.

contrôle *PinStatus* de la connexion RS232 (port série). Un simple câble coaxial est utilisé pour relier la broche 8 du port série à la sortie TTL Out.

PC Lifetime vers XPM Pro Adaptor

Pour signifier au SPM100 que la mesure de temps de vie de fluorescence est terminée, on utilise la broche de contrôle 7 du port série du PC Lifetime (broche 7 : *RequestToSend*). La tension fournie par les broches du RS232 vaut -12V dans l'état bas et +12 V dans l'état haut. Comme l'entrée TTL In n'admet que des signaux TTL (amplitude max 5V), nous avons utilisé un convertisseur de tension basé sur un circuit intégré Max232. La figure E.2 représente la connexion physique entre le PC Lifetime et le XPM Pro Adaptor.

Figure E.3 – Schéma détaillant toutes les connexions électriques du montage expérimental complet (sans les alimentations). Les câbles et connecteurs utilisés sont détaillés dans le texte. La connexion bleue est décrite en détail dans la section E



Annexe F

Taux d'amortissement radiatif face à un plan

Dans cette annexe nous calculons la formule 5.39 qui donne la modification du taux d'amortissement radiatif d'un dipôle placé devant un plan semi-infini dont la réponse optique est déterminée par le coefficient de réflexion de Fresnel.

Puissance rayonnée par un dipôle face à un plan

Afin de calculer le taux d'amortissement radiatif normalisé Γ^R/Γ_0 , on utilise le fait qu'il est égal au rapport de la puissance rayonnée en champ lointain P_{ray} divisée par la puissance totale P_0 cédée par le dipôle à son environnement (chapitre 1) :

$$\frac{\Gamma^R}{\Gamma_0} = \frac{P_{\text{ray}}}{P_0} \quad (\text{F.1})$$

La puissance totale cédée par le dipôle dans le vide est donnée par la formule de Larmor :

$$P_0 = \frac{\omega^4 |\mathbf{p}|^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} \quad (\text{F.2})$$

La puissance rayonnée en présence de l'interface est donnée par l'intégrale de la moyenne temporelle du vecteur de Poynting sur la demi-sphère S de rayon r (voir la figure F.1) lorsque r tend vers l'infini :

$$P_{\text{ray}} = \iint_{S(r \rightarrow \infty)} \langle \mathbf{\Pi}(\mathbf{r}) \rangle \cdot \mathbf{n} \, dS = \frac{1}{2\mu_0} \iint_{S(r \rightarrow \infty)} \text{Re}(\mathbf{E}(\mathbf{r}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r})^*) \cdot \mathbf{n} \, dS \quad (\text{F.3})$$

où $\mathbf{r} = r\mathbf{n}$.

Nous considérons maintenant la décomposition en ondes planes (voir le chapitre 2) du champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int_0^\infty \int_0^\infty \mathbf{e}(\mathbf{K}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} + i\gamma_1 z) \frac{d^2\mathbf{K}}{4\pi^2} \quad (\text{F.4})$$

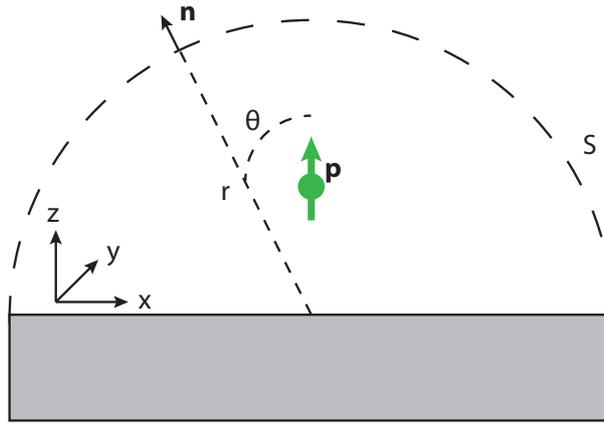


Figure F.1 – Géométrie du calcul du taux d'amortissement radiatif d'un dipôle pointant vers un plan métallique

avec $\mathbf{r} = (x, y, z)$ et $\mathbf{R} = (x, y)$. \mathbf{K} et γ_1 désignent les composantes (respectivement tangentielle et normale) du vecteur d'onde $k_0 = \mathbf{k}_0 = (\mathbf{K}, \gamma_1)$, vérifiant $|\mathbf{k}_0|^2 = |\mathbf{K}|^2 + \gamma_1^2$.

On peut alors montrer par la méthode de la phase stationnaire (voir les annexes de la référence Born et Wolf (1999)) que lorsque $r \gg \lambda = 2\pi/k_0$ la seule composante à prendre en compte dans le développement en ondes planes de $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ est celle de la direction \mathbf{r} . On obtient alors :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -2\pi\gamma_1 \mathbf{e} \left(k_0 \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \frac{\exp(ik_0 r)}{r} \quad (\text{F.5})$$

où $r = |\mathbf{r}|$.

L'hypothèse de la phase stationnaire impose que le champ ait une structure locale d'onde plane, ce qui permet alors d'écrire $\mathbf{E}(\mathbf{r}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r})^* = (1/c)|\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2$.

Dans ces conditions :

$$\langle \mathbf{\Pi}(\mathbf{r}) \rangle \cdot \mathbf{n} = \frac{\epsilon_0 c}{2} |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{F.6})$$

La puissance rayonnée s'écrit donc :

$$P_{\text{ray}} = \frac{\epsilon_0 c}{2} \iint_{S(r \rightarrow \infty)} |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 dS \quad (\text{F.7})$$

En injectant F.5 dans l'équation F.7 et en écrivant que $dS = r^2 \sin \theta d\theta d\phi$ on obtient :

$$P_{\text{ray}} = 2\epsilon_0 c \pi^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} |\gamma_1|^2 |\mathbf{e}(\mathbf{K} = k_0 \frac{\mathbf{r}}{r})|^2 \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (\text{F.8})$$

Il ne manque plus que la composante de Fourier du champ électrique $\mathbf{e}(k_0 \mathbf{r}/r)$ afin de pouvoir déterminer le rapport Γ^R/Γ_0 .

Taux d'amortissement radiatif

Le calcul de $\mathbf{e}(\mathbf{K})$ dans le cas d'une interface plane se trouve dans la référence Wylie et Sipe 1984. Le principe du calcul est le suivant : on utilise l'expression du tenseur de Green en réflexion sur une interface plane. De manière générale le tenseur de Green dans l'espace de Fourier s'exprime de la façon suivante :

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{G}(\mathbf{R}, z, \mathbf{R}', z') = \iint \mathbf{g}(\mathbf{K}, z, z') \exp(i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')) \frac{d^2\mathbf{K}}{4\pi^2} \quad (\text{F.9})$$

où $\mathbf{r} = (\mathbf{R}, z)$ désigne la position du dipôle source et $\mathbf{r}' = (\mathbf{R}', z')$ celle du point d'intégration sur la sphère S . La composante $\mathbf{g}(\mathbf{K}, z, z')$ dans le cas d'une interface plane s'écrit (Wylie et Sipe 1984) :

$$\mathbf{g}(\mathbf{K}, z, z') = \frac{i}{2\gamma_1} \left[(\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{p}}) e^{i\gamma_1|z-z'|} + (\hat{\mathbf{s}}r^l\hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{p}}r^l\hat{\mathbf{p}}) e^{i\gamma_1|z+z'|} \right] - \frac{1}{k_0^2} \delta(z-z') \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{z}} \quad (\text{F.10})$$

où $\hat{\mathbf{z}}$ le vecteur unitaire de la direction z , $\hat{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{K}} \times \hat{\mathbf{z}}$ (avec $\hat{\mathbf{K}} = \mathbf{K}/|\mathbf{K}|$) et $\hat{\mathbf{p}} = 1/k_0 [|\mathbf{K}|\hat{\mathbf{z}} - \text{sgn}(z-z')\gamma_1 \hat{\mathbf{K}}]$ (notations de Sipe).

Comme on considère uniquement le cas du dipôle pointant vers la surface, les termes en $\hat{\mathbf{s}}$ disparaissent. De même, comme le dipôle source et les points de mesure sont distincts, on peut supprimer le terme $1/(k_0^2)\delta(z-z')\hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{z}}$. En utilisant le fait que $\mathbf{E}(\mathbf{r}') = \mu_0\omega^2\mathbf{G}(\mathbf{r}', \mathbf{r})\mathbf{p}$ (pour un dipôle \mathbf{p} placé en \mathbf{r}), on peut écrire :

$$\mathbf{e}(\mathbf{K}) = \frac{i\mu_0\omega^2}{2\gamma_1} \left[\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{p}} e^{i\gamma_1|z-z'|} + \hat{\mathbf{p}}r^l\hat{\mathbf{p}} e^{i\gamma_1|z+z'|} \right] = \frac{i\mu_0\omega^2}{2\gamma_1} \left[\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{p}} e^{i\gamma_1|z-z'|} + \hat{\mathbf{p}}r^l\hat{\mathbf{p}} e^{i\gamma_1(z+z')} \right] \quad (\text{F.11})$$

En insérant l'équation F.11 dans F.8 on obtient l'expression suivante pour la modification du taux d'amortissement radiatif :

$$\boxed{\frac{\Gamma^R}{\Gamma_0} = \frac{P_{\text{ray}}}{P_0} = \frac{3}{4} \int_0^{\frac{\pi}{2}} |1 + r^l e^{2i\gamma_1 z}|^2 \sin(\theta)^3 d\theta} \quad (\text{F.12})$$

Cette équation montre que la modification du taux d'amortissement radiatif ne dépend que de la distance z entre le plan et le dipôle et du facteur de réflexion r^l .

Bibliographie

- Aigouy, L., De Wilde, Y., et Mortier, M. (2003). Local optical imaging of nanoholes using a single fluorescent rare-earth-doped glass particle as a probe. *Appl. Phys. Lett.*, 83(1):147–149.
- Akkermans, E. et Montambaux, G. (2007). Mesoscopic physics of electrons and photons. *Cambridge University Press*.
- Albaladejo, S., Gómez-Medina, R., Froufe-Pérez, L., Marinchio, H., Carminati, R., Torrado, J., et Reig, G. A. (2010). Radiative corrections to the polarizability tensor of an electrically small anisotropic dielectric particle. *Opt. Express*, 18(4):3556.
- Anderson, P. (1958). Absence of diffusion in certain random lattices. *Phys. Rev.*, 109(5):1492–1505.
- Anger, P., Bharadwaj, P., et Novotny, L. (2006). Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Phys. Rev. Lett.*, 96(11):113002.
- Bachelot, R., Gleyzes, P., et Boccara, A. (1995). Near-field optical microscope base on local perturbation of a diffraction spot. *Opt Lett*, 20(18):1924–1926.
- Baffou, G. et Rigneault, H. (2011). Femtosecond-pulsed optical heating of gold nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 84(3):035415.
- Barnes, W. (1998). Fluorescence near interfaces: the role of photonic mode density. *J. Mod. Optics*, 45(4):661–699.
- Barthelemy, P., Bertolotti, J., et Wiersma, D. S. (2008). A lévy flight for light. *Nature*, 453(7194):495–498.
- Bera, D., Qian, L., Tseng, T.-K., et Holloway, P. H. (2010). Quantum dots and their multimodal applications: A review. *Materials*, 3(4):2260–2345.
- Berciaud, S., Cognet, L., Blab, G., et Lounis, B. (2004). Photothermal heterodyne imaging of individual nonfluorescent nanoclusters and nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 93(25):257402.
- Berciaud, S., Lasne, D., Blab, G., Cognet, L., et Lounis, B. (2006). Photothermal heterodyne imaging of individual metallic nanoparticles: Theory versus experiment. *Phys. Rev. B*, 73(4):045424.

- Betzig, E., Lewis, A., Harootunian, A., Isaacson, M., et Kratschmer, E. (1986). Near-field scanning optical microscopy (nsom) - development and biophysical applications. *Biophys J*, 49(1):269–279.
- Beveratos, A., Brouri, R., Gacoin, T., Poizat, J., et Grangier, P. (2001). Nonclassical radiation from diamond nanocrystals. *Phys. Rev. A*, 64(6):061802.
- Binning, G., Quate, C., et Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. *Phys Rev Lett*, 56(9):930–933.
- Birowosuto, M., Skipetrov, S. E., Vos, W., et Mosk, A. P. (2010). Observation of spatial fluctuations of the local density of states in random photonic media. *Phys. Rev. Lett.*, 105(1):013904.
- Blacher, S., Brouers, F., Gadenne, P., et Lafait, J. (1993). Morphological analysis of discontinuous thin films on various substrates. *J. Appl. Phys.*, 74(1):207–213.
- Bladel, J. V. (1991). Singular electromagnetic fields and sources. *Clarendon, Oxford*.
- Born, M. et Wolf, E. (1999). Principles of optics: Electromagnetic theory of propagation, interference. *Cambridge University Press*.
- Boyer, D., Tamarat, P., Maali, A., Lounis, B., et Orrit, M. (2002). Photothermal imaging of nanometer-sized metal particles among scatterers. *Science*, 297(5584):1160–1163.
- Brouers, F., Blacher, S., Lagarkov, A., Sarychev, A., Gadenne, P., et Shalaev, V. M. (1997). Theory of giant raman scattering from semicontinuous metal films. *Phys. Rev. B*, 55(19):13234–13245.
- Buchler, B., Kalkbrenner, T., Hettich, C., et Sandoghdar, V. (2005). Measuring the quantum efficiency of the optical emission of single radiating dipoles using a scanning mirror. *Phys. Rev. Lett.*, 95(6):063003.
- Cang, H., Labno, A., Lu, C., Yin, X., Liu, M., Gladden, C., Liu, Y., et Zhang, X. (2011). Probing the electromagnetic field of a 15-nanometre hotspot by single molecule imaging. *Nature*, 469(7330):385–388.
- Carminati, R., Greffet, J.-J., Henkel, C., et Vigoureux, J. (2006). Radiative and non-radiative decay of a single molecule close to a metallic nanoparticle. *Opt. Commun.*, 261(2):368–375.
- Carminati, R., Nieto-Vesperinas, M., et Greffet, J.-J. (1998). Reciprocity of evanescent electromagnetic waves. *J. Opt. Soc. Am. A*, 15(3):706–712.
- Castanié, E., Boffety, M., et Carminati, R. (2010). Fluorescence quenching by a metal nanoparticle in the extreme near-field regime. *Opt. Lett.*, 35(3):291–293.

- Cazé, A., Pierrat, R., et Carminati, R. (2010). Near-field interactions and nonuniversality in speckle patterns produced by a point source in a disordered medium. *Phys. Rev. A*, 82(4):043823.
- Chance, R., Prock, A., et Silbey, R. (1974). Lifetime of an excited molecule near a metal mirror: Energy transfer in the eu3+ - silver system. *J. Chem. Phys.*, 60:2184.
- Chance, R., Prock, A., et Silbey, R. (1978). Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces. *Adv. Chem. Phys.*, 37:1–65.
- Chapuis, P.-O., Volz, S., Henkel, C., Joulain, K., et Greffet, J.-J. (2008). Effects of spatial dispersion in near-field radiative heat transfer between two parallel metallic surfaces. *Phys. Rev. B*, 77(3):035431.
- Chaumet, P., Rahmani, A., de Fornel, F., et Dufour, J. (1998). Evanescent light scattering: The validity of the dipole approximation. *Phys. Rev. B*, 58(4):2310–2315.
- Chen-To, T. (1994). Dyadic green functions in electromagnetic theory. *Institute of Electrical & Electronics Enginee.*
- Chevalier, N., Nasse, M., Woehl, J., Reiss, P., Bleuse, J., Chandezon, F., et Huant, S. (2005). Cdse single-nanoparticle based active tips for near-field optical microscopy. *Nanotechnology*, 16(4):613–618.
- Chew, H. (1987). Transition rates of atomes near spherical surfaces. *J. Chem. Phys.*, 87(2):1355–1360.
- Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., et Franck, L. (1997). Mécanique quantique. *Hermann.*
- Cohen-Tannoudji, C., Dupont-Roc, J., et Grynberg, G. (1996). Processus d’interaction entre photons et atomes. *CNRS Editions.*
- Courjon, D. et Bainier, C. (2001). Le champ proche optique. *Springer.*
- Cuche, A. (2010). Sondes actives pour l’optique en champ proche à base de nanoparticules isolantes ou de nanodiamants fluorescents. *Thèse de l’université Joseph Fourier - Grenoble 1.*
- Cuche, A., Drezet, A., Sonnefraud, Y., Faklaris, O., Treussart, F., Roch, J.-F., et Huant, S. (2009a). Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip. *Opt. Express*, 17(22):19969–19980.
- Cuche, A., Mollet, O., Drezet, A., et Huant, S. (2010). Deterministic quantum plasmonics. *Nano Lett.*, 10(11):4566–4570.
- Cuche, A., Sonnefraud, Y., Faklaris, O., Garrot, D., Boudou, J.-P., Sauvage, T., Roch, J.-F., Treussart, F., et Huant, S. (2009b). Diamond nanoparticles as photoluminescent nanoprobe for biology and near-field optics. *J. Lumin.*, 129(12):1475–1477.

- Curto, A. G., Volpe, G., Taminiau, T. H., Kreuzer, M. P., Quidant, R., et Hulst, N. F. V. (2010). Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna. *Science*, 329(5994):930–933.
- De Wilde, Y., Formanek, F., et Aigouy, L. (2003). Apertureless near-field scanning optical microscope based on a quartz tuning fork. *Rev. Sci. Instrum.*, 74(8):3889–3891.
- Drexhage, K. (1968). Spatial modulation of fluorescence decay time of europium ions in front of a mirror. *B. Am. Phys. Soc.*, 13(12):1640.
- Ducourtieux, S., Podolskiy, V., Grésillon, S., Buil, S., Berini, B., Gadenne, P., Boccara, A. C., Rivoal, J., Bragg, W., Banerjee, K., Safonov, V., Drachev, V., Ying, Z., Sarychev, A., et Shalaev, V. M. (2001). Near-field optical studies of semicontinuous metal films. *Phys. Rev. B*, 64(16):165403.
- Dupas, C., Houdy, P., et Lahmani, M. (2004). Nanoscience - nanotechnologies and nanophysics. *Springer*.
- Einstein, A. (1917). Zür quantentheorie der strahlung. *Phys. Z.*, 18:121–128.
- Faklaris, O. (2009). Photoluminescent diamond nanoparticles as labels in cells: study of their optical properties and investigation of their cellular uptake mechanism. *Thèse de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan*.
- Fleischmann, M., Hendra, P., et McQuillan, A. (1974). Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.*, 26(2):163–166.
- Ford, G. et Weber, W. (1984). Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces. *Phys. Rep.*, 113(4):195–287.
- Frimmer, M., Chen, Y., et Koenderink, A. F. (2011). Scanning emitter lifetime imaging microscopy for spontaneous emission control. *Phys. Rev. Lett.*, 107:123602.
- Froufe-Pérez, L., Carminati, R., et Sáenz, J. (2007). Fluorescence decay rate statistics of a single molecule in a disordered cluster of nanoparticles. *Phys. Rev. A*, 76(1):013835.
- Froufe-Pérez, L. S. et Carminati, R. (2008). Lifetime fluctuations of a single emitter in a disordered nanoscopic system: The influence of the transition dipole orientation. *phys. stat. sol. (a)*, 205(6):1258–1265.
- Gadenne, P., Yagil, Y., et Deutscher, G. (1989). Transmittance and reflectance in situ measurements of semicontinuous gold films during deposition. *J. Appl. Phys.*, 66(7):3019–3025.
- Genov, D., Sarychev, A., et Shalaev, V. M. (2003). Plasmon localization and local field distribution in metal-dielectric films. *Phys. Rev. E*, 67(5):056611.
- Greffet, J.-J. et Carminati, R. (1997). Image formation in near-field optics. *Prog. Surf. Sci.*, 56(3):133–237.

- Grésillon, S., Aigouy, L., Boccara, A. C., Rivoal, J., Quelin, X., Desmarest, C., Gadenne, P., Shubin, V., Sarychev, A., et Shalaev, V. M. (1999). Experimental observation of localized optical excitations in random metal-dielectric films. *Phys. Rev. Lett.*, 82(22):4520–4523.
- Guérin, C.-A., Gralak, B., et Tip, A. (2007). Singularity of the dyadic green's function for heterogeneous dielectrics. *Phys. Rev. E*, 75(5):056601.
- Haroche, S. et Raimond, J.-M. (2006). Exploring the quantum. atoms, cavities, and photons. *Oxford University Press*.
- Jackson, J. D. (1999). Classical electrodynamics. *Wiley*.
- John, S. (1984). Electromagnetic absorption in a disordered medium near a photon mobility edge. *Phys. Rev. Lett.*, 53(22):2169–2172.
- Kalkbrenner, T., Håkanson, U., Schädle, A., Burger, S., Henkel, C., et Sandoghdar, V. (2005). Optical microscopy via spectral modifications of a nanoantenna. *Phys. Rev. Lett.*, 95(20):200801.
- Karrai, K. et Grober, R. (1996). Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes. *Appl. Phys. Lett.*, 66(14):1842.
- Karrai, K. et Tiemann, I. (2000). Interfacial shear force microscopy. *Phys. Rev. B*, 62(19):13174–13181.
- Kittel, C. (1976). Introduction à la physique de l'état solide. *Dunod*.
- Kliwer, K. et Fuchs, R. (1969). Lindhard dielectric functions with a finite electron lifetime. *Phys. Rev.*, 181(2):552–558.
- Krachmalnicoff, V., Castanié, E., De Wilde, Y., et Carminati, R. (2010). Fluctuations of the local density of states probe localized surface plasmons on disordered metal films. *Phys. Rev. Lett.*, 105(18):183901.
- Kuhn, H. (1970). Classical aspects of energy transfer in molecular systems. *J. Chem. Phys.*, 53(1):101.
- Kuhn, S., Hettich, C., Schmitt, C., Poizat, J., et Sandoghdar, V. (2001). Diamond colour centres as a nanoscopic light source for scanning near-field optical microscopy. *J. Microscopy*, 202:2–6.
- Larkin, I., Stockman, M. I., Achermann, M., et Klimov, V. (2004). Dipolar emitters at nanoscale proximity of metal surfaces: Giant enhancement of relaxation in microscopic theory. *Phys. Rev. B*, 69(12):121403.
- Laverdant, J. (2007). Nanosources exaltées pour la spectroscopie non-linéaire en champ proche optique. *Thèse de l'université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines*.

- Laverdant, J., Buil, S., Bérini, B., et Quélin, X. (2008). Polarization dependent near-field speckle of random gold films. *Phys. Rev. B*, 77(16):165406.
- Lewis, A. et Lieberman, K. (1991). Near-field optical imaging with a non-evanescently excited high-brightness light source of sub-wavelength dimensions. *Nature*, 354(6350):214–216.
- Loudon, R. (2000). The quantum theory of light. *Oxford University Press*.
- Mahler, B. (2009). Synthèse et caractérisation de nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs ii-vi à structure cœur/coque. contrôle de la cristallinité et des propriétés d'émission. *Thèse de l'université Pierre et Marie Curie*.
- Mahler, B., Spinicelli, P., Buil, S., Quélin, X., Hermier, J.-P., et Dubertret, B. (2008). Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nat. Mater.*, 7(8):659–664.
- Maier, S. (2007). Plasmonics: Fundamentals and applications. *Springer*.
- Mandelbrot, B. (1973). Les objets fractals : forme, hasard et dimension. *Flammarion*.
- Mandelbrot, B. (1977). The fractal geometry of nature. *W. H. Freeman*.
- Mermin, N. (1970). Lindhard dielectric function in the relaxation-time approximation. *Phys. Rev. B*, 1(5):2362–2363.
- Michaelis, J., Hettich, C., Mlynek, J., et Sandoghdar, V. (2000). Optical microscopy using a single-molecule light source. *Nature*, 405(6784):325–328.
- Michalet, X., Pinaud, F., Bentolila, L., Tsay, J., Doose, S., Li, J., Sundaresan, G., Wu, A., Gambhir, S., et Weiss, S. (2005). Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *Science*, 307(5709):538–544.
- Mie, G. (1908). Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377–445.
- Mirlin, A. (2000). Statistics of energy levels and eigenfunctions in disordered systems. *Phys. Rep.*, 326(5-6):259–382.
- Morawitz, H. (1969). Self-coupling of a two-level system by a mirror. *Phys. Rev.*, 187(5):1792.
- Mulet, J.-P. (2003). Modélisation du rayonnement thermique par une approche électromagnétique. rôle des ondes de surface dans le transfert d'énergie aux courtes échelles et dans les forces de casimir. *Thèse de l'université Paris XI*.
- Nagatani, T. (1986). A monte carlo renormalisation approach to fractal dimensions of infinite cluster, backbone and cutting bonds for percolation. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 19:L1165.

- Novotny, L. (2007). The history of near-field optics. *Progress in Optics*, 50:137–184.
- Novotny, L. et Hecht, B. (2006). Principles of nano-optics. *Cambridge University Press*.
- Novotny, L. et Hulst, N. F. V. (2011). Antennas for light. *Nat. Photon.*, 5(2):83–90.
- Palik, E. (1985). Handbook of optical constants of solids. *Academic Press, Boston*.
- Pierrat, R. et Carminati, R. (2010). Spontaneous decay rate of a dipole emitter in a strongly scattering disordered environment. *Phys. Rev. A*, 81(6):063802.
- Pohl, D., Denk, W., et Lanz, M. (1984). Optical stethoscopy: image recording with resolution $\lambda/20$. *Appl. Phys. Lett.*, 44(7):651–653.
- Purcell, E. (1946). Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Phys. Rev.*, 69(11-1):681–681.
- Quidant, R. et Girard, C. (2008). Surface-plasmon-based optical manipulation. *Laser Photonics Rev*, 2(1-2):47–57.
- Rojas-Ochoa, L., Mendez-Alcaraz, J., Sáenz, J., Schurtenberger, P., et Scheffold, F. (2004). Photonic properties of strongly correlated colloidal liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 93(7):073903.
- Röpke, G., Selchow, A., Wierling, A., et Reinholz, H. (1999). Lindhard dielectric function in the relaxation-time approximation and generalized linear response theory. *Phys. Lett. A*, 260(5):365–369.
- Ropp, C., Cummins, Z., Probst, R., Qin, S., Fourkas, J. T., Shapiro, B., et Waks, E. (2010). Positioning and immobilization of individual quantum dots with nanoscale precision. *Nano Lett.*, 10(11):4673–4679.
- Sapienza, L., Thyrestrup, H., Stobbe, S., Garcia, P. D., Smolka, S., et Lodahl, P. (2010). Cavity quantum electrodynamics with anderson-localized modes. *Science*, 327(5971):1352–1355.
- Sapienza, R., Bondareff, P., Pierrat, R., Habert, B., Carminati, R., et Hulst, N. F. V. (2011). Long-tail statistics of the purcell factor in disordered media driven by near-field interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 106(16):163902.
- Sarychev, A. et Shalaev, V. M. (2000). Electromagnetic field fluctuations and optical nonlinearities in metal-dielectric composites. *Phys. Rep.*, 335(6):276–371.
- Sarychev, A., Shubin, V., et Shalaev, V. M. (1999). Anderson localization of surface plasmons and nonlinear optics of metal-dielectric composites. *Phys. Rev. B*, 60(24):16389–16408.

- Seal, K., Genov, D., Sarychev, A., Noh, H., Shalaev, V. M., Ying, Z., Zhang, X., et Cao, H. (2006). Coexistence of localized and delocalized surface plasmon modes in percolating metal films. *Phys. Rev. Lett.*, 97(20):206103.
- Seal, K., Sarychev, A., Noh, H., Genov, D., Yamilov, A., Shalaev, V. M., Ying, Z., et Cao, H. (2005). Near-field intensity correlations in semicontinuous metal-dielectric films. *Phys. Rev. Lett.*, 94(22):226101.
- Sebbah, P. (2001). Waves and imaging through complex media. *Springer*.
- Sekatskii, S. et Letokhov, V. (1996). Single fluorescence centers on the tips of crystal needles: First observation and prospects for application in scanning one-atom fluorescence microscopy. *Appl. Phys. B*, 63(5):525–530.
- Shalaev, V. M. (1999). Nonlinear optics of random media. *Springer*.
- Shalaev, V. M. et Sarychev, A. (1998). Nonlinear optics of random metal-dielectric films. *Phys. Rev. B*, 57(20):13265–13288.
- Sheng, P. (2006). Introduction to wave scattering, localization and mesoscopic phenomena. *Springer, Materials Science*.
- Shubeita, G., Sekatskii, S., Dietler, G., Potapova, I., Mews, A., et Basche, T. (2003). Scanning near-field optical microscopy using semiconductor nanocrystals as a local fluorescence and fluorescence resonance energy transfer source. *J. Microscopy*, 210:274–278.
- Singh, O. et Lakhtakia, A. (2000). Electromagnetic fields in unconventional materials and structures. *Wiley*.
- Sipe, J. (1987). New green-function formalism for surface optics. *J. Opt. Soc. Am. B*, 4(4):481–489.
- Smirnov, B. (1990). The properties of fractal clusters. *Phys. Rep.*, 188(1):1–78.
- Sonnefraud, Y., Chevalier, N., Motte, J. F., Huant, S., Reiss, P., Bleuse, J., Chandezon, F., Burnett, M. T., Ding, W., et Maier, S. A. (2006). Near-field optical imaging with a cdse single nanocrystal-based active tip. *Opt. Express*, 14(22):10596–10602.
- Spruch, L. (1991). Pedagogic notes on thomas-fermi theory (and on some improvements): atoms, stars, and the stability of bulk matter. *Rev. Mod. Phys.*, 63(1):151–209.
- Stockman, M. I. (1997). Inhomogeneous eigenmode localization, chaos, and correlations in large disordered clusters. *Phys. Rev. E*, 56(6):6494.
- Stockman, M. I. (2011). Spaser action, loss compensation, and stability in plasmonic systems with gain. *Phys. Rev. Lett.*, 106(15):156802.

- Stockman, M. I., Faleev, S., et Bergman, D. (2001). Localization versus delocalization of surface plasmons in nanosystems: Can one state have both characteristics? *Phys. Rev. Lett.*, 87(16):167401.
- Synge, E. (1928). A suggested model for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *Phil. Mag.*, 6:356–362.
- Vellekoop, I. M. et Mosk, A. P. (2007). Focusing coherent light through opaque strongly scattering media. *Opt. Lett.*, 32(16):2309–2311.
- Vielma, J. et Leung, P. T. (2007). Nonlocal optical effects on the fluorescence and decay rates for admolecules at a metallic nanoparticle. *J. Chem. Phys.*, 126(19):194704.
- von Koch, H. (1904). Sur une courbe continue sans tangente, obtenue par une construction géométrique élémentaire. *Arkiv for Matematik*, 1:681–704.
- Voss, R., Laibowitz, R., et Alessandrini, E. (1982). Fractal (scaling) clusters in thin gold films near the percolation threshold. *Phys. Rev. Lett.*, 49(19):1441–1444.
- Vries, P. D., Deraedt, H., et Lagendijk, A. (1989). Localization of waves in fractals: Spatial behavior. *Phys. Rev. Lett.*, 62(21):2515–2518.
- Weiss, S. (1999). Fluorescence spectroscopy of single biomolecules. *Science*, 283(5408):1676–1683.
- Wenger, J., Gérard, D., Dintinger, J., Mahboub, O., Bonod, N., Popov, E., Ebbesen, T., et Rigneault, H. (2008). Emission and excitation contributions to enhanced single molecule fluorescence by gold nanometric apertures. *Opt. Express*, 16(5):3008–3020.
- Wylie, J. et Sipe, J. (1984). Quantum electrodynamics near an interface. *Phys. Rev. A*, 30(3):1185–1193.
- Yaghjian, A. (1980). Electric dyadic green's functions in the source region. *Proc. IEEE*, 68:248.
- Zekri, L., Bouamrane, R., et Brouers, F. (2000). Localization and absorption of the local field in two-dimensional composite metal-dielectric films at the percolation threshold. *J. Phys.: Condens. Matter*, 12:283.
- Zuloaga, J. et Nordlander, P. (2011). On the energy shift between near-field and far-field peak intensities in localized plasmon systems. *Nano Lett.*, 11(3):1280–1283.